

PEDOT : PSS 柔性电极及其发光 电化学池的制备和性能

吴家豪^{1,2,3,4,5}, 刘国栋^{1,2,3,4,5*}, 石嘉钰^{1,2,3,4,5}, 王要李^{1,2,3,4,5}, 张蔚琳^{1,2,3,4,5}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 3. 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 4. 中国轻工业功能印刷与运输包装重点实验室, 陕西 西安 710021; 5. 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 将乙二醇 (EG) 掺杂的聚(3,4-乙烯二氧噻吩) : 聚(苯乙烯磺酸) (PEDOT : PSS) 溶液制备的 PEDOT : PSS 墨水采用凹版印刷工艺印刷在氧等离子体处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基底上, 制备了 PET-PEDOT : PSS 透明薄膜, 经甲酸后处理后得到了 PET-PEDOT : PSS 透明薄膜电极。在大气环境下, 以 PET-PEDOT : PSS 透明薄膜电极为阳极、图案化丝网印刷银电极为阴极, 采用全溶液法制备了柔性发光电化学池 (LEC)。采用视频光学接触角仪、超景深三维显微镜、SEM、四探针测试仪、XRD、紫外-可见-近红外分光光度计、柔性电子测试仪、台阶仪对 PET-PEDOT : PSS 透明薄膜电极进行了表征和测试, 考察了 EG 掺杂量 (以 PEDOT : PSS 溶液体积计, 下同) 对电极性能的影响, 对 LEC 的发光性能和特性曲线进行了测试。结果表明, 氧等离子体处理显著提高了 PET 表面的润湿性, 掺杂量为 5.0% 的 EG 有效改善了 PEDOT : PSS 墨水的成膜性和导电性, 制备的 PET-PEDOT : PSS 透明薄膜电极方阻为 $380\ \Omega/\text{cm}^2$, 550 nm 波长处的光透过率为 88.06%, 在不同机械弯曲角度 ($30^\circ\sim 120^\circ$) 下, 经过 600 s 弯曲测试后, 仍能保持良好的电学性能, 电阻变化率为 0.22%~1.58%。底部发光的柔性 LEC 的最大亮度达到 $110.4\ \text{cd}/\text{m}^2$, 并在多个弯曲角度 ($30^\circ\sim 60^\circ$) 下展现出优异的图案化发光特性。

关键词: 凹版印刷; PEDOT : PSS; PET 基底; 透明电极; 柔性 LEC; 功能材料

中图分类号: TQ150; TB383.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 10-2150-08

Preparation and properties of PEDOT : PSS flexible electrode and its luminescent electrochemical cell

WU Jiahao^{1,2,3,4,5}, LIU Guodong^{1,2,3,4,5*}, SHI Jiayu^{1,2,3,4,5},
WANG Yaoli^{1,2,3,4,5}, ZHANG Weilin^{1,2,3,4,5}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper Development, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. Key Laboratory of Functional Printing and Transport Packaging of China National Light Industry, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 5. Key Laboratory of Paper-Based Functional Materials of China National Light Industry, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Poly(3,4-vinyl dioxthiophene) : poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT : PSS) transparent films were prepared from gravure-printing ethylene glycol (EG) doped PEDOT : PSS solution (PEDOT : PSS ink) onto oxygen plasma treated polyethylene terephthalate (PET) substrate, and then treated with formic acid to obtain PET-PEDOT : PSS transparent film electrode. Flexible luminescent electrochemical cell

收稿日期: 2024-10-08; 定用日期: 2024-11-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240756

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22078186)

作者简介: 吴家豪 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: 1351277553@qq.com. 联系人: 刘国栋 (1981—), 男, 教授, E-mail: liuguodong@sust.edu.cn.

(LEC) was further assembled by using PET-PEDOT : PSS transparent film electrode as anode and patterned silver electrodes as cathode under atmospheric environment. The PET-PEDOT : PSS transparent film electrodes were characterized and analyzed by video optical contact angle instrument, ultra-depth of field three-dimensional microscope, SEM, four-probe tester, XRD, UV-Vision-near-infrared spectrophotometer, flexible electronic tester and step meter. The influence of EG doping amount (based on the PEDOT : PSS solution volume, the same below) on the electrode performance was investigated, and the luminescence performance and characteristic curve of LEC were measured. The results showed that oxygen plasma treatment significantly improved the wettability of PET surface, EG with a doping amount of 5.0% effectively improved the membrane formation and electrical conductivity of PEDOT : PSS ink, the prepared PET-PEDOT : PSS transparent film electrode exhibited a square resistance of $380 \Omega/\text{cm}^2$, with the light transmittance at 550 nm reaching 88.06%. Under different mechanical bending angles ($30^\circ \sim 120^\circ$), the transparent film electrode could still maintain good electrical properties, and the resistance change rate was 0.22%~1.58% after 600 s bending tests. The bottom-glowing flexible LEC, with a maximum luminance of 110.4 cd/m^2 , exhibited excellent patterned luminescence at multiple bending angles (30° to 60°).

Key words: gravure-printing; PEDOT : PSS; PET substrate; transparent electrodes; flexible LEC; functional materials

有机发光二极管 (OLED) 具有快速响应、高功率效率和柔性质轻等优点, 随着柔性显示技术的快速发展, 其在智能手机、电视屏幕等领域被广泛应用^[1-3]。但 OLED 结构复杂和水氧敏感特性导致其在大规模制备方面存在一定限制^[4]。发光电化学池 (LEC) 是一种结构简单、制备条件宽松的新型发光显示器件, 被公认为是 OLED 的替代产品^[5-8]。然而, 无论是 OLED, 还是 LEC, 其制备高度依赖于物理和化学真空沉积技术, 难以实现高效生产^[9]。全溶液处理技术可以通过全溶液工艺实现器件各功能层的制备, 展现出高效率、低成本的显著技术优势, 发展潜力巨大^[10]。

LEC 器件采用有机半导体与可移动离子混合夹在阴极与阳极之间, 通过内置 *p-i-n* 结实现电荷注入、传输和发射, 空穴与电子在发光中心复合释放能量产生光子^[11]。为保证光子从器件内部顺利逸出, LEC 器件至少需要一个透明电极。其中, 以阳极为透明电极的 LEC 结构被称为底部发光结构。在底部发光结构中, 阳极及基底都需要具备良好的光透过率。目前, 具有较高光透过率的氧化锡铟 (ITO) 是被广泛使用的透明阳极材料, 但其固有的脆性及低产量的沉积制备工艺使其难以应用于大面积柔性基底^[12]。为实现柔性透明电极的制备, 石墨烯、碳纳米管、导电聚合物^[13-15]等材料被广泛研究。其中, 聚(3,4-乙烯二氧噻吩):(聚苯乙烯磺酸) (PEDOT : PSS) 是一种具备良好导电性、光透过率和易于溶液化加工的导电聚合物, 且在大气环境下化学性质稳定, 是制备透明电极的理想材料^[16]。同时, PEDOT : PSS 薄膜具有无定形特征, 机械稳定性良好, 有助于其在柔性 LEC 器件中的应用。目前, PEDOT : PSS 电

极的溶液化制备工艺, 如旋涂、喷涂等^[17-19], 存在材料消耗大、无法实现连续制备等问题。而凹版印刷作为一种卷对卷的加工工艺, 不仅能提高材料的利用率、减少浪费, 还能显著提高制备效率、降低生产成本, 从而实现连续且大面积的电极制备^[20]。

为了满足 LEC 器件的底部发光需求, 基底也需要具备良好的光透过率以实现基底-电极组件的整体透明性。当前, 用于发光器件的透明基底有聚二甲硅氧烷 (PDMS)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)^[21-22]等。其中, PET 是一种透明性、机械稳定性和热稳定性优异的材料, 是薄膜电极的理想基底。但 PET 表面能较低, 导致凹版印刷成膜困难, 因此, 需要对 PET 进行表面改性和调控。基底的印刷适应性调控方法主要包括表面等离子体处理和油墨润湿性调控。其中, 等离子体处理技术通过物理和化学作用改变材料表面的化学组成和物理状态, 进而提高其表面能, 是一种不损伤基材的通用方法。氧等离子体处理通过氧化反应, 在材料表面引入羟基等极性基团^[23], 可以增强 PET 基底与墨水之间的相互作用力, 在改善印刷质量的同时, 增强电极与基底间的界面附着力。此外, 溶剂掺杂也是一种通过优化 PEDOT : PSS 溶液的润湿性, 提高其印刷成膜质量的调控方式。使用极性溶剂乙二醇 (EG) 可以调节溶液的黏度和表面张力, 进而获得可印刷的油墨和均匀的薄膜。同时, EG 性质活泼, 能够有效引导 PEDOT : PSS 分子链的构象调整, 进而显著提高 PEDOT : PSS 薄膜的导电性能。此外, 采用酸后处理工艺可实现对 PEDOT : PSS 薄膜中绝缘 PSS 基团的有效去除, 进一步提高透明电

极薄膜的导电性。用于光电显示的 LEC 器件不仅需要具备良好的电学特性的透明电极, 图案化的显示效果也十分关键。LEC 的图案化发光可以在多个功能层定制, 包括阳极层、发光层、阴极层。图案化制备方法除了掩模版蒸镀、喷墨打印、卷对卷印刷技术等方法外, 丝网印刷也是一种成熟的图案化技术, 具有高通量、低成本、无基底要求的特点, 能够实现多种材料的图案化制备。ZHOU 等^[24]使用丝网印刷制备网格化银电极, 并以此制备了 OLED, 实现图案化发光。除了网格特性的电极, 丝网印刷也可实现多种图案化电极设计, 用于直接显示多种发光图案。区别于传统的像素点发光, 采用直接印刷法制备的图案发光器件更加简单高效。

本文拟采用凹版印刷工艺, 结合甲酸后处理方式, 来制备高透过率、高导电性及多弯曲角度下电学性能稳定的 PEDOT : PSS 透明电极。通过氧等离子体预处理 PET 基底及 EG 掺杂调控 PEDOT : PSS 墨水的方法, 来提高印刷成膜质量。在大气环境下制备底部发光的全溶液化柔性 LEC 器件。以图案化丝网印刷银电极为阴极, 实现柔性 LEC 器件的图案化显示。以期为用于智能包装光电显示标签等领域的底部发光柔性 LEC 器件的全溶液制备提供参考。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

拉伸型导电银浆 (Ag), 上海欧依有机光电材料有限公司; PET, 凯威光电有限公司。

无水乙醇、异丙醇、EG、四氢呋喃 (THF)、甲苯 (PhMe)、甲酸 (HCOOH), 分析纯, 二甲基亚砜 (DMSO), 化学纯, 天津市大茂化学试剂有限公司; PEDOT : PSS (Clevios PH1000 和 Clevios AI4083), 分析纯, 德国 Heraeus 公司; 超级黄 (SY-PPV), 分析纯, 西安宝莱特光电科技有限公司; 乙氧基化三羟甲基丙烷 (TMPE)、三氟甲磺酸锂 (LiCF_3SO_3)、乙氧基化聚乙烯亚胺 (PEIE)、2-乙氧基乙醇, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

OCA20 型视频光学接触角测量仪, 德国 Dataphysics 公司; KH8700 型超景深三维数字显微镜, 日本 HIROX 公司; Verios460 型高分辨场发射扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; RTS9 型四探针测试仪, 广州四探针技术有限公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD)、Dektak XT 型台阶仪, 德国 Bruker 公司; Cary5000 型紫外-可见-近红外分光光度计, 美国 Agilent 公司; FT2000 型柔性电子测试仪, 上海幂方科技有限公司; PS3003D 型恒压电源, 深圳兆信电子仪器设备有限公司;

PR-650 型光谱扫描光度计, 美国 Photo Research 公司; X-Rite IGT G1-5 凹版印刷适性仪, 美国爱色丽公司。

1.2 方法

1.2.1 溶液的配制

将 0、0.25 mL (4 mmol)、0.50 mL (8 mmol)、0.75 mL (12 mmol)、1.00 mL (16 mmol) 的 EG 分别加入到 10 mL (2.4×10^{-3} mmol) PEDOT : PSS Clevios PH1000 溶液中; 然后, 向上述混合溶液依次加入 0.50 mL (6 mmol) 二甲基亚砜和 1.00 mL (14 mmol) 异丙醇, 以改善成膜过程中的咖啡环问题^[20]; 此后, 在常温下磁力搅拌 2 h, 再超声 30 min 以确保溶液的均匀分散; 最后, 得到 EG 掺杂量 [以 PEDOT : PSS (Clevios PH1000) 体积为基准, 下同] 分别为 0、2.5%、5.0%、7.5%、10.0% 的混合溶液, 即 PEDOT : PSS 墨水配方, 分别记为配方 A、配方 B、配方 C、配方 D、配方 E。

将 3 mL (39 mmol) 异丙醇与 3 mL PEDOT : PSS (Clevios AI4083) 混合, 在常温下磁力搅拌 0.5 h, 保证溶液均匀分散, 制备得到空穴传输层溶液。

将 5 mg 超级黄溶解在 1 mL 甲苯中, 在 60 °C 加热条件下磁力搅拌 12 h, 得到 SY-PPV 基混合溶液; 将 5 mg (3.2×10^{-2} mmol) 三氟甲磺酸锂和 5 mg 乙氧基化三羟甲基丙烷分别溶解在 1 mL 四氢呋喃中, 常温搅拌 6 h, 得到两种前驱体溶液。将上述 SY-PPV 基混合溶液与两种前驱体溶液以 1 : 0.075 : 0.0225 的质量比共混, 制备得到发光层溶液。

将 1.8 mg (2.1×10^{-2} mmol) 的乙氧基化聚乙烯亚胺溶于 1 mL (11 mmol) 2-乙氧基乙醇中, 并在 60 °C 加热条件下磁力搅拌 6 h, 制备得到 PEIE 电子传输层溶液。

1.2.2 透明电极的制备

使用去离子水、无水乙醇清洗 PET 表面并用氮气吹干, 对其以 70 W 功率进行 600 s 氧等离子处理。随后, 采用去离子水、去污剂清洗凹版印刷机, 并用热风机吹干。使用凹版印刷适性仪在 PET 基材上完成 PEDOT : PSS 墨水配方 A~配方 E 的印刷成膜, 随后将印刷后的样品置于 110 °C 烘箱中干燥 30 min, 制备得到的 PET-PEDOT : PSS 透明薄膜分别记为薄膜 A、薄膜 B、薄膜 C、薄膜 D、薄膜 E。

采用 0.5 mm 口径手持喷枪以 55.2~66.1 kPa 压力, 将甲酸喷涂于 PET-PEDOT : PSS 薄膜表面, 在常温下风干, 最终制得基于 PET 基材的 PEDOT : PSS 透明薄膜电极 (PET-PEDOT : PSS 电极), 分别记为电极 A、电极 B、电极 C、电极 D、电极 E。

PET-PEDOT : PSS 电极制备流程示意图如图 1 所示。

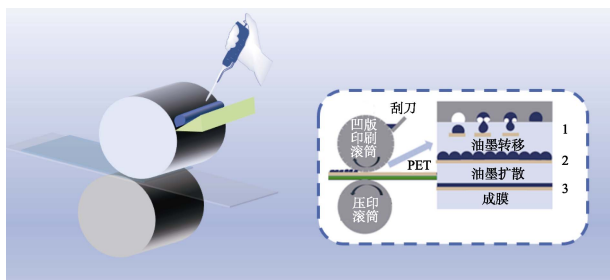


图 1 PET-PEDOT : PSS 电极的凹版印刷制备流程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of gravure-printed preparation process of PET-PEDOT : PSS electrode

1.2.3 LEC 器件的制备

使用 $0.45\ \mu\text{m}$ 过滤嘴过滤空穴传输层溶液, 并以 $4000\ \text{r/min}$ 旋涂在 PET-PEDOT : PSS 透明电极上, 旋涂时间 $40\ \text{s}$, 再将样品置于热台上 $110\ ^\circ\text{C}$ 退火 $20\ \text{min}$; 随后, 将发光层溶液以 $1000\ \text{r/min}$ 旋涂在空穴传输层上, 旋涂时间 $40\ \text{s}$, 再将样品置于热台上 $90\ ^\circ\text{C}$ 退火 $15\ \text{min}$; 然后, 将 PEIE 电子传输层溶液以 $5000\ \text{r/min}$ 旋涂在发光层上, 旋涂时间 $40\ \text{s}$, 再置于热台上 $100\ ^\circ\text{C}$ 退火 $15\ \text{min}$; 最后, 采用丝网印刷将银浆印制于电子传输层上方, 再置于 $120\ ^\circ\text{C}$ 热台上退火 $20\ \text{min}$, 完成 LEC 器件的制备。

LEC 器件制备流程示意图及结构示意图如图 2 所示。

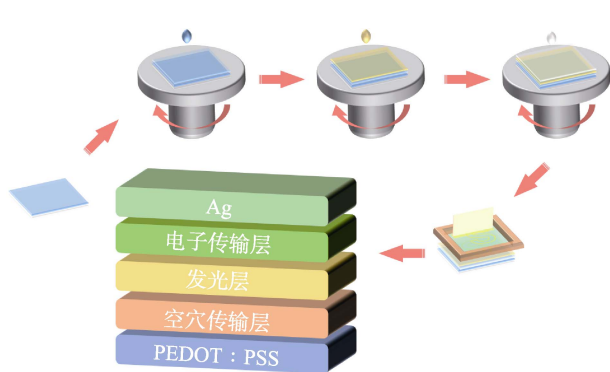


图 2 基于凹版印刷 PET-PEDOT : PSS 电极的柔性 LEC 器件制备流程图及结构示意图
Fig. 2 Schematic diagram of fabrication process and structural schematic diagram of flexible LEC device based on gravure-printed PET-PEDOT : PSS electrode

图 2 基于凹版印刷 PET-PEDOT : PSS 电极的柔性 LEC 器件制备流程图及结构示意图
Fig. 2 Schematic diagram of fabrication process and structural schematic diagram of flexible LEC device based on gravure-printed PET-PEDOT : PSS electrode

1.3 表征方法与性能测试

采用视频光学接触角测量仪测定阳极墨水在氧等离子体处理前后 PET 基底上的接触角。采用超景深三维显微镜观察 PEDOT : PSS 阳极薄膜, 评价其成膜均匀性, 并使用 Matlab 软件中快速傅里叶变换 (FFT) 技术对成膜均匀性定量分析。采用 SEM 观

察阳极薄膜表面形态。低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 $20\ \mu\text{A}$, 电子加速电压 $5.0\ \text{kV}$ 。采用四探针测试仪测试阳极薄膜方阻。采用 XRD 分析 PET 基材上 PEDOT : PSS 薄膜的晶体结构。靶材 Cu, 管电压 $40\ \text{kV}$, 管电流 $40\ \text{mA}$, K_α 射线波长 $0.1541\ \text{nm}$, 扫描速率 $10\ (^\circ)/\text{min}$, 扫描范围 $5^\circ\sim 90^\circ$ 。采用紫外-可见-近红外分光光度计测试电极光透过率。采用柔性电子测试仪测试 PEDOT : PSS 电极的弯曲循环稳定性。采用台阶仪测试阳极 PEDOT : PSS 薄膜厚度。采用恒压电源点亮 LEC 器件。采用光谱扫描光度计测定 LEC 器件的电流密度-电压-亮度 ($J-U-L$) 特性曲线。

2 结果与讨论

2.1 PET-PEDOT : PSS 电极性能分析

2.1.1 接触角分析

PET 分子链上缺乏亲水基团, 导致其表面能较低。同时, PET 分子链排列紧密, 表面分子间作用力强, 致使印刷墨水不易在其表面铺展和润湿。氧等离子体处理作为一种提升基底润湿性能的有效手段, 能够有效改善 PET 基材的印刷适应性, 进而优化 PEDOT : PSS 墨水配方在其表面的成膜效果。图 3 为配方 C 在氧等离子体处理前后 PET 基底上的接触角照片。

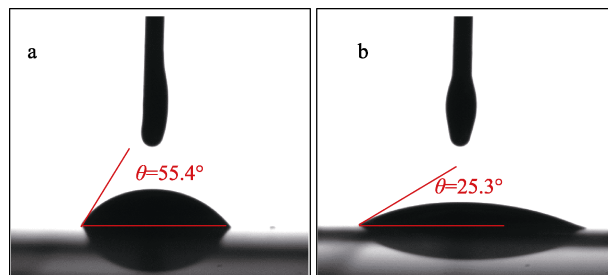


图 3 配方 C 在氧等离子体处理前 (a) 后 (b) PET 基底上的接触角
Fig. 3 Contact angle of formula C on PET substrate before (a) and after (b) oxygen plasma treatment

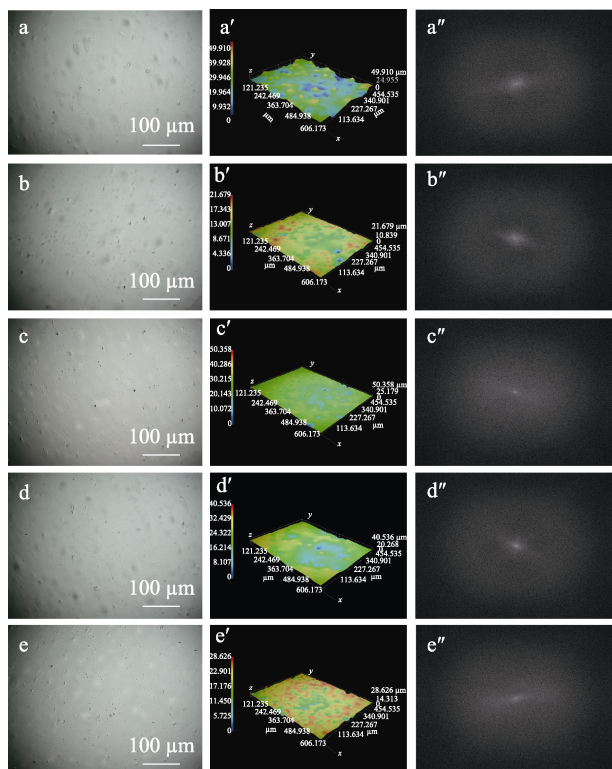
图 3 配方 C 在氧等离子体处理前 (a) 后 (b) PET 基底上的接触角
Fig. 3 Contact angle of formula C on PET substrate before (a) and after (b) oxygen plasma treatment

从图 3 可以看出, 经氧等离子体处理后, 配方 C 在 PET 基材上的接触角由 55.4° (图 3a) 降至 25.3° (图 3b), 这得益于氧等离子体处理在 PET 基材表面引入羟基等亲水基团, 显著提升了墨水的亲水性, 为其在 PET 基材上通过凹版印刷制备具有优良成膜特性的透明电极奠定了基础。

2.1.2 均匀性分析

除了改善基底的印刷适应性外, 墨水配方的调控对于确保印刷电极的均匀性同样至关重要。图 4

为 PET-PEDOT : PSS 电极的超景深 2D、3D 模型图和 FFT 图。



a、a'、a''—电极 A；b、b'、b''—电极 B；c、c'、c''—电极 C；d、d'、d''—电极 D；e、e'、e''—电极 E

图 4 PET-PEDOT : PSS 电极的超景深 2D (a~e)、3D (a'~e') 模型图和 FFT 图 (a''~e'')

Fig. 4 Ultra-deep 2D (a~e), 3D (a'~e'), and FFT images (a''~e'') of PEDOT : PSS electrodes

从图 4 薄膜的 2D 图像可以看出, 在多溶剂掺杂中, 随着 PEDOT : PSS 墨水配方中 EG 掺杂量的增加, 其表面不规则块状物较仅含二甲基亚砜和异丙醇掺杂的样品 (EG 掺杂量 0, 图 4a) 显著减少, 表明 EG 掺杂改善了 PEDOT : PSS 在 PET 上的成膜效果。3D 模型图 (图 4a'~e') 以及相应的 FFT 图 (图 4a''~e'') 也进一步证明了这一现象, 表现为 3D 模型图像的颜色变化更均匀, FFT 图中心的光圈更小。而随着 EG 掺杂量的继续提高 (掺杂量 > 5.0%), 3D 模型图像的颜色出现不均匀的变化 (图 4d'、e'), FFT 图像中心光圈扩大 (图 4d''、e''), 薄膜形态表现出厚度不均匀的现象。这是因为, EG 的掺杂调控了 PEDOT : PSS 墨水的黏度和表面张力, 提高了成膜效果。然而, 过高的 EG 掺杂量会破坏其与 PEDOT : PSS 的相容性, 同时影响溶液的流动性和铺展性, 最终导致成膜不均匀。

2.1.3 SEM 分析

图 5 为电极 C 的 SEM 图。可以看出, 电极 C 表面完整且均匀。

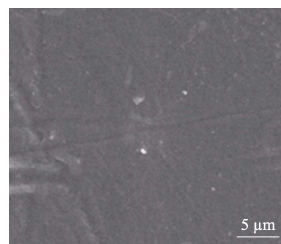


图 5 电极 C 的 SEM 图

Fig. 5 SEM image of electrode C

2.1.4 导电性能分析

PET-PEDOT : PSS 薄膜的导电性能与其表面形貌密切相关。图 6 为 PET-PEDOT : PSS 薄膜和 PET-PEDOT : PSS 电极的方阻。

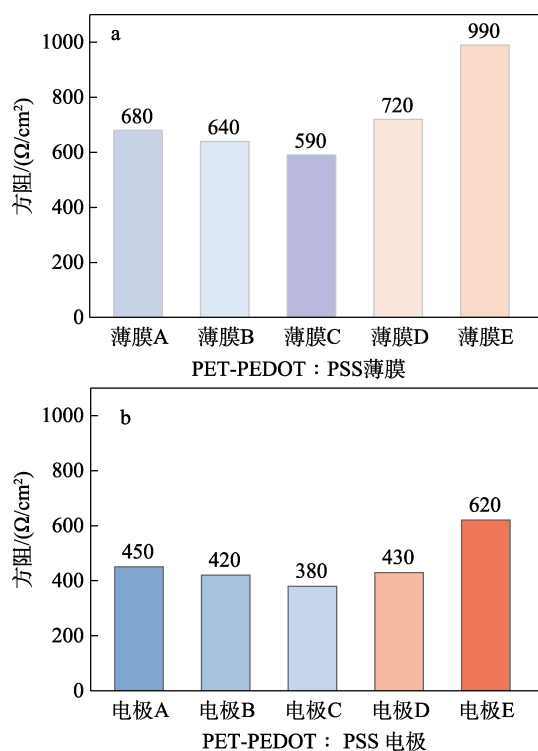


图 6 PET-PEDOT : PSS 薄膜 (a) 和 PET-PEDOT : PSS 电极 (b) 的方阻

Fig. 6 Sheet resistance of PET-PEDOT : PSS films (a) and PET-PEDOT : PSS electrodes (b)

从图 6a 可以看出, 当 PEDOT : PSS 墨水中 EG 掺杂量 < 5.0% 时, 随着 EG 掺杂量的增加, 薄膜方阻显著降低, 表现出良好的导电性能。这是因为, 掺杂的 EG 通过破坏 PEDOT : PSS 链之间的静电荷作用, 使 PEDOT 链从苯类结构转变为醌类结构, 导致原本卷曲的 PEDOT : PSS 链得以伸展, 分子结构排列更有序, 从而提升了载流子传输效率和电荷跳跃频率, 最终增强了薄膜的导电性^[25]。但当 EG 掺杂量 > 5.0% 后, 薄膜的方阻逐渐增大。这是因为, 掺杂过量的 EG 影响了其与 PEDOT : PSS 的相容性, 使

PEDOT : PSS 过于聚集, 均匀性变差, 进而引起薄膜方阻升高。

从图 6b 可以看出, 相比于甲酸处理前的 PET-PEDOT : PSS 薄膜 (图 6a), 甲酸处理后的 PET-PEDOT : PSS 电极方阻显著降低。这是因为, 甲酸处理过程中, 甲酸能够与 PEDOT : PSS 中的 PSS 基团发生反应, 导致部分 PSS 基团的去除或结构的重组, 从而减少 PEDOT 链间的阻隔, 形成了更为连续的导电网络。高质量薄膜应同时具备优异的成膜均匀性和高导电性。其中, 配方 C 制备的电极 C 的方阻为 $380 \Omega/\text{cm}^2$, 所以后续以电极 C 进行研究。

2.1.5 XRD 分析

图 7 为 PET 基底和电极 C 的 XRD 谱图。

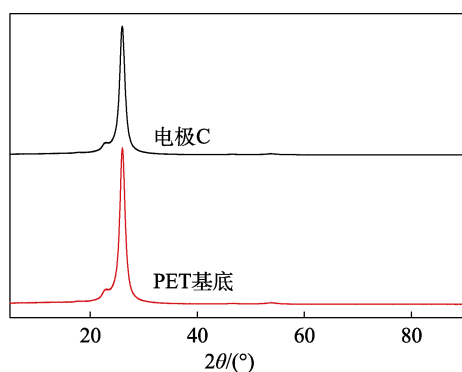


图 7 PET 基底和电极 C 的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of PET substrate and electrode C

从图 7 可以看出, 电极 C 除了与 PET 基底具有相同的显著衍射峰外, 未出现其他明显特征峰, 表明电极 C 为无定形。无定形特性可以赋予 PEDOT : PSS 薄膜优异的机械稳定性, 使其在柔性 PET 基底上经历机械变形时仍能保持电学性能的稳定。

2.1.6 机械性能分析

作为柔性 LEC 器件的电极, 为确保器件在形变和应力条件下能够保持稳定的电化学性能和物理结构, 需要具备高机械稳定性。图 8 为电极 C 在不同角度弯曲测试状态下的实物图、电阻变化率及持续 600 s 弯曲下的电阻变化率。

从图 8b 可以看出, 电极 C 在 4 种弯曲角度 (30°、60°、90°、120°) 下 (图 8a) 的电阻变化率分别为 0.22%、0.43%、0.76%、1.58%。电阻变化率随弯曲角度的增大而呈逐渐递增趋势, 但均处于较低水平, 电极表现出优异的机械稳定性。

从图 8c 可以看出, 在 600 s 不间断弯曲折叠过程中, 电极 C 在不同角度 (30°、60°、90°、120°)

下的电阻变化率分别为 0.22%、0.43%、0.76%、1.58%。结果表明, 采用凹版印刷的电极 C 具有良好的机械稳定性, 可以满足柔性 LEC 器件的电极要求。

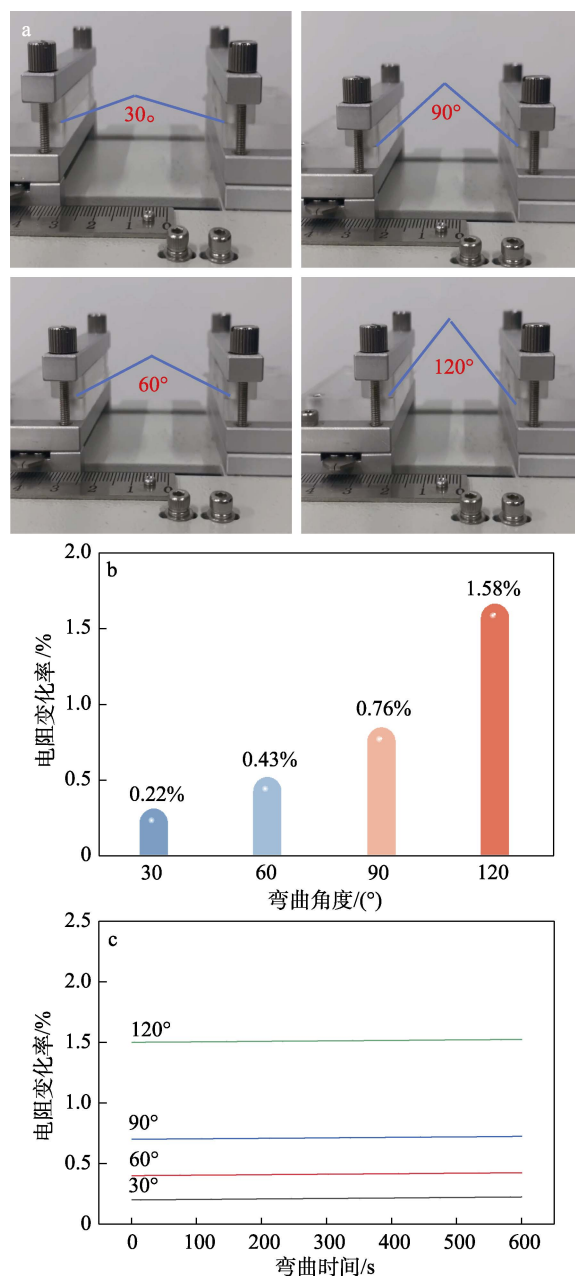


图 8 电极 C 在不同角度弯曲测试状态下的实物图 (a)、电阻变化率 (b) 和连续弯曲下的电阻变化率 (c)

Fig. 8 Photographs of electrode C under different bending test conditions (a), and their resistance change rate (b), and resistance change rate under continuous bending (c)

2.1.7 光学性能分析

电极的光透过率是衡量 LEC 器件性能的重要参数之一, 高光透过率的基底材料允许更多的光透过, 可以提高器件的发光效率。通过接触式表面轮廓仪, 测得 PET 基底上凹版印刷的 PEDOT : PSS 薄膜厚度 (80 nm) 较低, 可以减小光透过时所受

到的阻碍。图 9 为电极 C、PET 基底的光透过率和实物图。

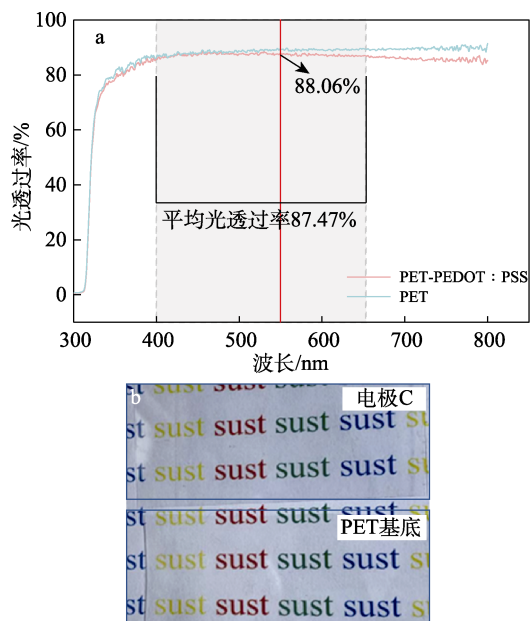


图 9 电极 C、PET 基底的光透过率 (a) 和实物图 (b)
Fig. 9 Light transmittance (a) and photograph (b) of electrode C and PET substrate

从图 9a 可以看出, 电极 C 在 550 nm 波长处的光透过率为 88.06%, 在 400~650 nm 波长范围内的平均光透过率为 87.47%, 均与 PET 基底的光透过率接近, 两者相差 $\pm 1.5\%$, 表明电极 C 具有良好的光透过性能。从图 9b 可以看出, 电极 C 和 PET 基底的光透过性能相近。

2.2 LEC 器件性能分析

图 10 为 LEC 器件发光实物图及其电流密度-电压曲线。

图 10a 直观呈现了器件的发光效果。从图 10b 可以看出, 在外加电压的作用下, LEC 器件表现出稳定的电流响应, 表明其在测试电压范围内未发生被击穿造成短路的现象。随着电压的增大, LEC 器件的电流密度呈规律性增大, 进一步证实了其呈正常工作状态。

表 1 对比了本文制备的 LEC 器件的最大亮度与已报道的柔性 LEC 器件的亮度。

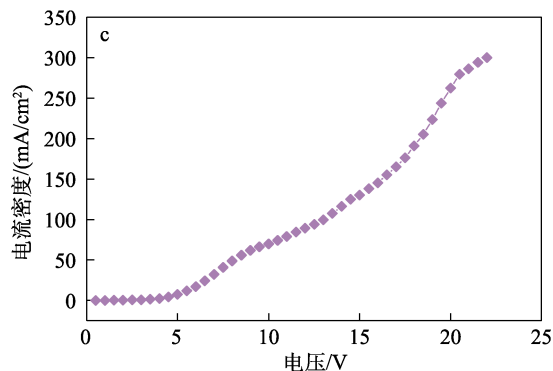


图 10 LEC 器件发光实物图 (a) 及其电流密度-电压曲线 (b)

Fig. 10 Photograph (a) and current density-voltage curve (b) of LEC device

表 1 不同柔性 LEC 器件的亮度及电压

Table 1 Brightness and voltage of different flexible LEC devices

LEC 器件	电压/V	亮度/(cd/m ²)	参考文献
DMSO-PEDOT : PSS 阳极	18.5	125	[21]
PEN-PEDOT : PSS 阳极	23	80	[22]
CNT Sheet 阳极	13	75	[26]
PET-PEDOT : PSS 阳极	21.5	110.4	本文

从表 1 可以看出, 以电极 C 制备的 LEC 器件的最大发光亮度可达 110.4 cd/m², 表明凹版印刷 PET-PEDOT : PSS 电极在 LEC 器件制备中具有优异的适用性。

图 11 为图案化 LEC 发光实物图。

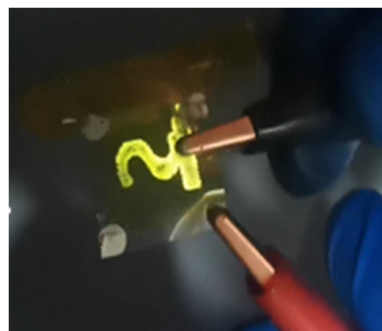


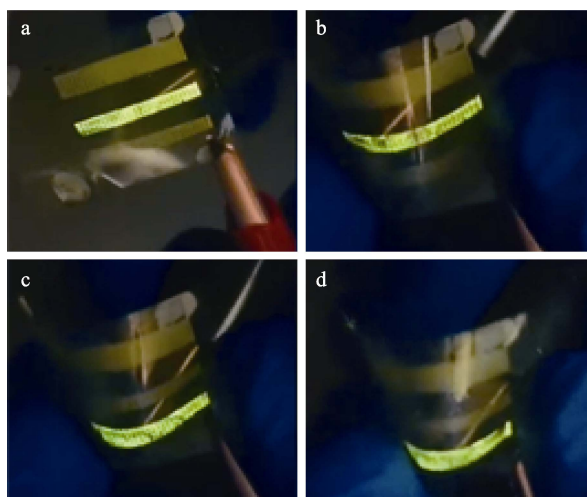
图 11 图案化 LEC 发光实物图

Fig. 11 Photograph of patterned LEC light object

从图 11 可以看出, 利用丝网印刷的图案化特性, 通过定制网版, 将字母“S”的银电极印刷于器件顶部, 接通外部电压后, 实现了图案化发光。

图 12 为柔性 LEC 器件在不同弯曲角度下发光实物图。

从图 12 可以看出, 在外加电压的条件下, 将 LEC 器件从两端向下弯曲, 器件在 30° (图 12b)、45° (图 12c)、60° (图 12d) 的弯曲角度下, 仍可保持稳定的发光性能, 表明制备的 LEC 器件具备柔性图案化发光特性。



a—0°; b—30°; c—45°; d—60°

图 12 柔性 LEC 器件在不同弯曲角度下发光实物图

Fig. 12 Photographs of flexible LEC device light emission at various bending angles

3 结论

通过氧等离子体处理 PET 表面, 并结合溶剂掺杂调控 PEDOT : PSS 墨水, 最终在 PET 基底上采用凹版印刷制备了 PEDOT : PSS 透明电极, 并利用甲酸后处理提升了电极性能。在大气环境下, 以 PET-PEDOT : PSS 透明电极作为阳极, 采用全溶液法成功制备了底部发光的柔性 LEC 器件。

(1) EG 掺杂有效改善了 PEDOT : PSS 墨水的成膜性和导电性, 经甲酸后处理得到的电极 C 的方阻为 $380 \Omega/\text{cm}^2$, 550 nm 波长处的光透过率 88.06%; 电极 C 在不同机械弯曲角度 ($30^\circ \sim 120^\circ$) 下, 经过 600 s 弯曲测试后, 仍能保持良好的电学性能, 电阻变化率为 0.22%~1.58%。

(2) 底部发光的柔性 LEC 器件的最大亮度达到 $110.4 \text{ cd}/\text{m}^2$, 并在多个弯曲角度 ($30^\circ \sim 60^\circ$) 下展现出优异的图案化发光特性。

本文实现了通过全溶液制备底部发光柔性 LEC 器件的目标, 制备的 LEC 器件有望用于智能包装光电显示标签等领域。

参考文献:

- [1] CHA S, KIM C. Transfer-printing phosphorescent OLEDs: Progress towards microdisplay applications[J]. *Organic Electronics*, 2023, 122: 106891.
- [2] ODEDARA N, BORANE N, PATEL R, *et al.* A review on the milestones of blue light-emitting materials in India[J]. *Organic Materials*, 2023, 5(1): 1-20.
- [3] LI Y, WEI Q M, WANG R J, *et al.* Electrochemical deposited pixel matrix for polymer light-emitting displays[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 79(12): 10615-10623.
- [4] BAURI J, CHOUDHARY R B, MANDAL G. Recent advances in efficient emissive materials-based OLED applications: A review[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(34): 18837-18866.
- [5] COSTA R D, ORTÍ E, BOLINK H J, *et al.* Luminescent ionic

- transition-metal complexes for light-emitting electrochemical cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(33): 8178-8211.
- [6] SU H C. Optical techniques for light-emitting electrochemical cells[J]. *ChemPlusChem*, 2018, 83(4): 197-210.
- [7] PEI Q B, YU G, ZHANG C, *et al.* Polymer light-emitting electrochemical cells[J]. *Science*, 1995, 269(5227): 1086-1088.
- [8] TANG S, SANDSTRÖM A, LUNDBERG P, *et al.* Design rules for light-emitting electrochemical cells delivering bright luminance at 27.5 percent external quantum efficiency[J]. *Nature communications*, 2017, 8(1): 1190.
- [9] HUSEYNOVA G, LEE J H, KIM Y H, *et al.* Transparent organic light-emitting diodes: Advances, prospects, and challenges[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(14): 2002040.
- [10] YANG Y, LIU W C, HUANG Q B, *et al.* Full solution-processed fabrication of conductive hybrid paper electrodes for organic optoelectronics[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(8): 3392-3400.
- [11] UCHIDA S, NISHIKITANI Y. Exciplex emission in light-emitting electrochemical cells and light outcoupling methods for more efficient LEC devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(33): 1907309.
- [12] HAN T H, KIM H, KWON S J, *et al.* Graphene-based flexible electronic devices[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2017, 118: 1-43.
- [13] POUR G B, ASHOURIFAR H, AVAL L F, *et al.* CNTs-supercapacitors: A review of electrode nanocomposites based on CNTs, graphene, metals, and polymers[J]. *Symmetry*, 2023, 15(6): 1179.
- [14] SALARI M, HABIBPOUR S, HAMIDINEJAD M, *et al.* Enhanced electrical properties of microcellular polymer nanocomposites via nanocarbon geometrical alteration: A comparison of graphene nanoribbons and their parent multiwalled carbon nanotubes[J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(4): 1392-1405.
- [15] XIANG D, WANG L, TANG Y H, *et al.* Effect of phase transitions on the electrical properties of polymer/carbon nanotube and polymer/graphene nanoplatelet composites with different conductive network structures[J]. *Polymer International*, 2018, 67(2): 227-235.
- [16] GUAN X, PAN L J, FAN Z. Flexible, transparent and highly conductive polymer film electrodes for all-solid-state transparent supercapacitor applications[J]. *Membranes*, 2021, 11(10): 788.
- [17] ASADPOORDARVISH A, SANDSTRÖM A, LARSEN C, *et al.* Light-emitting paper[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(21): 3238-3245.
- [18] ZHONG Y F, LI B, WANG Y, *et al.* Spin coated ultrathin PEDOT : PSS/SWCNT film with high electronic conductivity[J]. *Nanotechnology*, 2024, 35(29): 295703.
- [19] MA X H (马小涵), HU Y P (胡云平), YAN Y P (言驿鹏), *et al.* Synthesis and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) free-standing conductive film[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(5): 906-911.
- [20] LIU G D (刘国栋), ZHENG L (郑玲), TAO M X (陶梦欣), *et al.* Gravure printed PEDOT : PSS film on paper substrate and preparation of electrochromic device[J]. *Digital Printing (数字印刷)*, 2022, (3): 158-165.
- [21] WANG Y F (王银凤), LIU G D (刘国栋), TAO M X (陶梦欣), *et al.* The effect of electrode optimization and cationic doping regulated luminescence layer on photoelectric properties of LEC[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学学报)*, 2023, 41(6): 6-13, 27.
- [22] MONTANINO M, SICO G, PRONTERA C T, *et al.* Gravure printed PEDOT : PSS as anode for flexible ITO-free organic light emitting diodes[J]. *Express Polymer Letters*, 2017, 11(6): 518-523.
- [23] JIN S Y, MANUEL J, ZHAO X, *et al.* Surface-modified polyethylene separator via oxygen plasma treatment for lithium ion battery[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 45: 15-21.
- [24] ZHOU L, YU M J, CHEN X L, *et al.* Screen-printed poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) grids as ITO-free anodes for flexible organic light-emitting diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(11): 1705955.
- [25] LIN Y T, LEE C Y, WU C Y, *et al.* High thermoelectric performance of spray-coated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) films enabled by two-step post-treatment process[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 556: 232516.
- [26] ZHANG Z T, GUO K P, LI Y M, *et al.* A colour-tunable, weavable fibre-shaped polymer light-emitting electrochemical cell[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(4): 233-238.