

文章编号: 1000-7032(2016)02-0174-07

旋涂法酸处理 PEDOT:PSS 薄膜对 OLED 性能的影响

赵丹¹, 徐登辉^{1*}, 杨在发¹, 曹伟强²

(1. 北京工商大学 理学院, 北京 100048; 2. 北京工商大学 材料与机械工程学院, 北京 100048)

摘要: 采用旋涂法对 PEDOT:PSS 薄膜进行了酸处理, 研究了不同方法处理 PEDOT:PSS 薄膜对器件 ITO/酸处理 PEDOT:PSS/NPB/Alq₃/LiF/Al 性能的影响。实验结果表明: 用盐酸(草酸)处理 PEDOT:PSS 薄膜时, 以 0.75 mol/L 的盐酸(草酸)在 120 ℃下退火 15 min 时性能更好, 最大电流效率达到 4.28 cd/A。并且盐酸、草酸处理 PEDOT:PSS 薄膜制备器件比未处理 PEDOT:PSS 薄膜制备器件的电流效率明显提高了 34%。

关 键 词: PEDOT:PSS; 盐酸; 草酸; 电致发光器件

中图分类号: TN383+.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/fgxb20163702.0174

Optical and Electrical Properties of PEDOT:PSS Films Treated by Spin Coating with Acid for Organic Light-emitting Diodes

ZHAO Dan¹, XU Deng-hui^{1*}, YANG Zai-fa¹, CAO Wei-qiang²

(1. School of Science, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. School of Materials and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

* Corresponding Author, E-mail: xudh@bjtu.edu.cn

Abstract: A set of organic light-emitting diodes were fabricated with a structure of ITO/ acid-treated PEDOT: PSS/NPB/Alq₃/LiF/Al. The optical and electrical properties were studied. It is found that OLED device with PEDOT: PSS films treated by 0.75 mol/L HCl(C₂H₂O₄) annealed at 120 ℃ for 15 min exhibits a better performance with a maximum luminous efficiency of 4.28 cd/A at 100 mA · cm⁻². The luminous efficiency of OLED with C₂H₂O₄-treated PEDOT:PSS is obviously increased by 34% than those no untreated.

Key words: PEDOT:PSS; hydrochloric acid; oxalic acid; organic light-emitting diodes

1 引言

聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)具有能带低、稳定性好、透光率好和氧化还原性低等特点, 已被广泛应用于有机太阳能电池、有机发光二极管及超级电容器等研究领域^[1-8]。PEDOT 是一种不溶于水的导电聚合物材料, 经聚对苯乙烯磺酸根阴离子(PSS⁻)掺杂,

PEDOT 在水溶液中可以得到很好的分散而形成一种稳定的 PEDOT:PSS 悬浮液。PEDOT⁺链和 PSS⁻链之间靠库仑力相互作用连接, PEDOT⁺链比 PSS⁻链短, 因此 PEDOT 形成卷曲状的项链结构^[9]。大量研究表明, 用有机溶剂、表面活性剂、盐溶液和酸溶液对 PEDOT:PSS 进行预处理或后处理^[9-12], 可以使 PEDOT:PSS 薄膜的导电率提高 2~3 个数量级, 从而有利于载流子的传输。

收稿日期: 2015-10-26; 修订日期: 2015-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(21576002, 61007021); 北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划(CIT&TCD201404030); 北京工商大学特色科研团队项目(19008001076)资助

PEDOT:PSS 的功函数一般为 5.2 eV, 比 ITO 的 4.8 eV 要高。在有机电致发光器件中, PEDOT:PSS/有机层间的势垒比 ITO/有机层间的势垒低, 有利于空穴的注入^[13-14]。本文采用旋涂法对 PEDOT:PSS 薄膜进行酸处理, 得到比较平整的 PEDOT:PSS 导电薄膜, 分别研究了酸浓度、退火温度、退火时间对 OLED 器件性能的影响。

2 实验

本实验制备的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/NPB(30 nm)/Alq₃(50 nm)/LiF(0.5 nm)/Al, 其中 PEDOT:PSS 作为空穴注入层, NPB 作为空穴传输层, Alq₃ 作为电子传输层和发光层, LiF 作为电子注入层。对 PEDOT:PSS 薄膜进行了二次处理, 以提高其导电率, 改善空穴注入效率。实验中将 PEDOT:PSS 和异丙醇以体积比 1:4 混合, 静置 24 h。在清洗干净的 ITO 玻璃片上旋涂一定厚度的 PEDOT:PSS 溶液, 在 150 °C 加热台上干燥 10 min, 冷却至室温。以 150 μL 的一定浓度的酸溶液, 用旋涂的方法覆盖在先前制备好的 PEDOT:PSS 薄膜上, 获得比较平整的酸处理 PEDOT:PSS 薄膜。在一定温度下, 继续加热一定时间后, 冷却至室温, 把基片取出, 放在匀胶机上用去离子水对薄膜表面的酸溶液进行旋洗, 重复冲洗 4 次, 在 150 °C 加热台上干燥 10 min。处理好 PEDOT:PSS 薄膜后, 在真空条件下, 分别蒸镀 NPB/Alq₃/LiF/Al。有机材料的蒸发速率为 0.1 nm/s, LiF 为 0.01 nm/s, 金属 Al 为 2~3 nm/s。器件的有效发光面积为 2 mm × 2 mm。器件的电流密度、效率以及电致发光光谱等参数采用 Keithley 2410 精密电源、Newport 2936-C 功率测量仪以及海洋光学 USB2000+ 光谱仪进行测量获得。器件的整个测试过程在未封装条件下完成。

3 结果与讨论

3.1 薄膜形貌分析

PEDOT:PSS 的化学结构式如图 1 所示。图 2 为 PEDOT:PSS 摆杂异丙醇(1:4)的低倍放大 TEM 形貌图, PEDOT 有明显团聚, 发生构形改变, 降低了链间载流子跃迁域间的能带势垒宽度^[15-21]。图 3 为器件在不同电压下的电致发光光谱, 可以看到在 520 nm 处有一个来自 Alq₃ 的发光峰。器件发光峰值不随电压增加移动, 说明器件的激子

复合区域不变。

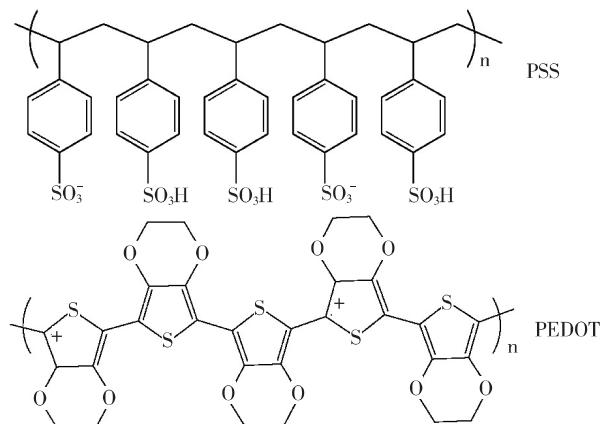


图 1 PEDOT:PSS 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of PEDOT:PSS

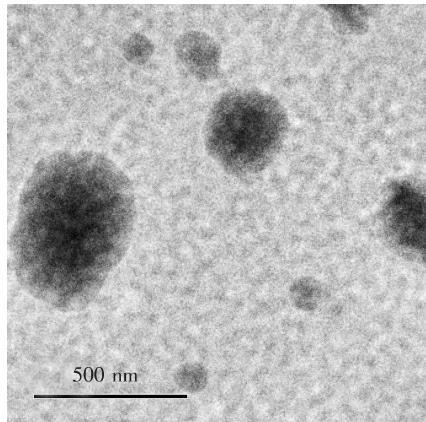


图 2 PEDOT:PSS 摆杂异丙醇(1:4)的 TEM 形貌

Fig. 2 Low magnification TEM image of PEDOT:PSS with IPA (volume ratio of 1:4)

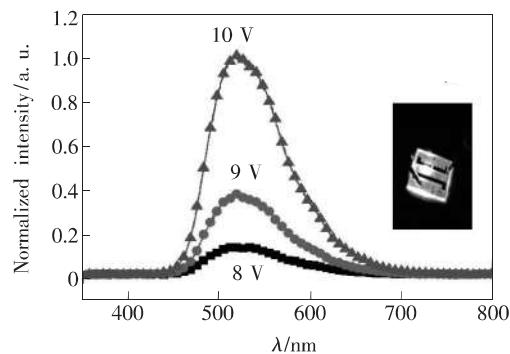


图 3 器件的电致发光光谱

Fig. 3 EL spectra of the device

图 4(a)、(b)、(c)、(d) 分别为未处理、0.75 mol/L 盐酸、1 mol/L 草酸、0.75 mol/L 草酸处理 PEDOT:PSS 薄膜的表面形貌, 其粗糙度分别为 18.82, 20.44, 33.65, 28.31 nm。由图 4 可以看出, 未处理的 PEDOT:PSS 薄膜表面比较平整, 粗

糙度为 18.82 nm; 经酸溶液处理后, PEDOT:PSS 薄膜表面变得粗糙, RMS 由 18.82 nm 增加到 20.44 nm。PEDOT:PSS 表面形貌发生变化, 说明

酸处理 PEDOT:PSS 后, 酸溶液中的 H^+ 和 PSS^- 相结合形成中性的 PSSH, PSSH 与 PEDOT:PSS 链段分离, 使其晶粒尺寸增大^[11,20-23]。

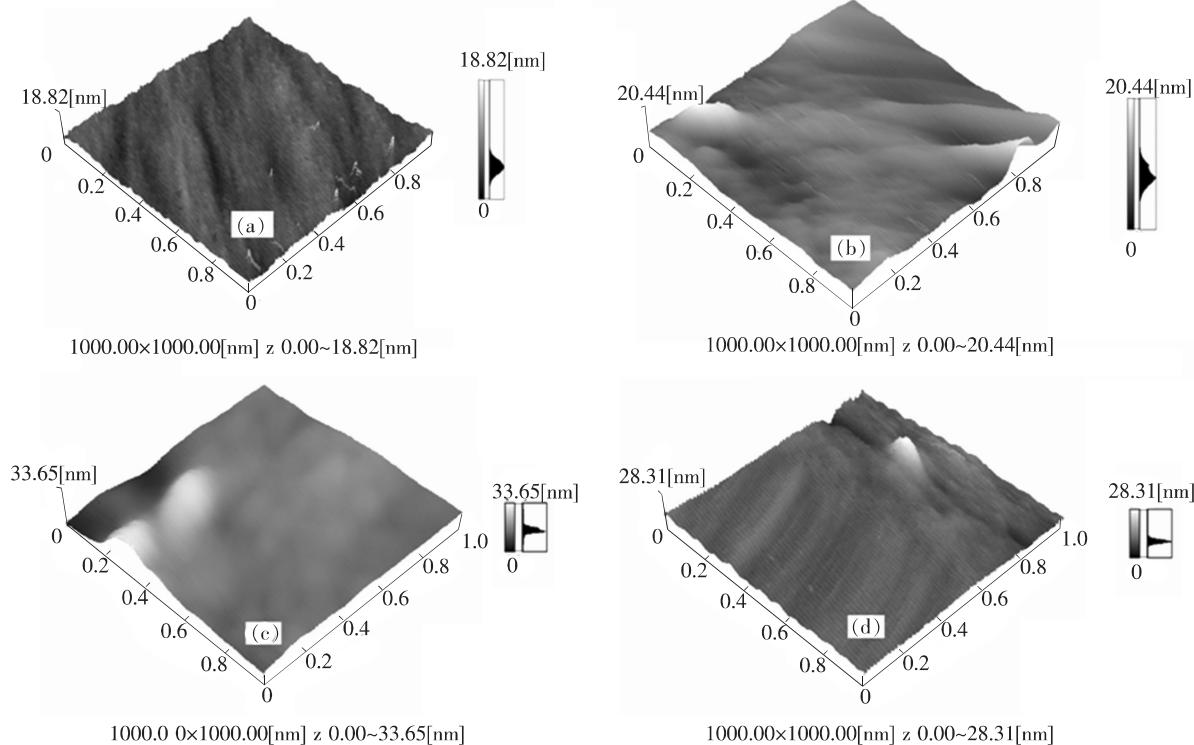


图 4 PEDOT:PSS 薄膜的 AFM 表面形貌图。(a) 未处理的 PEDOT:PSS 薄膜;(b) 0.75 mol/L HCl 处理得到的 PEDOT:PSS 薄膜;(c) 1 mol/L $C_2H_2O_4$ 处理得到的 PEDOT:PSS 薄膜;(d) 0.75 mol/L $C_2H_2O_4$ 处理得到的 PEDOT:PSS 薄膜。

Fig. 4 AFM images of PEDOT:PSS films. (a) Untreated PEDOT:PSS film. (b) PEDOT:PSS film treated by 0.75 mol/L HCl. (c) PEDOT:PSS film treated by 1 mol/L oxalic acid. (d) PEDOT:PSS film treated by 0.75 mol/L oxalic acid.

3.2 器件性能分析

3.2.1 盐酸处理 PEDOT:PSS 薄膜

A 组器件结构为: ITO/HCl-treated PEDOT:PSS/NPB/Alq₃/LiF/Al。器件 A₁ ~ A₅ 分别代表采用 6, 1, 0.75, 0.5, 0.25 mol/L HCl 处理 PEDOT:PSS 薄膜制备的 OLED 器件。图 5 为 A 组器件的电流密度-电压曲线(*J-V*)、亮度-电压曲线(*L-V*)、电流密度-电流效率曲线(*J-η_{LE}*)。当盐酸浓度从 6 mol/L 降到 0.25 mol/L 时, 器件的电流密度先增大后减小, 酸浓度为 0.75 mol/L 时的器件 A₃ 的性能最好。在电流密度为 100 mA/cm² 时, 器件 A₃ 的亮度为 5 370 cd/m², 电流效率为 5.35 cd/A, 是酸浓度为 6 mol/L 时的器件 A₁ 的电流效率 4.31 cd/A 的 1.24 倍。当电流密度为 100 mA/cm² 时, 器件 A₁、A₂、A₄、A₅ 的亮度分别为 5 370, 4 520, 4 320, 5 170, 4 900 cd/m²。酸浓度

过高时, 酸会腐蚀 ITO, 构成载流子陷阱, 影响器件的发光性能; 酸浓度过低时, PEDOT:PSS 溶液中的 PSS^- 还是过剩, 导电率低, 空穴传输率低。因此, HCl 处理 PEDOT:PSS 的最优浓度为 0.75 mol/L。

表 1 为以 0.75 mol/L HCl 在不同退火温度、不同退火时间下处理的 PEDOT:PSS 薄膜所制备器件的光学特性参数。从表 1 中可以看出, 在电流密度为 100 mA/cm² 时, 同一时间 120 °C 退火的器件性能较好, 亮度为 3 070 cd/m², 电流效率为 3.0 cd/A。在电流密度为 100 mA/cm² 时, 120 °C 下 15 min 退火处理的器件性能较好, 亮度为 4 360 cd/m², 电流效率为 4.23 cd/A, 是器件 25 min 处理时的电流效率 2.72 cd/A 的 1.56 倍。因此, 以 0.75 mol/L HCl 在 120 °C 下退火 15 min 的 PEDOT:PSS 制备的器件的性能最好。退火温度超过 120 °C, PEDOT:PSS 聚合物链段会出现大量堆

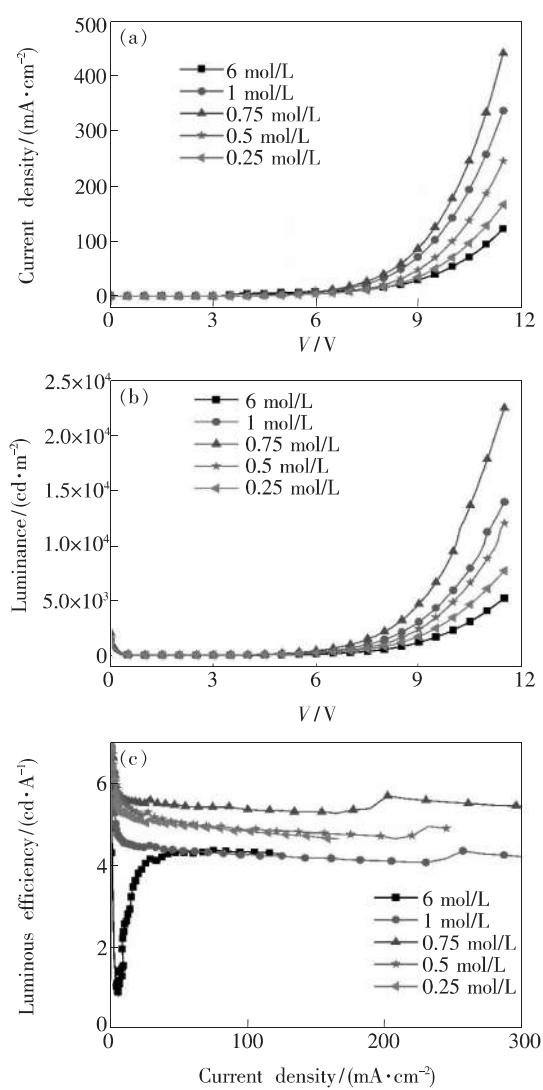


图5 不同 HCl 浓度处理 PEDOT:PSS 制备的器件的 J - V 、 L - V 和 J - η_{LE} 特性。

Fig. 5 J - V , L - V , J - η_{LE} characteristics of OLEDs with different concentration HCl-treated PEDOT:PSS, respectively.

表1 不同温度、不同时间处理 PEDOT:PSS 制备的 A 组器件参数对比

Tab. 1 Parameters of devices A with PEDOT:PSS treated by different annealed temperature and time

$T/\text{°C}$	$L/(\text{cd} \cdot \text{m}^{-2})$	$\eta_{\text{LE}}/(\text{cd} \cdot \text{A}^{-1})$
80	2 920	2.97
120	3 070	3.0
140	2 880	2.78
160	2 750	2.67
t/min	$L/(\text{cd} \cdot \text{m}^{-2})$	$\eta_{\text{LE}}/(\text{cd} \cdot \text{A}^{-1})$
5	3 230	3.14
10	4 290	4.11
15	4 360	4.23
20	2 770	2.72

积, PEDOT 之间的距离增大, 导电性下降^[24]。

3.2.2 草酸处理 PEDOT:PSS 薄膜

B 组器件结构为: ITO/ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ -treated PEDOT:PSS/NPB/Alq₃/LiF/Al。表 2 为采用不同浓度 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 、不同退火温度、不同退火时间处理 PEDOT:PSS 薄膜制备 OLED 器件的光特性参数。从表 2 中可以看出, 在电流密度为 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 草酸浓度为 0.75 mol/L 时的器件性能最好, 亮度为 $5 410 \text{ cd}/\text{m}^2$, 电流效率为 $5.18 \text{ cd}/\text{A}$; 120 °C 退火时的器件性能最好, 亮度为 $3 940 \text{ cd}/\text{m}^2$, 电流效率为 $3.85 \text{ cd}/\text{A}$; 退火时间为 15 min 的器件性能最好, 亮度为 $4 320 \text{ cd}/\text{m}^2$, 电流效率为 $4.28 \text{ cd}/\text{A}$, 是 25 min 处理器件的电流效率 $3.56 \text{ cd}/\text{A}$ 的 1.2 倍。因此, 以 0.75 mol/L $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 在 120 °C 下退火 15 min 的 PEDOT:PSS 制备的器件的光电性能最好。退火温度高于 100 °C 时, 草酸会分解, PEDOT:PSS 薄膜不残留酸溶液, 不会影响器件中 PEDOT:PSS 与有机层界面处载流子的产生。

表2 不同浓度、不同温度、不同时间处理 PEDOT:PSS 制备的 B 组器件参数对比

Tab. 2 Parameters of devices B with PEDOT:PSS treated by different concentration, annealed temperature and annealed time

$C/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$L/(\text{cd} \cdot \text{m}^{-2})$	$\eta_{\text{LE}}/(\text{cd} \cdot \text{A}^{-1})$	$T/\text{°C}$	$L/(\text{cd} \cdot \text{m}^{-2})$	$\eta_{\text{LE}}/(\text{cd} \cdot \text{A}^{-1})$
1	3 330	3.41	100	1 300	1.29
0.75	5 410	5.18	120	3 940	3.85
0.5	4 560	4.53	140	2 640	2.47
0.25	3 350	3.23	160	3 560	3.64
t/min	$L/(\text{cd} \cdot \text{m}^{-2})$	$\eta_{\text{LE}}/(\text{cd} \cdot \text{A}^{-1})$		$L/(\text{cd} \cdot \text{m}^{-2})$	$\eta_{\text{LE}}/(\text{cd} \cdot \text{A}^{-1})$
5	4 020	3.77			
15	4 320	4.28			
20	3 830	3.77			
25	3 420	3.56			

3.2.3 不同方法处理 PEDOT:PSS 薄膜的器件性能对比

图6为不同方法处理 PEDOT:PSS 薄膜制备器

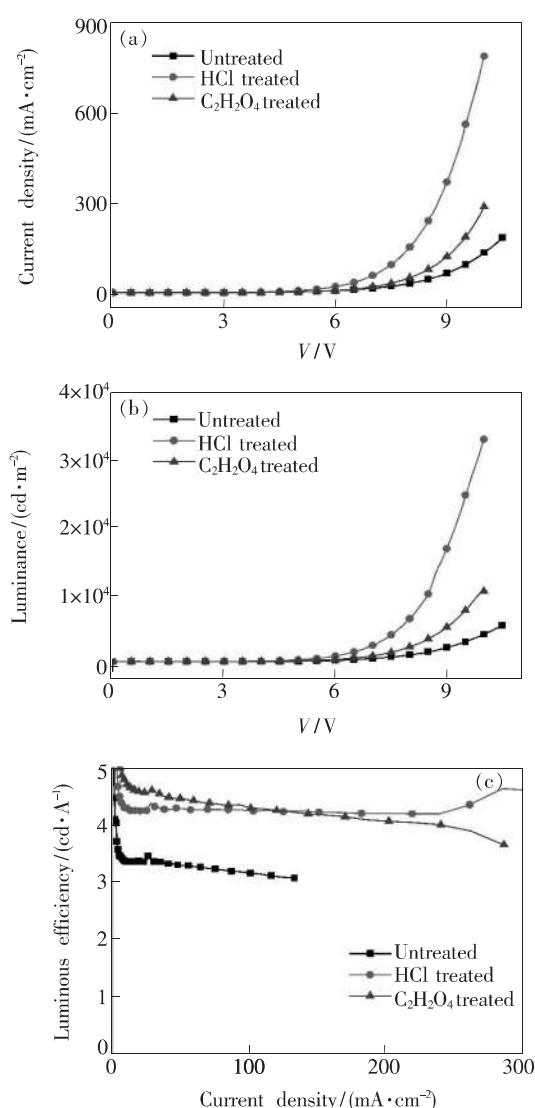


图6 不同方法处理 PEDOT:PSS 制备器件的 J - V 、 L - V 和 J - η_{LE} 特性。

Fig. 6 J - V , L - V , J - η_{LE} characteristics of OLEDs with different methods treated PEDOT:PSS, respectively.

件的光学特性。未处理 PEDOT:PSS 薄膜厚度与酸处理后 PEDOT:PSS 薄膜厚度相近。图 6 中在电流密度为 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 盐酸处理器件的亮度为 $4\ 360 \text{ cd}/\text{m}^2$, 电流效率为 $4.23 \text{ cd}/\text{A}$; 草酸处理器件的亮度为 $4\ 320 \text{ cd}/\text{m}^2$, 电流效率为 $4.28 \text{ cd}/\text{A}$, 是未处理器件的 1.34 倍 ($J = 100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, $L = 4\ 094 \text{ cd}/\text{m}^2$, $\eta_{LE} = 3.15 \text{ cd}/\text{A}$)。盐酸处理器件和草酸处理器件的电流效率相差不大, 比未处理 PEDOT:PSS 薄膜时器件的电流效率明显提高了 34%。

酸溶液处理 PEDOT:PSS 薄膜主要是酸溶液中的 H^+ 和 PSS^- 相结合形成中性的 PSSH, PSSH 与 PEDOT:PSS 链段分离, 易被水洗掉, 增加了 PEDOT:PSS 中的 PEDOT^+ 比例^[20-23], 从而提高了 PEDOT:PSS 薄膜的导电率, 进而提高 OLED 器件的电流效率。

4 结 论

采用旋涂法酸处理 PEDOT:PSS 薄膜并以其制备了 OLED 器件, 分别研究了盐酸和草酸浓度、退火温度和退火时间对 OLED 器件性能的影响, 对比了未处理、盐酸处理和草酸处理器件的性能。实验结果表明, 用 0.75 mol/L 盐酸对 PEDOT:PSS 进行旋涂处理, 在 120°C 下退火 15 min 的器件的性能最好, 在电流密度为 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 最大电流效率达到 $4.23 \text{ cd}/\text{A}$ 。用 0.75 mol/L 草酸对 PEDOT:PSS 进行旋涂处理, 在 120°C 下退火 15 min 的器件性能最好, 在电流密度为 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 最大电流效率达到 $4.28 \text{ cd}/\text{A}$ 。盐酸和草酸处理 PEDOT:PSS 所制备器件的电流效率比未处理器件提高了 34%。

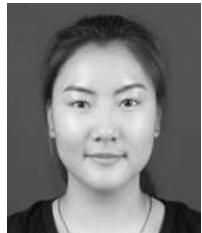
参 考 文 献:

- [1] HAVARE A K, CAN M, DEMIC S, et al. The performance of OLEDs based on sorbitol doped PEDOT:PSS [J]. *Synth. Met.*, 2012, 161(23-24):2734-2738.
- [2] SAGHAEI J, FALLAHZADEH A, YOUSEFI M H. Improvement of electrical conductivity of PEDOT:PSS films by 2-Methylimidazole post treatment [J]. *Org. Electron.*, 2015, 19:70-75.
- [3] VOSGUERITCHIAN M, LIPOMI D J, BAO Z N. Highly conductive and transparent PEDOT:PSS films with a fluorosurfactant for stretchable and flexible transparent electrodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22(2):421-428.
- [4] ZHAO W, YALCIN B, CAKMAK M. Dynamic assembly of electrically conductive PEDOT:PSS nanofibers in electrospinning process studied by high speed video [J]. *Synth. Met.*, 2015, 203:107-116.
- [5] FAN B H, MEI X G, OUYANG J Y. Significant conductivity enhancement of conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) films by adding anionic surfactants into polymer solution [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(16):5971-5973.

- [6] EOM S H, SENTHILARASU S, UTHIRAKUMAR P, et al. Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT:PSS layer [J]. *Org. Electron.*, 2009, 10(3):536-542.
- [7] YAN H, OKUZAKI H. Effect of solvent on PEDOT/PSS nanometer-scaled thin films: XPS and STEM/AFM studies [J]. *Synth. Met.*, 2009, 159(21-22):2225-2228.
- [8] KIM J H, KANG S B, LEE J H, et al. Buffer and anode-integrated WO_3 -doped In_2O_3 electrodes for PEDOT:PSS-free organic photovoltaics [J]. *Org. Electron.*, 2013, 14(5):1305-1312.
- [9] OUYANG J Y. "Secondary doping" methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT:PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices [J]. *Displays*, 2013, 34(5):423-426.
- [10] XIA Y J, SUN K, OUYANG J Y. Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(18):2436-2440.
- [11] XIA Y J, OUYANG J Y. Significant conductivity enhancement of conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) films through a treatment with organic carboxylic acids and inorganic acids [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2010, 2(2):474-483.
- [12] WU X K, LIU J, HE G F. A highly conductive PEDOT:PSS film with the dipping treatment by hydroiodic acid as anode for organic light emitting diode [J]. *Org. Electron.*, 2015, 22:160-165.
- [13] LI J G, KIM S, EDINGTON S, et al. A study of stabilization of P3HT/PCBM organic solar cells by photochemical active TiO_x layer [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, 95(4):1123-1130.
- [14] SHAHEEN S E, BRABEC C J, SARICIFTCI N S, et al. 2.5% efficient organic plastic solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(6):841-843.
- [15] 李蛟, 刘俊成, 高从堦. PEDOT:PSS 薄膜的山梨醇掺杂对光电池性能的影响 [J]. 物理学报, 2011, 60(7):078803-1-6.
LI J, LIU J C, GAO C J. Influence of PEDOT:PSS film doped with sorbitol on performances of organic solar cells [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2011, 60(7):078803-1-6. (in Chinese)
- [16] 郝志红, 胡子阳, 张建军, 等. 掺杂 PEDOT:PSS 对聚合物太阳能电池性能影响的研究 [J]. 物理学报, 2011, 60(11):117106-1-7.
HAO Z H, HU Z Y, ZHANG J J, et al. Influence of doped PEDOT:PSS on performance of polymer solar cells [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2011, 60(11):117106-1-7. (in Chinese)
- [17] 王明晖, 宗艳凤, 史高飞, 等. 不同掺杂剂对 PEDOT:PSS 薄膜结构及其性能的影响 [J]. 液晶与显示, 2013, 28(6):823-827.
WANG M H, ZONG Y F, SHI G F, et al. Influence of different doping agent on structure and properties of PEDOT:PSS films [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2013, 28(6):823-827. (in Chinese)
- [18] 杨春和, 唐爱伟, 滕枫. 二次加工制备高电导率 PEDOT:PSS 的途径和方法 [J]. 液晶与显示, 2013, 28(3):323-329.
YANG C H, TANG A W, TENG F. Preparation of highly conductive polymer PEDOT:PSS by post-treatment [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2013, 28(3):323-329. (in Chinese)
- [19] LI Z F, QIN F, LIU T F, et al. Optical properties and conductivity of PEDOT:PSS films treated by polyethylenimine solution for organic solar cells [J]. *Org. Electron.*, 2015, 21:144-148.
- [20] 庞峰飞, 蔡奕康, 耿欣, 等. PEDOT-PSS 合成中薄膜的微结构变化与性能 [J]. 功能高分子学报, 2013, 26(3):217-222.
PANG F F, CAI Y K, GENG X, et al. Microstructure change and properties in process of synthesis for PEDOT-PSS film [J]. *J. Funct. Polym.*, 2013, 26(3):217-222. (in Chinese)
- [21] JÖNSSON S K M, BIRGERSON J, CRISPIN X, et al. The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films [J]. *Synth. Met.*, 2003, 139(1):1-10.
- [22] WANG J, CAI K F, SHEN S L. Enhanced thermoelectric properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) thin films treated with H_2SO_4 [J]. *Org. Electron.*, 2014, 15(11):3087-3095.
- [23] KIM N, KEE S, LEE S H, et al. Highly conductive PEDOT:PSS nanofibrils induced by solution-processed crystallization

[J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(14):2268-2272.

- [24] FRIEDEL B, BRENNER T J K, MCNEILL C R, et al. Influence of solution heating on the properties of PEDOT:PSS colloidal solutions and impact on the device performance of polymer solar cells [J]. *Org. Electron.*, 2011, 12(10): 1736-1745.



赵丹(1989 -),女,河南三门峡人,硕士研究生,2013 年于郑州轻工业学院获得学士学位,主要从事有机电致发光器件的研究。

E-mail: 1138537501@qq.com



徐登辉(1979 -),男,山东枣庄人,博士,副教授,2007 年于北京交通大学获得博士学位,主要从事有机电致发光材料与器件、有机/聚合物太阳能电池的研究。

E-mail: xudh@btbu.edu.cn