



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111446366 B

(45) 授权公告日 2021.09.24

(21) 申请号 201910045199.2

H01L 51/48 (2006.01)

(22) 申请日 2019.01.17

H01L 51/52 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01L 51/56 (2006.01)

申请公布号 CN 111446366 A

H01B 5/14 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.07.24

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国科学院金属研究所

CN 107610802 A, 2018.01.19

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路  
72号

CN 107123468 A, 2017.09.01

US 2016222227 A1, 2016.08.04

(72) 发明人 杜金红 佟博 任文才 张鼎冬  
张伟民 成会明

WO 2014146534 A1, 2014.09.25

CN 103594633 A, 2014.02.19

(74) 专利代理机构 沈阳优普达知识产权代理事  
务所(特殊普通合伙) 21234  
代理人 张志伟

审查员 梁静静

(51) Int. Cl.

H01L 51/42 (2006.01)

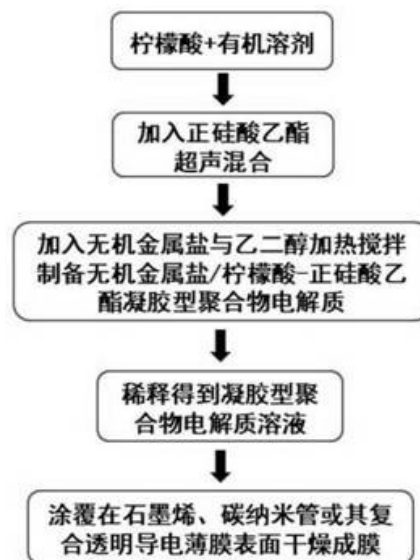
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

## (54) 发明名称

凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管  
或其复合透明导电膜的方法与应用

## (57) 摘要

本发明涉及高性能石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的改性与应用领域,具体为一种凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法与应用。首先通过共聚-稀释的方法,制备无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质溶液;然后利用旋涂等方法将其涂覆在石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜表面,干燥成膜,实现凝胶型聚合物电解质对石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的修饰与改性。该方法工艺简单、易操作,凝胶型聚合物电解质修饰后的石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜导电性和表面浸润性明显改善且功函数可调,在有机发光二极管、有机太阳能电池和钙钛矿太阳能电池等光电器件领域具有实际应用价值。



1. 一种凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法,其特征在于,通过“共聚-稀释”的方法制备无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质溶液,并将其涂覆在石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜表面干燥成膜,以改善透明导电膜的表面特性;

“共聚-稀释”法制备无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质溶液的具体过程为:将无水柠檬酸溶解在有机溶剂后,与正硅酸乙酯超声混合,形成柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物基体;再加入不同的无机金属盐与乙二醇,加热搅拌得到凝胶型聚合物电解质,最后对其进行稀释以调节浓度;

溶解柠檬酸所用有机溶剂为无水乙醇、甲醇、异丙醇或乙腈中的一种,柠檬酸溶液的浓度为 $0.4\text{mol/L}$ ~ $6\text{mol/L}$ ;所混合正硅酸乙酯与柠檬酸的摩尔比为 $1:2\sim 2:1$ 。

2. 按照权利要求1所述的凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法,其特征在于,无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质中所用的金属盐为氯化锂、高氯酸锂、六氟磷酸锂、碳酸锂、碳酸铯、碳酸镁、氯化铜或氯化金;金属盐中的金属离子与柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物基体的摩尔比为 $1:4\sim 5:1$ ,金属盐中的金属离子与乙二醇的摩尔比为 $1:4\sim 5:2$ ;加热搅拌温度为 $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ ,时间为 $1\sim 4\text{h}$ 。

3. 按照权利要求1所述的凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法,其特征在于,稀释无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质所用溶剂为无水乙醇、甲醇、异丙醇或乙腈中的一种,所得无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质溶液的浓度为 $2\sim 20\text{wt}\%$ 。

4. 按照权利要求1所述的凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法,其特征在于,所用石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的导电层厚度为 $1\sim 50\text{nm}$ 。

5. 按照权利要求1所述的凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法,其特征在于,在石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜上涂覆凝胶型聚合物电解质的方法为旋涂、喷涂、刮涂、辊涂或浸渍提拉,干燥成膜的温度为 $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ ,时间为 $30\sim 120\text{min}$ ,膜厚为 $5\sim 30\text{ nm}$ 。

6. 按照权利要求1所述的凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法,其特征在于,凝胶型聚合物电解质修饰的石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的性能指标如下:表面电阻为 $30\sim 400\ \Omega/\square$ ,在 $550\text{nm}$ 处的透光率为 $75\sim 97\%$ ,功函数为 $3.0\sim 5.5\text{ eV}$ ,表面浸润角为 $15\sim 35^{\circ}$ 。

7. 一种权利要求1至6之一所述的凝胶型聚合物电解质修饰的石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的应用,其特征在于,凝胶型聚合物电解质修饰的石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜具有较高导电性和表面浸润性,且功函数可调,广泛应用于有机发光二极管、有机太阳能电池或钙钛矿太阳能电池的透明阴极、阳极或叠层器件的中间电极。

## 凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高性能石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的改性与应用领域，具体为一种凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜，改善其导电性、表面润湿性并调控其功函数的方法与应用。

### 背景技术

[0002] 石墨烯、碳纳米管及其复合透明导电膜由于具有高的透明和导电性以及优异的柔韧性，有望广泛用于柔性有机发光二极管和有机太阳能电池等光电器件的透明电极材料。但是，石墨烯、碳纳米管及其复合透明导电膜的导电性和表面浸润性还有待改善，以利于器件的加工并提高器件的性能。更重要的是，为拓宽石墨烯、碳纳米管及其复合透明导电膜的应用，使其既可作为光电器件的阳极、又可作为阴极和叠层器件的中间电极，还需对其功函数进行调控。

[0003] 在石墨烯、碳纳米管及其复合薄膜表面沉积无机金属盐可有效改善其导电性并调控其功函数。如，无机碱金属盐， $\text{LiCl}$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 等可以通过n型掺杂提高石墨烯、碳纳米管及其复合薄膜导电性同时降低其功函数；而 $\text{AuCl}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$ 等无机金属盐则可通过p型掺杂提高石墨烯、碳纳米管及其复合薄膜导电性并提高其功函数。但是，这种掺杂效果极其不稳定，无机金属盐会逐渐团聚或氧化，使得掺杂后薄膜导电性逐渐降低。而且，石墨烯、碳纳米管及其复合透明导电膜的表面非浸润特性，也不利于无机金属盐溶液在其表面沉积，限制其在器件中的实际应用。

[0004] 凝胶型聚合物电解质是由无机金属盐与凝胶聚合物络合而成。其中，不同无机金属盐的掺杂可以实现对石墨烯、碳纳米管及其复合透明导电膜功函数的调控并提高其导电性。而凝胶型聚合物基体可对金属盐起到固定和保护的作用以避免其团聚和氧化，进而提高其稳定性。此外，凝胶型聚合物基体与石墨烯、碳纳米管及其复合透明导电膜具有良好的界面相容性，不仅易于在石墨烯、碳纳米管及其复合薄膜表面成膜，还可改善石墨烯、碳纳米管及其复合透明导电膜与其他功能层的相容性，有利于器件的加工，对促进石墨烯、碳纳米管及其复合透明导电膜在光电器件中的广泛应用具有重要意义。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法与应用，该方法工艺简单，易操作。凝胶型聚合物电解质修饰后的石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜具有较好的表面浸润性、透光性和导电性以及可调的功函数，可广泛用于有机发光二极管、有机太阳能电池或钙钛矿太阳能电池等光电器件的透明阴极、阳极和叠层器件的中间电极。

[0006] 本发明的技术方案是：

[0007] 一种凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法，通

过“共聚-稀释”的方法制备无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质溶液,并将其涂覆在石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜表面干燥成膜,以改善透明导电膜的表面特性。

[0008] 所述的凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法,“共聚-稀释”法制备无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质溶液的具体过程为:将无水柠檬酸溶解在有机溶剂后,与正硅酸乙酯超声混合,形成柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物基体;再加入不同的无机金属盐与乙二醇,加热搅拌得到凝胶型聚合物电解质,最后对其进行稀释以调节浓度。

[0009] 所述的凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法,溶解柠檬酸所用有机溶剂为无水乙醇、甲醇、异丙醇或乙腈中的一种,柠檬酸溶液的浓度为 $0.4\text{mol/L}$ ~ $6\text{mol/L}$ ;所混合正硅酸乙酯与柠檬酸的摩尔比为 $1:2\sim 2:1$ 。

[0010] 所述的凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法,无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质中所用的金属盐为氯化锂、高氯酸锂、六氟磷酸锂、碳酸锂、碳酸铯、碳酸镁、氯化铜或氯化金;金属盐中的金属离子与柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物基体的摩尔比为 $1:4\sim 5:1$ ,金属盐中的金属离子与乙二醇的摩尔比为 $1:4\sim 5:2$ ;加热搅拌温度为 $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ ,时间为 $1\sim 4\text{h}$ 。

[0011] 所述的凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法,稀释无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质所用溶剂为无水乙醇、甲醇、异丙醇或乙腈中的一种,所得无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质溶液的浓度为 $2\sim 20\text{wt}\%$ 。

[0012] 所述的凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法,所用石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的导电层厚度为 $1\sim 50\text{nm}$ 。

[0013] 所述的凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法,在石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜上涂覆凝胶型聚合物电解质的方法为旋涂、喷涂、刮涂、辊涂或浸渍提拉,干燥成膜的温度为 $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ ,时间为 $30\sim 120\text{min}$ ,膜厚为 $5\sim 30\text{nm}$ 。

[0014] 所述的凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的方法,凝胶型聚合物电解质修饰的石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的性能指标如下:表面电阻为 $30\sim 400\ \Omega/\square$ ,在 $550\text{nm}$ 处的透光率为 $75\sim 97\%$ ,功函数为 $3.0\sim 5.5\text{eV}$ ,表面浸润角为 $15\sim 35^{\circ}$ 。

[0015] 所述的凝胶型聚合物电解质修饰的石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的应用,凝胶型聚合物电解质修饰的石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜具有较高导电性和表面浸润性,且功函数可调,广泛应用于有机发光二极管、有机太阳能电池或钙钛矿太阳能电池等光电器件的透明阴极、阳极或叠层器件的中间电极。

[0016] 本发明的设计思想是:

[0017] 凝胶型聚合物电解质是由无机金属盐和凝胶聚合物络合而成。首先通过选用不同功函数的金属盐与凝胶聚合物络合制成凝胶型聚合物电解质溶液,然后涂覆在石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜表面对其进行改性。其中,选用无机碱金属盐(如: $\text{LiCl}$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ )等可通过n型掺杂提高石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜导电性的同时降低其功函数;而选用 $\text{AuCl}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$ 等无机金属盐则可通过p型掺杂提高石墨烯、碳纳米管或其复合

透明导电膜导电性并提高其功函数,从而可实现对石墨烯功函数的调控。同时,利用凝胶型聚合物基体固定和保护作用可降低金属盐团聚和氧化,因此可提高掺杂后石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的稳定性。此外,利用凝胶型聚合物基体与石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜具有良好界面相容性的特点,凝胶型聚合物电解质可在石墨烯表面均匀成膜。同时,可改善石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜与其他功能层的相容性,有利于器件的加工,进而提高器件性能。

[0018] 本发明的优点及有益效果是:

[0019] 1、本发明发展一种“共聚法”合成无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质,该凝胶型聚合物电解质是有机-无机杂化聚合物,可以兼顾离子导电性和电子导电性,并且制作工艺简单、原料丰富、成本低。

[0020] 2、本发明提出凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜对其进行改性,在提高其导电性和表面浸润性的同时可调控其功函数。

[0021] 3、本发明得到的凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜具有重要的实用价值,可广泛应用于有机发光二极管、有机太阳能电池和钙钛矿太阳能电池等光电器件的透明阴极、阳极和叠层器件的中间电极。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明凝胶型聚合物电解质改性石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜方法的流程示意图。

[0023] 图2为实施例1中凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯透明导电膜的光学照片。

## 具体实施方式

[0024] 在具体实施过程中,如图1所示,本发明首先通过“共聚-稀释”的方法,制备得到无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质溶液,具体过程为:

[0025] 首先,将无水柠檬酸溶解在无水乙醇、异丙醇、甲醇或乙腈等有机溶剂中,浓度为 $0.4\text{mol/L} \sim 6\text{mol/L}$ 。然后,与正硅酸乙酯超声混合(摩尔比为 $1:2 \sim 2:1$ ),形成柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物基体。再加入氯化锂、高氯酸锂、六氟磷酸锂、碳酸锂、氯化铜或氯化金等不同的无机金属盐与乙二醇(金属离子与柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物基体的摩尔比为 $1:4 \sim 5:1$ ,金属离子与乙二醇的摩尔比为 $1:4 \sim 5:2$ ),在 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ 温度下加热搅拌 $1 \sim 4\text{h}$ 得到凝胶型聚合物电解质。随后采用无水乙醇、异丙醇、甲醇或乙腈等对其进行稀释,以调节其浓度为 $2 \sim 20\text{wt}\%$ ,形成凝胶型聚合物电解质溶液。

[0026] 然后,通过旋涂、喷涂等方法将无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质溶液涂覆(沉积)在导电层厚度为 $1 \sim 50\text{nm}$ 的石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜表面;在 $40 \sim 120^\circ\text{C}$ 温度下干燥 $30 \sim 120\text{min}$ 成膜,膜厚为 $5 \sim 30\text{nm}$ 。

[0027] 最后,将无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质修饰的石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜,应用于有机发光二极管、有机太阳能电池和钙钛矿太阳能电池等光电器件的透明电极和叠层器件的中间电极。

[0028] 下面,通过实施例对本发明进一步详细说明。

[0029] 实施例1

[0030] 本实施例中,首先通过“共聚-稀释”的方法,制备高氯酸锂/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质溶液,具体过程为:将0.2mol无水柠檬酸溶解于50ml无水乙醇中,再与0.1mol正硅酸乙酯超声混合,形成柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物基体;再加入0.1mol无水高氯酸锂与5g乙二醇在60℃下加热搅拌2h,制得凝胶型聚合物电解质。 $\text{Li}^+$ 和柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物基体的摩尔比为1:1。随后,利用无水乙醇将制备好的凝胶型聚合物电解质稀释至质量分数为5wt%。

[0031] 然后,采用旋涂的方法,将制备好的高氯酸锂/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质溶液涂覆在导电层厚度为1nm石墨烯透明导电膜表面,60℃下干燥60min成膜,厚度为22nm。如图2所示,所得凝胶型电解质修饰石墨烯透明导电膜的光学照片,其表面电阻为 $352\ \Omega/\square$ ,在550nm处的透光率为95.7%,功函数为3.28eV,表面浸润角为22.5°。

[0032] 以该透明导电膜为阴极,制备结构为凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯/ $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{P3HT}/\text{Au}$ 的钙钛矿太阳能电池,其转化效率为10%。

[0033] 实施例2

[0034] 与实施例1不同之处在于,凝胶型聚合物电解质制备过程中所用无机金属盐为六氟磷酸锂,加入乙二醇后,在30℃下加热搅拌4h制得凝胶型聚合物电解质,然后稀释至质量分数为20wt%。

[0035] 六氟磷酸锂/柠檬酸-正硅酸乙酯在导电层厚度为3nm的石墨烯透明导电膜表面成膜,厚度为20nm。凝胶型电解质修饰后石墨烯透明导电膜的表面电阻为 $162\ \Omega/\square$ ,在550nm处的透光率为91.9%,功函数为3.36eV,表面浸润角为20.2°。

[0036] 以该透明导电膜为阴极,制备结构为凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯/ $\text{LiF}/\text{Bphen}/\text{Bepp}_2/\text{Bepp}_2:10\%\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})/\text{TAPC}/\text{MoO}_3/\text{Al}$ 的有机发光二极管,其功率效率为 $55\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。

[0037] 实施例3

[0038] 与实施例1不同之处在于,凝胶型聚合物电解质制备过程中所用无机金属盐为碳酸锂。加入乙二醇后,在80℃温度下加热搅拌1h制得凝胶型聚合物电解质,然后稀释至质量分数为15wt%。

[0039] 碳酸锂/柠檬酸-正硅酸乙酯在导电层厚度为5nm的石墨烯透明导电膜表面成膜,厚度为25nm。凝胶型电解质修饰后石墨烯透明导电膜的表面电阻为 $155\ \Omega/\square$ ,在550nm处的透光率为85.2%,功函数为3.25eV,表面浸润角为24.7°。

[0040] 以该透明导电膜为中间电极,制备结构为ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯/ $\text{MoO}_3/\text{ZnPc}:\text{C60}/\text{LiF}/\text{Al}$ 有机太阳能电池,其转化效率为2.9%。

[0041] 实施例4:

[0042] 与实施例1不同之处在于,凝胶型聚合物电解质制备过程中所用溶剂为异丙醇,无机金属盐为氯化锂,采用异丙醇稀释,稀释后的凝胶型聚合物电解质溶液的质量分数为10wt%。

[0043] 将氯化锂/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质溶液涂覆在导电层厚度为1nm石墨烯透明导电膜表面,厚度为16nm。凝胶型电解质修饰石墨烯透明导电膜的表面电阻为 $385\ \Omega/\square$ ,在550nm处的透光率为96.2%,功函数为3.47eV,表面浸润角为32.6°。

[0044] 以该透明导电膜为阴极,制备结构为凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯/ $\text{LiF}/$

Bphen/Bepp<sub>2</sub>/Bepp<sub>2</sub>:10% Ir (ppy)<sub>2</sub> (acac) /TAPC/MoO<sub>3</sub>/Al的有机发光二极管,其功率效率为63.21m • W<sup>-1</sup>。

#### [0045] 实施例5

[0046] 与实施例1不同之处在于,凝胶型聚合物电解质制备过程中所用溶剂为甲醇,无机金属盐为无水氯化铜,Cu<sup>2+</sup>和柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物基体的摩尔比为1:1,用甲醇稀释,稀释后的凝胶型聚合物电解质溶液的质量分数为10wt%。

[0047] 氯化铜/柠檬酸-正硅酸乙酯在导电层厚度为20nm碳纳米管透明导电膜的表面成膜,厚度为14nm。凝胶型电解质修饰的碳纳米管透明导电膜的表面电阻为265 Ω/□,在550nm处的透光率为88.4%,功函数为4.82eV,表面浸润角为22.8°。

[0048] 以该透明导电膜为阳极,制备的结构为凝胶型电解质修饰碳纳米管/MoO<sub>3</sub>/TAPC/Bepp<sub>2</sub>:10% Ir (ppy)<sub>2</sub> (acac) /Bepp<sub>2</sub>/Bphen/LiF/Al的有机发光二极管的功率效率为68.21m • W<sup>-1</sup>。

#### [0049] 实施例6

[0050] 与实施例1不同之处在于,凝胶型聚合物电解质制备过程中所用溶剂为乙腈,无机金属盐为无水氯化金,Au<sup>3+</sup>和柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物基体的摩尔比为1:1,用乙腈稀释,稀释后的凝胶型聚合物电解质溶液的质量分数为15wt%。

[0051] 氯化金/柠檬酸-正硅酸乙酯在导电层厚度为20nm石墨烯/碳纳米管复合透明导电膜表面成膜,厚度为16nm;其中,石墨烯/碳纳米管复合透明导电膜是将石墨烯转移到通过喷涂法得到的碳纳米管薄膜表面而制成。凝胶型电解质修饰石墨烯/碳纳米管复合透明导电膜的表面电阻为232 Ω/□,在550nm处的透光率为89.3%,功函数为5.12eV,表面浸润角为23.5°。

[0052] 以该透明导电膜为阳极,制备结构为凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯/碳纳米管复合膜/MoO<sub>3</sub>/TAPC/Bepp<sub>2</sub>:10% Ir (ppy)<sub>2</sub> (acac) /Bepp<sub>2</sub>/Bphen/LiF/Al的有机发光二极管,其功率效率为87.81m • W<sup>-1</sup>。

#### [0053] 实施例7

[0054] 与实施例1不同之处在于,采用喷涂的方法在导电层厚度为1nm的石墨烯透明导电膜表面沉积高氯酸锂/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质,在100℃干燥40min成膜,厚度为31nm。高氯酸锂/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型电解质修饰后石墨烯透明导电膜的表面电阻为355 Ω/□,在550nm处的透光率为94.4%,功函数为3.15eV,表面浸润角为18.3°。

[0055] 以该透明导电膜为阴极,制备结构为凝胶型聚合物电解质修饰石墨烯/LiF/Bphen/Bepp<sub>2</sub>/Bepp<sub>2</sub>:10% Ir (ppy)<sub>2</sub> (acac) /TAPC/MoO<sub>3</sub>/Al的有机发光二极管,其功率效率为51.21m • W<sup>-1</sup>。

#### [0056] 实施例8

[0057] 与实施例1不同之处在于,采用浸渍提拉的方法在导电层厚度为50nm的碳纳米管透明导电膜表面沉积高氯酸锂/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质,在120℃干燥30min成膜,厚度为8nm。高氯酸锂/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质修饰后碳纳米管透明导电膜的表面电阻率为120 Ω/□,在550nm处的透光率为78.8%,功函数为3.12eV,表面浸润角为35.2°。

[0058] 以该透明导电膜为阴极,制备结构为凝胶型聚合物电解质修饰碳纳米管/LiF/

Bphen/Bepp<sub>2</sub>/Bepp<sub>2</sub>:10% Ir (ppy)<sub>2</sub>(acac) /TAPC/MoO<sub>3</sub>/Al的有机发光二极管,其功率效率为68.21m • W<sup>-1</sup>。

[0059] 实施例结果表明,本发明首先通过“共聚-稀释”的方法,制备得到无机金属盐/柠檬酸-正硅酸乙酯凝胶型聚合物电解质溶液,然后利用旋涂等方法将其涂覆在石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜表面,在一定温度下干燥成膜,即可实现凝胶型聚合物电解质对石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜的修饰与改性。该方法工艺简单、易操作,凝胶型聚合物电解质修饰后的石墨烯、碳纳米管或其复合透明导电膜导电性和表面浸润性明显改善且功函数可调,在有机发光二极管、有机太阳能电池和钙钛矿太阳能电池等光电器件领域具有实际应用价值。



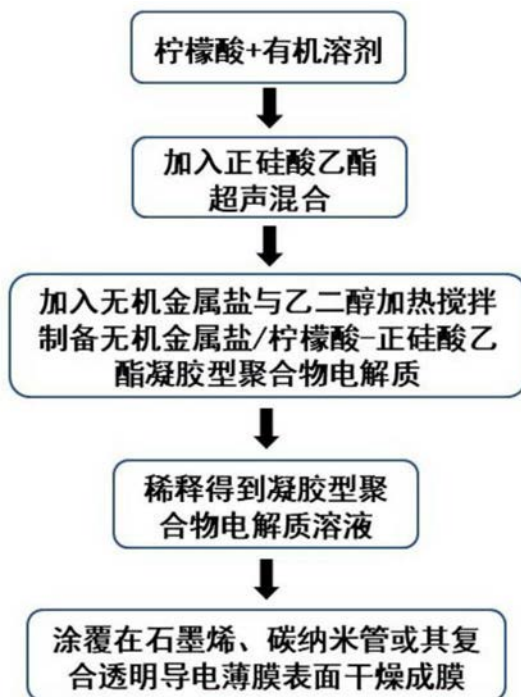


图1

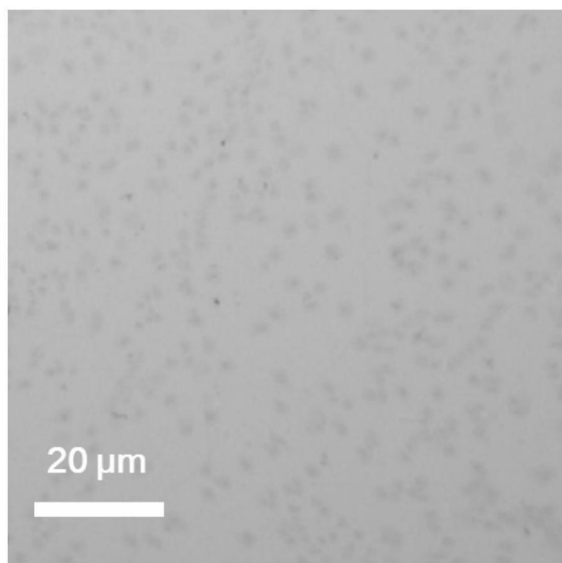


图2