

新材料技术

二元溶剂掺杂的 PEDOT/PSS 在纸上的导电性研究

刘国栋¹, 罗宁宁¹, 刘羽¹, 王志伟², 李茂盛², 周建军²

(1.陕西科技大学 a.轻工科学与工程学院 b.轻化工程国家级实验教学示范中心 c.中国轻工业纸基功能材料重点实验室 d.陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 西安 710021;
2.红河雄风印业有限责任公司, 弥勒 652300)

摘要:目的 提高纸张基底上有机材料的导电性。方法 以有机半导体材料聚3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT/PSS)为导电材料,以不同纸张(硫酸纸、胶版纸、复印纸和喷墨打印纸)做基底,利用二甲基亚砜(DMSO)、异丙醇(IPA)二元溶剂掺杂PEDOT/PSS溶液,对比分析PEDOT/PSS涂层在纸张上的导电性能,同时探讨多层单一浓度、多层降浓度、多层升浓度涂布对涂层导电性能的影响。结果 在PEDOT/PSS溶液中掺杂单一溶剂DMSO,添加DMSO体积分数为5%时,可以得到最佳的导电性能;通过二元溶剂掺杂优化PEDOT/PSS溶液在纸上的成膜,最佳体积分数为23%;同时在不同浓度配方下,喷墨打印纸的涂层导电性能最好;多层降浓度涂布可以将涂层方阻由13 kΩ/□降为0.255 kΩ/□。结论 利用二元溶剂掺杂能够在很大程度上提高了PEDOT/PSS导电涂层的导电性能;表面致密、平滑及透气性低的纸张是最佳的基底选择;多层降浓度涂布是最佳方式。

关键词: 纸张; PEDOT/PSS; 导电性; 二元溶剂

中图分类号: TB324 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)11-0105-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.11.015

Conductivity of Binary Solvent Doped PEDOT/PSS on Paper

LIU Guo-dong¹, LUO Ning-ning¹, LIU Yu¹, WANG Zhi-wei², LI Mao-sheng², ZHOU Jian-jun²

(1a.College of Bioresources Chemical and Materials Engineering b.National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education c.Key Laboratory of Paper based Functional Materials of China National Light Industry d.Shaanxi Provincial Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper Development, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2.Honghe Xiongfeng Printing Industrial Co., Ltd., Mile 652300, China)

ABSTRACT: The paper aims to improve the conductivity of the organic material on the paper substrate. With organic semiconductor material Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT/PSS) as conductive materials, different papers (glassine paper, offset paper, copy paper, and inkjet paper) were used as the substrate, PEDOT/PSS solution was doped with dimethyl sulfoxide (DMSO) and isopropanol (IPA) binary solvent. The conductivity of PEDOT/PSS coating on paper was compared and analyzed. At the same time, the effects of single concentration coating, falling concentration coating and rising concentration coating on the conductivity of the coating were discussed. When doping a single solvent DMSO in PEDOT/PSS solution, the best conductivity can be achieved by adding 5% DMSO. The PEDOT/PSS solution was optimized on the paper by doping binary solvent. The optimal volume fraction was 23%. At the same time, the coating of inkjet paper had the best conductivity under different concentration formulas. Multi-layer coating of falling

收稿日期: 2019-02-01

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划(201810708019)

作者简介: 刘国栋(1981—),男,博士,陕西科技大学副教授,主要研究方向为功能印刷及印刷防伪。

concentrations could reduce the coating resistance from 13 kΩ/□ to 0.255 kΩ/□. Doping with binary solvent can greatly improve the electrical conductivity of PEDOT/PSS conductive coating. Paper of dense surface, good smoothness and low permeability is the best choice of substrate. The best way is a multilayer falling concentration coating.

KEY WORDS: paper; PEDOT/PSS; conductivity; binary mixed solvents

自导电聚合物聚乙炔在20世纪70年代末首次被发现以来,多种导电聚合物材料被合成和研究。聚噻吩及其衍生物,因其溶解性、可加工性和稳定性优良,在电子应用、印刷器件及智能包装中得到了广泛的探索^[1]。聚二氧乙炔噻吩(PEDOT)是一种新型的导电高分子,经聚(对苯乙炔磺酸)根离子(PSS)的掺杂,可以均匀地分散在水溶液中,形成一种稳定的PEDOT/PSS溶液。PEDOT/PSS因其良好的水溶性、成膜性、导电性及功能性(可以作为空穴注入层、空穴传输层或电极)在有机发光(OLED),在太阳能电池等领域^[2-3]广泛应用。

与PEDOT膜相比,PEDOT/PSS膜的电导率降低了4个数量级^[4],使其应用受到了极大限制,因此,提高PEDOT/PSS薄膜的电导率在有机电子领域引起了广泛关注。一些研究表明,有机溶剂的掺杂可以提升PEDOT/PSS的导电性能^[5]。Chung等^[6]在PEDOT/PSS溶液中掺杂乙二醇(EG),使PEDOT的分子链从卷曲的构象向伸展的构象转变,PEDOT分子链内的电导率升高,从而提高了PEDOT/PSS膜的电导率。在PEDOT/PSS溶液中加入丙三醇(GL)^[7],可以减少PEDOT和PSS之间的静电相互作用,加剧PEDOT和PSS的分离,提高PEDOT/PSS溶液的导电性。Lim等^[8]在印刷制备薄膜晶体管电极时,在PEDOT/PSS溶液中加入二甲基亚砜(DMSO),使导电部分的PEDOT链远离了绝缘的PSS链,改变了导电通道^[9],极大程度提高了PEDOT/PSS溶液的导电性,增强了薄膜晶体管的电气性能。在这些有机溶剂中,用DMSO掺杂PEDOT/PSS提高溶液的导电性已经得到了广泛关注。同时,诸多研究指出DMSO掺杂PEDOT/PSS是替代脆性且昂贵的无机锡氧化物(ITO)的备选方案之一^[10-11]。当PEDOT/PSS溶液中掺杂单一溶剂时会出现一些成膜均匀性的问题。为了使PEDOT/PSS溶液有效成膜,Kopola等^[12]在ITO玻璃上印刷OLED的PEDOT/PSS空穴注入层时,采用低沸点溶剂(IPA)和高沸点溶剂(NMP)的二元溶剂来优化PEDOT/PSS溶液的成膜效果,得到了很好的成膜状态。

目前,PEDOT/PSS溶液采用印刷或者涂布的方式,在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乙烯萘(PEN)、聚醚砜树脂(PES)等基底上成膜,作为器件的电极或功能层。这些基底表面光滑且封闭,有利于导电聚合物的均匀沉积。然而,这些石油基材料在成本上并不廉价,同时存在难降解、不环保等问题,据报道,自然界要降解这些基材大约需要450年的时

间。相对于难降解的塑料基材,具备天然生物可降解能力的纤维纸张,具有快速高效的生物降解特征,约2周可以完成生物降解,同时其成本约是塑料类薄膜价格的1/20,因此文中拟以纸张为基材,研究讨论聚合物PEDOT/PSS溶液经溶剂掺杂后在纸面上的导电性,为纸基型印刷电子及智能包装器件电极或功能层的制备提供有效方法。

1 PEDOT/PSS溶液在纸上的涂布成膜

1.1 实验材料和仪器

导电聚合物材料为聚3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙炔磺酸盐(PEDOT/PSS, 483095-250G, SIGMA-ALDRICH, 美国,质量分数为1.3%)。溶剂为二甲基亚砜(DMSO,沸点为189℃)、异丙醇(IPA,沸点:82.45℃),生产厂家均为天津市大茂化学试剂厂,均为分析纯。基底材料主要有硫酸纸(爱卡乐公司,120 g/m²)、胶版纸(金泓达公司,50 g/m²)、复印纸(玖龙纸业公司,80 g/m²)、喷墨打印纸(丽祥打印公司,230 g/m²)。

仪器主要有超声波清洗器(JP-020S),深圳市洁盟清洗设备有限公司;涂布试验机(EC-200),上海化学仪器公司;四探针测量仪(RTS-9),广州四探针科技有限公司;平滑度仪(DCP-PHY10K),四川长江造纸仪器有限责任公司;透气度仪(S.P.S),四川省长江造纸仪器厂;接触角测量仪(DAT110, Union Park Capital),瑞典。

1.2 实验方法与性能测试

在纸上涂布PEDOT/PSS溶液,其过程见图1。

1.2.1 DMSO对PEDOT/PSS溶液的掺杂

通过不同比例(体积分数为0,3%,5%,7%,9%)的DMSO对PEDOT/PSS溶液进行掺杂,具体配方见表1。

1.2.2 纸张选择及表面性能测量

选用4种不同的纸张(硫酸纸、胶版纸、复印纸及喷墨打印纸)作为导电聚合物PEDOT/PSS的基材,用平滑度仪、透气度仪和接触角测量仪分别测量纸张的平滑度、透气性、表面能等性能,见表2。

1.2.3 PEDOT/PSS导电溶液的涂布

将上述纸张裁成50 mm×100 mm的纸条后,在室温下使用5号线棒将不同的PEDOT/PSS导电溶液配

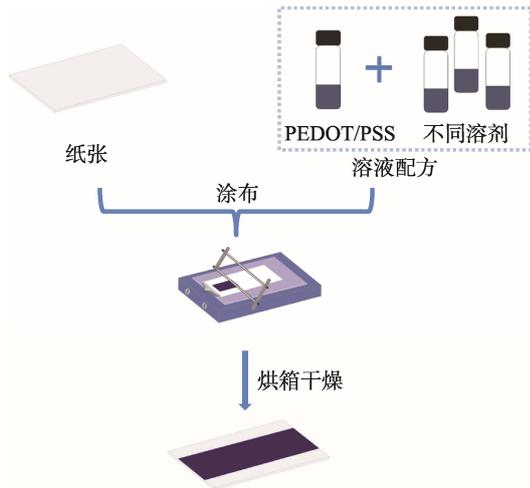


图 1 纸上导电薄膜的制备

Fig.1 Preparation of conductive film on paper

表 1 DMSO 对 PEDOT/PSS 溶液掺杂的配方

Tab.1 Formulation of DMSO to PEDOT/PSS solution doping

编号	溶液配比 (体积分数)
A ₀	PEDOT/PSS+DMSO (0)
A ₁	PEDOT/PSS+DMSO (3%)
A ₂	PEDOT/PSS+DMSO (5%)
A ₃	PEDOT/PSS+DMSO (7%)
A ₄	PEDOT/PSS+DMSO (9%)

表 2 纸张性能

Tab.2 Property of paper

纸张	平滑度/s	透气度/ ($\mu\text{m}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	表面能/ ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
复印纸	16	16.85	60
胶版纸	53	10.58	56
玻璃纸	80	1.52	45
喷墨打印纸	107	0.12	30

方涂布在纸上 (湿膜厚度为 50 μm , 涂布速度为 2 cm/s), 然后在 90 °C 的烘箱中干燥 60 min。

1.2.4 二元溶剂对 PEDOT/PSS 溶液的掺杂

在 DMSO 对 PEDOT/PSS 溶液掺杂的基础上, 再通过 IPA 溶剂对溶液进行进一步掺杂。二元溶剂对 PEDOT/PSS 溶液进行掺杂, 具体配方见表 3。

表 3 二元溶剂对 PEDOT/PSS 溶液掺杂的配方

Tab.3 Formulation of binary solvent to PEDOT/PSS solution doping

编号	溶液配比 (体积分数)
C ₀	PEDOT/PSS+DMSO(5%)+IPA(0)
C ₁	PEDOT/PSS+DMSO(5%)+IPA(15%)
C ₂	PEDOT/PSS+DMSO(5%)+IPA(23%)
C ₃	PEDOT/PSS+DMSO(5%)+IPA(33%)
C ₄	PEDOT/PSS+DMSO(5%)+IPA(44%)

1.2.5 PEDOT/PSS 溶液的多层涂布

多层涂布可以有效提升涂层的导电性, 因此, 选用单一浓度多层涂布和变浓度多层涂布 2 种涂布方法对优化后的导电溶液配方进行涂布。对比 2 种涂布方法对涂层导电性能的影响, 得出最优的导电参数 (对于多层涂布, 每层在 90 °C 的烘箱中干燥 30 min, 然后涂布下一层以重叠在其上, 并最终在 90 °C 的烘箱中干燥 60 min)。

1.2.6 PEDOT/PSS 薄膜的导电性能测量

通过 RTS-9 四点探针仪测量系统进行方阻测量来评估 PEDOT/PSS 在纸张表面的导电性能, 方阻越低, 导电性能越好。

2 分析与讨论

2.1 DMSO 对 PEDOT/PSS 溶液掺杂在纸上的导电性能影响

在不同纸张上 PEDOT/PSS 溶液掺杂 DMSO 的导电性能见图 2。由图 2 可知, 同种纸张, DMSO 溶剂的加入使导电涂层的方阻降低, 导电性提高, 且随着 DMSO 体积分数的增加, 涂层的方阻先下降后上升, 当 DMSO 体积分数为 5% (A₂ 配方) 时, 涂层的方阻最低, 导电性最好, 这与 DMSO 掺杂 PEDOT/PSS 溶液在 ITO 基材上涂布的结论一致^[13]。同种浓度的配方, 导电涂层的方阻从大到小依次是复印纸、胶版纸、硫酸纸、喷墨打印纸, 其中喷墨打印纸的方阻最低, 导电性最好。综上所述, 当 DMSO 溶剂体积分数为 5% 时, 喷墨打印纸上导电涂层的方阻最低, 为 18 k Ω /□, 导电性能最好。

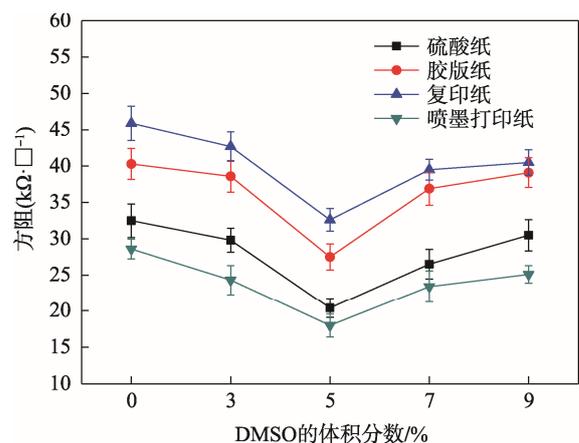


图 2 不同纸张上 PEDOT/PSS 溶液掺杂 DMSO 的导电性能
Fig.2 Conductive properties of PEDOT/PSS solution doped with DMSO on different papers

2.2 纸张表面性能与 DMSO 掺杂 PEDOT/PSS 溶液的导电性能

纸张的表面性能与传统的塑料基材或者玻璃基

材有着很大的区别,对比分析纸张表面相关参数与导电性能的关系,对进一步提高 PEDOT/PSS 涂层的导电性能有重要意义。不同纸张表面平滑度、表面能及透气度与 PEDOT/PSS 涂层的导电性关系见图 3—5。

由图 3 可知,纸张平滑度由低到高依次是复印纸、胶版纸、硫酸纸、喷墨打印纸;对于同种纸张,用 DMSO 体积分数为 5% 的配方 (A₂ 配方) 涂布得到的涂层方阻最低,导电性最好;对于同种配方,导电涂层的方阻随纸张基底平滑度的增加而降低,也就是涂层的导电性随平滑度的增加而增加,因此,平滑度最高的喷墨打印纸上涂层具有最好的导电性。分析原因,对于纸张基材,表面不规则性会扰乱沿导电聚合物链的电荷传输,所以表面光滑的纸(例如喷墨打印纸和硫酸纸)上导电涂层的方阻低于表面粗糙的纸(例如复印纸和胶版纸),即表面光滑的纸面导电涂层的导电性高于表面粗糙的纸。

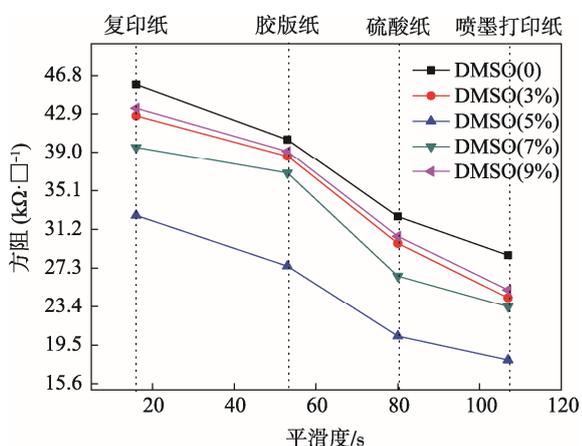


图3 不同纸张表面平滑度与 PEDOT/PSS 涂层方阻的关系
Fig.3 Relationship between surface smoothness of different papers and sheet resistance of PEDOT/PSS coating

由图 4 可知,纸张表面能从低到高依次是喷墨打印纸、硫酸纸、胶版纸、复印纸;对于同种纸张,用 DMSO 体积分数为 5% 的配方 (A₂ 配方) 涂布得到的导电涂层方阻最低,导电性最好;对于同种配方,导电涂层方阻随纸张基底表面能的增加而增加,即涂层的导电性随表面能的增加而降低,因此,表面能最低的喷墨打印纸上涂层导电性最好。分析原因,一般而言,基底的表面能越大,润湿性越好,所得涂层越均匀,导电性越好。然而,文中使用胶版纸和复印纸的高表面能是由于高比表面积引起的,纸张表面粗糙,导电溶液成膜不均匀,所以薄膜的方阻大,导电性不好。喷墨打印纸虽然表面能相对较低,但仍然可以满足 PEDOT/PSS 溶液的成膜要求,同时表面光滑、致密,导电涂层的方阻小,因此导电性好。

由图 5 可知,纸张透气度由低到高依次是喷墨打印纸、硫酸纸、胶版纸、复印纸;对于同种纸张,用 DMSO 体积分数为 5% 的配方 (A₂ 配方) 涂布得到的导电涂层的方阻最低,导电性最好;对于同种配方,

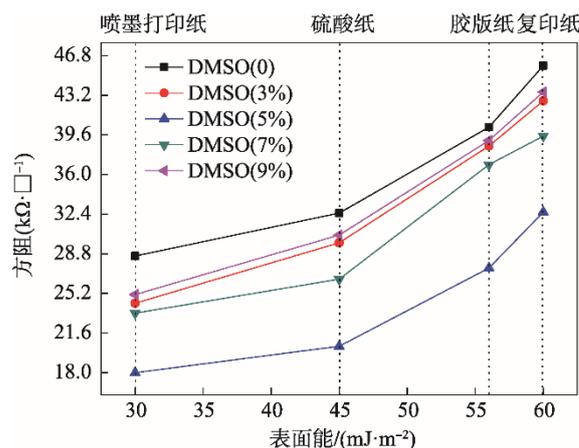


图4 不同纸张表面能与 PEDOT/PSS 涂层方阻的关系
Fig.4 Relationship between surface energy of different papers and sheet resistance of PEDOT/PSS coating

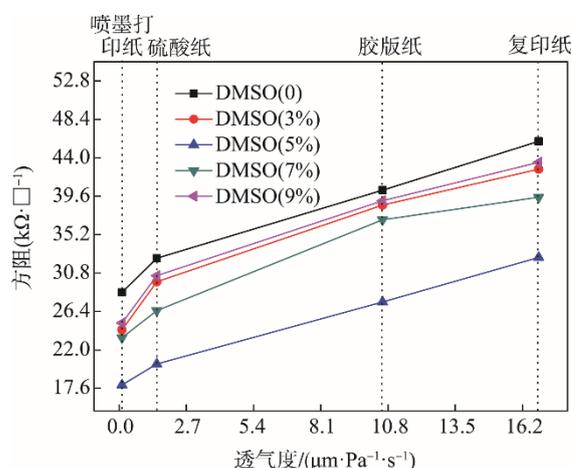


图5 不同纸张透气度与 PEDOT/PSS 涂层方阻的关系
Fig.5 Relationship between different paper permeability and sheet resistance of PEDOT/PSS coating

导电涂层的方阻随纸张透气度的增加而增加,即涂层的导电性随透气度的增加而降低,因此,透气度最小的喷墨打印纸上涂层具有最好的导电性。分析原因,透气度越小的纸张,溶液不容易渗透进入纸张内部,使溶液在纸张表面成膜均匀,因而导电性越高。

由上述分析可得,当 DMSO 掺杂体积分数为 5% 时,均获得最优的导电性能,进一步验证了掺杂的最佳浓度;在相同浓度、不同纸张上涂布导电涂层时,透气性小、表面光滑、表面能低的喷墨打印纸表现出最优的导电性能。

2.3 聚合物 PEDOT/PSS 溶液配方的优化

由上述所得,表面致密、光滑的喷墨打印纸上导电涂层的方阻最低,导电性能最好。从喷墨打印纸上涂布不同配方(配方 A₁, A₂, A₃, A₄)的效果来看(见图 6)。出现了溶质向一起聚集的现象,这是因为使用单一高沸点、低表面张力溶剂(DMSO)时,溶质容易内聚。与著名的马兰戈尼效应^[14]相一致,主

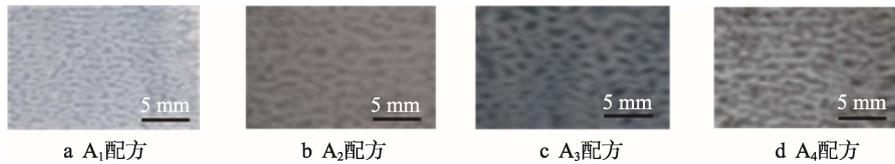


图 6 DMSO 掺杂的 PEDOT/PSS 溶液配方在喷墨打印纸上的成膜
Fig.6 Film formation of DMSO-doped PEDOT/PSS solution on inkjet printing paper

要是由于表面张力大的液体 (PEDOT/PSS 溶液) 对其周围表面张力小的液体有较强 (DMSO 溶剂) 的拉力, 进而产生表面张力梯度, 使液体从表面张力低向张力高的方向流动。

掺杂 DMSO 的 PEDOT/PSS 溶液配方在纸上涂布时, 会出现上面所述的溶质团聚现象, 成膜不均匀。采用二元溶剂混合系统可以有效地改善 PEDOT/PSS 溶液的成膜性能^[15]。Chung 等^[6]在 PET 上凹版印刷制备柔性有机发光器件的空穴注入层 PEDOT/PSS 时, 发现使用高沸点溶剂会使成膜时的马兰戈尼效应加剧, 同时强调了运用低沸点溶剂对成膜的优化效果。文中的 DMSO 是高沸点溶剂, 无疑存在着溶质团聚的马兰戈尼效应, 所以可以在掺杂配方中再加入低沸点溶剂 IPA 来调节高沸点溶剂带来的成膜问题, 形成二元溶剂的掺杂。

以掺杂 DMSO 的 PEDOT/PSS 溶液配方中导电性最好的 A₂ 配方 (DMSO 的体积分数为 5%) 为基础, 进一步掺杂不同浓度的低沸点溶剂 IPA 来优化导电溶液配方, 二元溶剂掺杂后的 PEDOT/PSS 溶液配方见表 3。

二元溶剂掺杂的 PEDOT/PSS 溶液在不同纸张上的导电性能见图 7。由图 7 可知, 对于同种纸张, 随着 IPA 体积分数的增加, 其涂层的方阻都是先下降后上升, 当 IPA 体积分数为 23% 时, 涂层的方阻最低, 导电性最好; 对于不同纸张, 导电涂层的方阻从大到小依次是复印纸、胶版纸、硫酸纸、喷墨打印纸, 其中喷墨打印纸的方阻最低, 导电性最好。综上所述,

当掺杂 IPA 溶剂体积分数为 23% 时, 喷墨打印纸上导电涂层的方阻最低, 为 12.5 kΩ/□, 导电性能最好。主要是由于 IPA 是一种低沸点溶剂, 有效改善了导电涂层的成膜性能, 涂层的导电性提高, 其成膜效果在表面性能最佳的喷墨纸上得到了更好的体现, 成膜效果见图 8。相对于单一高沸点溶剂 (DMSO) 配方的成膜来说, 二元溶剂掺杂的 PEDOT/PSS 溶液成膜效果得到了进一步改善。此外, IPA 的加入使 PEDOT/PSS 中 PEDOT 聚合物链的构型发生变化, 由卷曲型变为线型或膨胀的卷曲结构^[16], 从而使得导电性也得以提高。

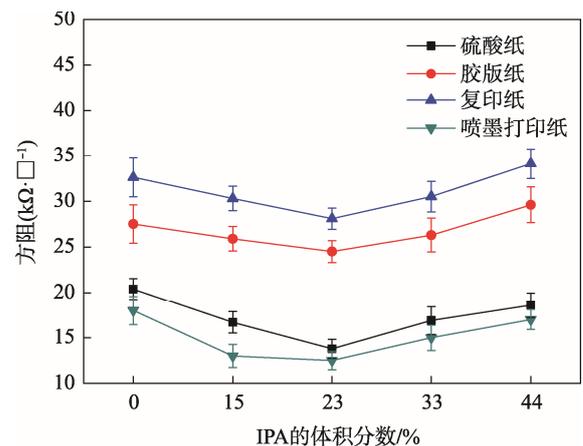


图 7 二元溶剂掺杂的 PEDOT/PSS 溶液在不同纸张上的导电性能
Fig.7 Conductivity of binary solvent doped PEDOT/PSS solution on different papers

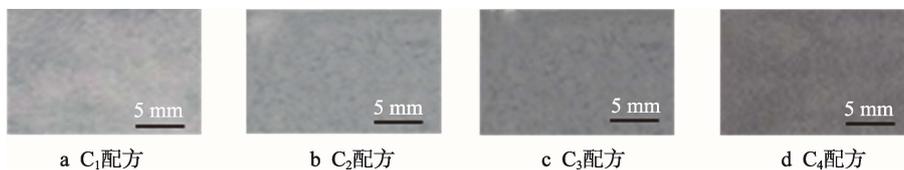


图 8 二元掺杂的 PEDOT/PSS 溶液配方在喷墨打印纸上的成膜
Fig.8 Film formation of binary doped PEDOT/PSS solution on inkjet paper

综上所述, 在二元溶剂掺杂体系下, 用配方 C₂ (掺杂 DMSO 的体积分数为 5%、IPA 的体积分数为 23%) 涂布时, 在表面平滑、透气性低和表面能小的喷墨打印纸上成膜时涂层的导电性最好。

2.4 聚合物 PEDOT/PSS 溶液的多层涂布

适当的增加涂层厚度也可以有效提升导电性。选用优化后的 C 系配方作为涂层溶液, 以喷墨打印纸作

为基底, 使用单一浓度多层涂布和变浓度多层涂布 2 种涂布方法来提高涂层的导电性。

2.4.1 单一浓度多层涂布

采用优化后的 C 系配方中导电性最好的 C₂ 配方在喷墨打印纸上进行单一浓度 4 层涂布。导电聚合物膜在上一层干燥后直接叠加, 依次涂布共 4 层。不同层数的涂层方阻见图 9。由图 9 可知, 随着层数的增

加, 聚合物涂层的方阻逐渐降低, 最终降为 $5.6 \text{ k}\Omega/\square$, 这是由于多次的累计涂布增加了涂层界面面积, 进而提升了导电性能。

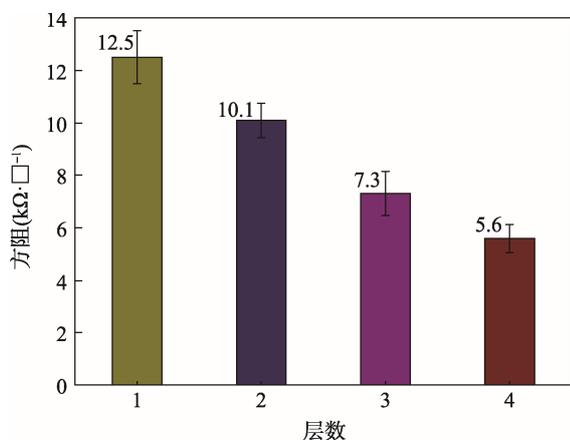


图9 喷墨打印纸上不同层数的薄膜方阻

Fig.9 Thin film sheet resistance of different layers on inkjet printing paper

2.4.2 变浓度多层涂布

采用 C_1, C_2, C_3, C_4 等 4 种配方溶液对喷墨打印纸进行 PEDOT/PSS 溶液的降浓度 4 层涂布和升浓度 4 层涂布, 导电聚合物涂层在上一层干燥后直接叠加, 依次涂布共 4 层。涂布层数与导电涂层对应的方阻见图 10, 由图 10 可知, 随着涂布层数的增加, 涂层方阻降低, 导电性变好; PEDOT/PSS 溶液的降浓度 4 层涂布时, 方阻从 $13 \text{ k}\Omega/\square$ 降为 $0.255 \text{ k}\Omega/\square$, 降低了 2 个数量级。主要原因是 IPA 量逐渐增加, PEDOT/PSS 溶液浓度逐渐降低, 更稀 PEDOT/PSS 的溶液填平了前一涂层形成的粗糙表面, 进一步改善了涂层的平整性, 最终降低了涂层的粗糙度, 提升了导电性能; PEDOT/PSS 溶液进行升浓度 4 层涂布时, 方阻从 $17 \text{ k}\Omega/\square$ 降为 $0.382 \text{ k}\Omega/\square$ 。与降浓度 4 层涂布对比, 虽然也降低了 2 个数量级, 但是涂层的方阻高于降浓度涂布, 也就是升浓度涂布的涂层导电性低

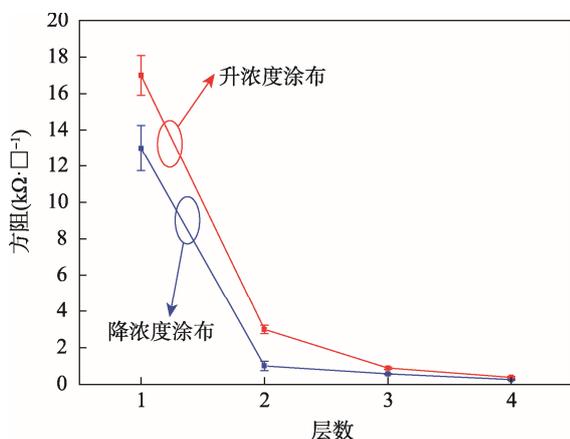


图10 涂布层数与导电涂层对应的方阻

Fig.10 Number of coating layers and sheet resistance corresponding to the conductive coating

于降浓度涂布, 主要是升浓度 (PEDOT/PSS) 的多层涂布虽然也能逐渐地填平前层的粗糙度, 在一定程度上降低方阻, 但升浓度 (PEDOT/PSS) 多层涂布也会形成新的粗糙度, 因此涂层的导电性能没有降浓度涂布好。

3 结语

纸基有机电子为超低成本柔性电子器件设备的实现提供了可行的途径。文中通过二元溶剂掺杂 PEDOT/PSS 溶液, 对纸张涂层的导电性能进行了研究。对比分析了不同配方、多层涂布对涂层导电性能的影响, 主要结论如下所述。

- 1) 针对 4 种不同的纸张, 平滑度高、表面致密 (透气性差) 纸张的 PEDOT/PSS 涂层导电性能较好。
- 2) 利用单一溶剂 DMSO 调控 PEDOT/PSS 溶液的导电性。当添加的 DMSO 体积分数为 5% 时, 纸张上涂层虽具有较好的导电性能, 但成膜时存在马兰戈尼效应的溶质团聚现象。
- 3) 掺杂二元溶剂 DMSO 和 IPA (C 系配方) 来优化 PEDOT/PSS 溶液在纸上的成膜, 发现低沸点溶剂 IPA 可以抑制高沸点溶剂 DMSO 带来的马兰戈尼效应, 使导电溶液在纸上成膜均匀, 进而提高了导电性, 最佳 IPA 的体积分数为 23%。
- 4) 与单层涂布的涂层导电性相比, 经单一浓度多层涂布和变浓度多层涂布 2 种方法得到的涂层导电性虽都有所提高, 但以 PEDOT/PSS+DMSO (5%) + IPA (X) (体积分数) 的溶液配方进行降浓度 4 层涂布时, 涂层的导电性能最好。

参考文献:

- [1] MORTIMER R J. Electrochromic Materials[J]. Annual Review of Materials Research, 2011, 41: 241—268.
- [2] 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.
- [3] KIM S S, CHO S P, NA S I. Two-step Brush-painted PEDOT: PSS Electrodes for ITO-free Organic Solar Cells[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2018, 62(1): 40—45.
- [4] WANG L J, ZHANG W, QIN H T, et al. Influence of Solution-processed Conditions on Polymer Bulk Heterojunction Solar Cell Performance[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2013, 288(4): 521—526.
- [5] KO C J, LIN Y K, CHEN F C, et al. Modified Buffer Layers for Polymer Photovoltaic Devices[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(6): 1617.
- [6] CHUNG D Y, HUANG J, BRADLEY D D C, et al. High Performance, Flexible Polymer Light-emitting

- Diodes (PLEDs) with Gravure Contact Printed Hole Injection and Light Emitting Layers[J]. *Organic Electronics*, 2010, 11(6): 1088—1095.
- [7] YAMAGUCHI H, AIZAWA K, CHONAN Y, et al. Highly Flexible and Conductive Glycerol-doped PEDOT: PSS Films Prepared under an Electric Field[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2018.
- [8] LIM J, CHO J, PARK Y, et al. Solvent Effect of Inkjet Printed Source/Drain Electrodes on Electrical Properties of Polymer Thin-film Transistors[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(8): 0821102.
- [9] 邹辉. 导电聚合物-聚(3,4-二氧乙基噻吩)(PEDOT)在 OLED 器件中的应用[D]. 北京: 北京交通大学, 2010.
ZOU Hui. Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in Organic Light-emitting Diode[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2010.
- [10] ANGMO D, GEVORGYAN S A, LARSEN-OLSEN T T, et al. Scalability and Stability of Very Thin, Roll-to-roll Processed, Large Area, Indium-tin-oxide Free Polymer Solar Cell Modules[J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(3): 984—994.
- [11] LARSEN-OLSEN T T, MACHUI F, LECHENE B, et al. Round-robin Studies as a Method for Testing and Validating High-efficiency ITO-free Polymer Solar Cells Based on Roll-to-roll-coated Highly Conductive and Transparent Flexible Substrates[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(9): 1091—1094.
- [12] KOPOLA P, TUPMIKOSKI M, SUHOEN R, et al. Gravure Printed Organic Light Emitting Diodes for Lighting Applications[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(19): 5757—5762.
- [13] ZHOU L, YU M, CHEN X, 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: 1705955.
- [14] HERNANDEZ-SOSA G, BOMEMANN N, RINGLE I, et al. Rheological and Drying Considerations for Uniformly Gravure-printed Layers: Towards Large-area Flexible Organic Light-emitting Diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(25): 3164—3171.
- [15] 杨雷. 喷墨印刷制备有机发光二极管及其图案化研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2016.
YANG Lei. Study of Patterned Organic Light-emitting Diodes Fabricated by Inkjet Printing[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2016.
- [16] YANG C H, TANG A W, TENG F, et al. Preparation of Highly Conductive Polymer PEDOT: PSS by Post-treatment[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(3): 323—329.