

增材制造光电功能薄膜和器件研究进展

吴 语¹, 林爱平¹, 赵玘尧¹, 范兰兰¹, 张骥弟², 王淑芬¹, 曹 磊¹, 顾 锋^{1,2}

(1. 江西理工大学国际创新研究院, 先进材料与制造实验室, 江西 南昌 330013;

2. 江苏省产业技术研究院工业过程模拟与优化研究所, 江苏 苏州 215123)

摘 要: 光电功能薄膜和器件在平面显示、固态照明、信息传递与储存、新能源和光化学等领域应用广泛, 进一步提升其性能是当前关注的热点。增材制造作为一种过程简单、高精度、无需模具、节约材料、满足个性化和批量化的智能制备技术, 近年来在制备先进光电功能薄膜和器件方面受到广泛关注。本工作综述了当前光电功能薄膜和器件领域主要的增材制造技术及其研究进展, 重点介绍了喷墨打印、电流体打印和直接书写技术在制备具有三维结构的光电功能薄膜方面的研究进展, 及其在复杂结构和微结构多尺度原位调控方面存在的挑战; 进而介绍了气溶胶喷射打印技术, 基于其液滴的微反应过程, 在光电功能薄膜制备过程中有助于实现微纳米尺度原位控制; 同时简要介绍了增材制造技术在开发包括碳基材料和 MXene 在内的光电功能材料和器件方面的进展; 最后对增材制造技术在光电功能薄膜和器件领域的研究重点进行了概述, 尚待进一步加强对材料与墨水配方的研发和打印过程调控及新型增材制造技术的开发, 并提出了实现多尺度结构原位调控是未来基于增材制造技术开发新型高性能光电功能材料和器件的发展方向。本综述对了解增材制造光电功能薄膜和器件的发展水平和发展趋势具有积极意义。

关键词: 光电功能薄膜和器件; 增材制造; 先进材料; 微结构调控

中图分类号: TB43; TS89 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1715-13

网络出版时间: 2022-05-30



Additive Manufacturing of Optoelectronic Functional Thin Films and Devices

WU Yu¹, LIN Aiping¹, ZHAO Danjiao¹, FAN Lanlan¹, ZHANG Jidi², WANG Shufen¹, CAO Lei¹, GU Feng^{1,2}

(1. Laboratory of Advanced Materials & Manufacturing (LAMM), International Institute for Innovation, Jiangxi University of Science and Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China;

2. Institute for Process Modelling and Optimization, Jiangsu Industrial Technology Research Institute, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: Optoelectronic functional films and devices are widely used for applications in flat display, solid-state lighting, information transmission and storage, new energy and photochemistry. The research highlights in this field rely on developing protocols for further improving their performance. Additive manufacture, that is 3D printing as a simple, high-precision, no mold-required, material-saving, personalized and batch-oriented intelligent fabrication technology, has attracted recent attention. This review reported the major additive manufacture techniques for developing optoelectronic functional films and devices and their research progress via highlighting inkjet printing, electrohydrodynamic printing and direct writing capable of printing optoelectronic functional films with three-dimensional structures and deliberating the challenges in realizing complex shape and in-situ multiscale modulation in microstructure. Aerosol jet printing was emphasized with great potential for simultaneously controlling the nano-and micro-structures during printing optoelectronic functional films via exploiting the microreactor capabilities of aerosols. Carbon-based materials and MXene were taken as examples for demonstrating the functionality and applicability of additive manufacture techniques in printing optoelectronic functional films and devices. Recent studies on the additive manufacturing of advanced optoelectronic functional

收稿日期: 2021-12-13。 修订日期: 2022-01-09。

基金项目: 江西省自然科学基金重点项目(2021ACB203004); 江苏省重点研发计划(BE2018006-4); 苏州科技发展计划(CYTS2019160)资助。

第一作者: 吴 语(1986—), 男, 博士研究生, 高级工程师。

通信作者: 顾 锋(1977—), 男, 博士, 教授。

王淑芬(1979—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2021-12-13. Revised date: 2022-01-09.

First author: WU Yu (1986—), male, Doctor candidate, Senior Engineer.

E-mail: wuyu_ah@163.com

Correspondent author: GU Feng (1977—), male, Ph.D., Professor.

WANG Shufen (1979—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: feng.gu@jxust.edu.cn

sfwangoffice@gmail.com

materials and devices were summarized, i.e., developing new material and ink formulation, printing process control and new additive manufacturing processes. In addition, the future development was also prospected for next-generation additive manufacture protocols endowing the functionality of *in-situ* multiscale modulation of microstructures during the printing process, thus favoring the development of high-performance optoelectronic functional materials and devices in the future.

Keywords: optoelectronic functional films and devices; additive manufacturing; advanced materials; microstructure control

光电功能薄膜和器件(OFFD)广泛应用于新型显示器、固态照明、信息传输和存储、新能源和光化学等领域。例如,作为核心部件的发光薄膜是无机和有机晶体管不可缺少的部分;发光二极管(LED)作为新兴光电器件,相比传统光源发光效率和亮度更高,已应用于智能表面和照明^[1-2];太阳能电池作为清洁能源储存装置,广泛应用于不依赖电源的电子系统^[3];光探测器和传感器也在通信、环境、生物和军事方面有着普遍应用^[4-5]。电子领域的快速发展,对 OFFD 的发展提出了更高的要求,如更高色彩纯度的 LED 和更高转换效率的太阳能电池等。

为提高薄膜或器件的整体性能,人们在薄膜的材料组成、形貌、制备方法以及器件结构设计和优化方面开展了大量工作。发光薄膜的传统制备方法包括蒸发法、溶胶-凝胶法、溅射法、喷雾热解法和真空沉积法等,每一种方法又可细分为多种具体技术。在过去的几十年里,这些方法在制备发光薄膜方面发挥了巨大作用。然而,它们存在一定的局限性。如溶胶-凝胶法具有成本低、工艺简单、无需真空设备、可大面积沉积和微量掺杂等优点,已成功应用于 Y_2O_3 : Er、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{TiO}_3$: Pr 和 SnO_2 : Sb 等发光薄膜制备,但其成分和生长方向不能准确控制^[6-7];溅射法已被广泛用于场发射显示装置、真空荧光灯,特别是电致发光薄膜,已成功制备了 Ga_2O_3 : Mn、 Y_2O_3 : Mn、 ZnO : Al、 La_2O_3 : (Bi, RE) 等电致发光器件,但其设备昂贵、成本高,且不适合大面积薄膜的制备^[8-11];喷雾热解和真空沉积均存在材料浪费的问题。

当前,光电器件主要存在的问题包括:1) 有机 LED 色纯度好、成本低且效率高,可应用于要求灵活性的场合,但对环境中的光、热、氧和水分敏感,导致性能不稳定,寿命短^[4, 12-13];2) 无机 LED 性能稳定,但发光色纯度不高;3) 有机太阳能电池性能尚不够稳定^[12],而无机太阳能电池虽然性能稳定,光电转换效率却较低;4) 钙钛矿太阳能电池的转换效率目前可达到 26.7%,但稳定性依然不理想,而且往往含有重金属铅,会带来环境危害^[14]。此外,由于转换效率随着电池面积的增加而明显下降,导致制备大面积钙钛矿太阳能电池困难^[15]。为解决这

些问题,人们进行了大量研究。Weijer 等通过等离子体增强化学气相沉积过程引入 2 层 150 nm 的 SiN 封装 OLED (玻璃-ITO-有机层-LiF/Al),同时在有机层中加入 CaO 纳米颗粒,研究表明,在 60 °C/90% 相对湿度的加速气候实验条件下,8 cm² 的 OLED 黑点形成延迟了 6 000 h,相当于大气环境条件下 20 年^[16]。Huang 等使用刮涂法制备了大面积的钙钛矿太阳能电池,在 33.0 cm² 和 57.2 cm² 的面积上分别实现 15.3%和 14.6%的效率^[17]。由此可见,近年来报道的解决方案均基于对材料改进和调整以改善性能,相关的综述也主要集中在这些方面^[18-19]。

增材制造(AM),是近年来材料和机械行业发展的热点之一,具有材料浪费少、制造工艺简单、可成形复杂结构零件、无需模具、成本低、材料兼容性强、可实现大面积制造、个性化图案设计等优点,已成为实验室和工业领域越来越普遍的制造技术,而且也在 OFFD 制备方面获得应用^[20-23]。主要方法包括喷墨打印、丝网印刷、电流体打印、微接触打印、转印、熔融沉积成型、选择性激光熔化、直接书写、光刻和气溶胶喷射打印等^[3, 20, 24]。这些方法的设计原理和具体形式不尽相同,但都是通过数字控制,逐层堆积材料,制造出复杂的三维物体。众所周知,除材料成分外,微结构是影响材料性能的决定性因素之一。研究表明,调控材料结构,特别是微纳尺度结构,是改善性能的重要途径。如文献[25-26]发现卤化物钙钛矿薄膜中离散的、纳米级的团簇限制了器件的性能,而在纳米尺度上进行结构和成分的调控,可以使卤化物钙钛矿器件获得更优性能。

基于上述优势,增材制造技术已被大量用于 OFFD 的研究,主要集中在材料成分设计和器件结构方面^[2, 27-29]。近年来,增材制造在微纳尺度结构调控方面取得了一些新进展,如 Gu 等基于气溶胶喷射打印技术,在微纳尺度上实现了对二维材料微结构的原位调控^[30]。本工作系统总结了增材制造技术应用于 OFFD 领域的研究进展,对本领域的研究重点进行了概述,并展望了面向未来新型高性能光电功能材料和器件的增材制造技术的发展方向。

1 增材制造 OFFD 的主要方法

增材制造技术将制备 OFFD 变得更加简单和方便。但是在实际研究和应用中,不同的增材制造技术,所适用的材料类型不尽相同,而且所制备样品在复杂性和打印分辨率方面也有所不同^[31]。如喷墨打印设备简单,适用于导电聚合物、金属纳米颗粒和石墨烯等多种材料,但是对所打印墨水的黏度

范围要求严格,且喷嘴容易堵塞;电流体打印克服了喷墨打印喷嘴容易堵塞的问题,但是不适合多元材料;气溶胶喷射打印适用于多种材料和多元材料,而且可以实现不同材料的同步打印或交替打印,尤其在微纳结构调控方面具有显著优势。表 1 对比了喷墨打印、电流体打印、直接书写和气溶胶喷射打印等增材制造技术的优势和各自的局限性。

表 1 不同增材制造光电功能薄膜技术对比

Table 1 Comparison of different additive manufacturing techniques for optoelectronic functional films

Additive manufacturing Techniques	Available materials	Printing resolution	Advantages	Limitations
Aerosol jet printing	Metals, polymers, carbon materials, quantum dots, composite materials, biomaterials	$\geq 10 \mu\text{m}$	Simple process, wide range of materials applicability, structure modulation in the micro/nanoscale	Not suitable for preparing large structures
Inkjet printing	Conductive polymers, metal nanoparticles, carbon nanotubes, graphene	$< 50 \mu\text{m}$ ^[32]	Simple device, low-cost, large-area available, flexible and controllable	Difficult in 3D molding, low resolution, narrow range of ink viscosity, easily nozzle clogging
Electrohydrodynamically printing	Polymers, pixel dots, quantum dots, metal nanoparticle inks, salt solutions, photoresists, carbon materials, biomaterials	Tens of nanometers to micrometers ^[33]	Wide range of ink applicability, high resolution, without nozzle clogging	Not suitable for multiple materials, limited maximum height, difficult in precise control
Direct writing	Metals, ceramics, polymers, hydrogels, composites, biological cells, food	A few micrometers	Multifunctional, non-planar omnidirectional construction of 3D model	Post-processing required

1.1 气溶胶喷射打印

气溶胶喷射打印是一种新型的非接触式数控薄膜打印技术。墨水经超声或气动雾化后,形成的的气溶胶液滴经载气传输,在打印头由环形束缚气体约束形成微尺度的限域空间,原理示意图如图 1 所示。这种限域不仅有利于提升液滴在基板表面沉积的位置精度,更为液滴作为微反应器在基板上的沉积、组装过程提供了契机。因此,作为一种过程简单、材料兼容性强、溶剂选择范围宽、打印精度

高、可实现小型化、个性化和批量化制备的新型增材制造技术,气溶胶喷射打印在能源、光电、催化和生物医药等领域极具应用前景^[34-35]。

Cao 等采用气溶胶喷射打印技术,制备了无迟滞现象的碳纳米管薄膜晶体管^[36]。该晶体管的碳纳米管半导体层、金属电极层和绝缘栅极介质层全部是通过气溶胶喷射打印制备而成,在超过 1 000 次的强力弯曲测试中,该器件表现出极好的稳定性。然而,气溶胶喷射打印作为一种极具发展潜力的增材制造技术,在光电领域的具体应用还较少,有待进一步探索。

1.2 喷墨打印

喷墨打印是一种简便、低成本的制造方法。墨水在压电或鼓泡的作用下与液体母体分离,然后在重力和空气阻力的共同作用下,沉积到基材表面。打印头或工作台根据预先设计的图案移动,最后得到各种图案^[37-38]。

喷墨打印制备光电功能薄膜已取得了许多进展。Lin 等通过结合喷墨打印和溶胶-凝胶策略,在 ITO 导电玻璃上成功制备了微米级 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发光薄膜,经热处理后,在紫外光照射下观察到 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 转变导致的红光(图 2a)^[39]。这表明喷墨打印

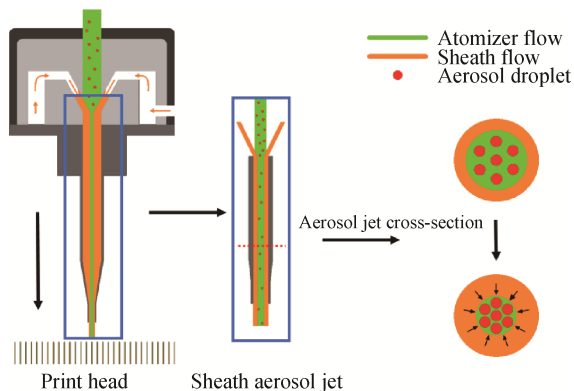
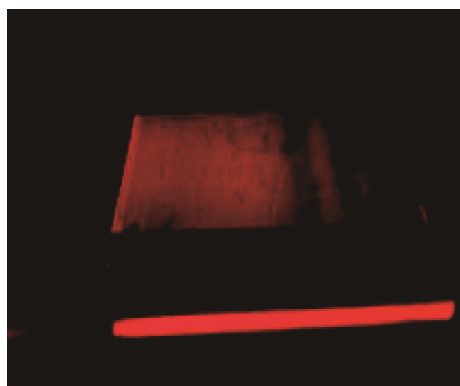


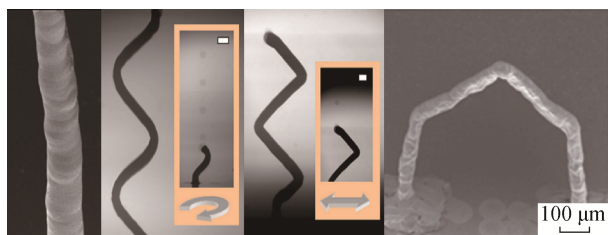
图 1 气溶胶喷射打印原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the principle of aerosol jet printing

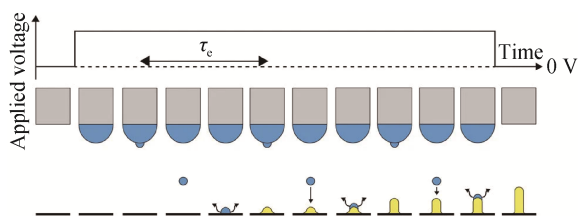
可以与溶胶-凝胶法兼容。Xiong 等利用喷墨打印制造了量子点发光二极管(QLED), 电流效率达到 $28.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 最大外部量子效率 (EQE) 超过 17.0%, 与旋涂法制备的 QLED (19.8%) 相当^[40]。但这些研究并不涉及微结构调控。Ko 等采用喷墨打印金属纳米颗粒, 在低温下构筑多种 3D 微金属结构, 包括微金属柱阵列、螺旋、之字形和微桥(图 2b), 在低温下实现了与塑料兼容的金属微互连的直接 3D 打印过程^[41]。Galliker 等提出了一种纳米尺度电动液压方法, 实现了灵活、廉价、按需和可扩展的功能性纳米结构的制造(图 2c)^[42]。这涉及到纳米级的打印精度、软着陆流体力学、溶剂快速汽化和墨水胶体自组装, 形成一个基底直径等于单个纳米液滴直径的支架。这些研究在喷墨打印调控微纳结构方面,



(a) Digital photograph exhibiting the red-emission $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ lines matrix prepared on ITO-coated glass and illuminated under 254 nm UV light



(b) Various 3D microstructures of metal NPs fabricated by inkjet printing



(c) Schematic diagram of nanoscale inkjet printing process

图 2 喷墨打印制备样品应用实况^[39]、微观形貌^[41]及纳米尺度喷墨打印示意图^[42]

Fig. 2 Actual application^[39] and microscopic morphology^[41] of the samples prepared by inkjet printing and the schematic diagram of nanoscale inkjet printing^[42]

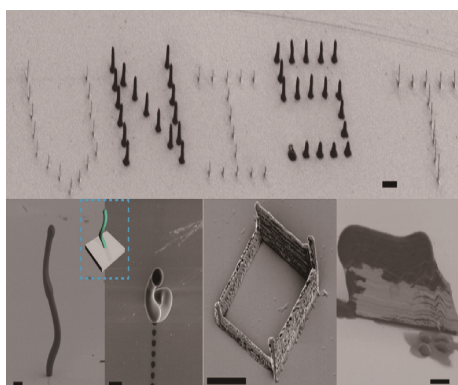
仅停留在制备简单的柱状结构, 对于构建更复杂的三维结构尚需进一步的研究。

1.3 电流体打印

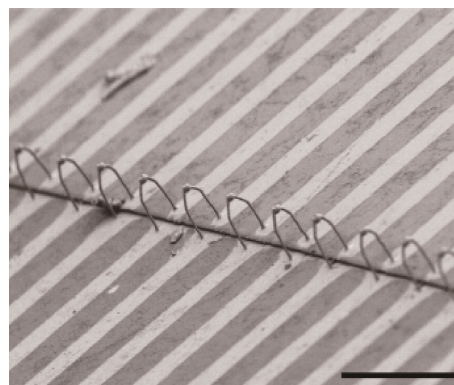
电流体打印与喷墨打印在本质上存在区别: 首先, 它不使用电阻加热器、压电传感器或声波来产生液滴, 而是使用电场; 其次, 它以拉动液体取代推动液体。因此, 电流体打印的墨水适用范围较宽, 包括不适合喷墨打印的高黏度油墨材料; 此外, 电流体打印可使用相对较细的喷嘴, 而且分辨率可以达到亚微米范围, 同时喷嘴无堵塞^[2, 43]。

Park 等使用疏水喷嘴通过电流体打印实现了复杂的三维结构, 包括具有高长宽比的柱阵列、墙、螺旋结构和拱形桥(图 3a)。此外, 他们还制备了葱和银的异质柱状结构。该研究证明了通过塑料基底上的银的三维互连, 用异质材料垂直组装三维图案的能力(图 3b)^[44]。然而, 电流体打印一般采用单喷嘴, 打印效率较低。通过电流体打印喷出的射流或液滴其尺寸可比喷嘴尺寸小, 所以可以实现高分辨率图案的打印。Poulikakos 等利用电流体打印成功地制造了高纵横比纳米金属网线, 宽度为 80~500 nm, 高度为 200 nm~1.5 μm , 在提高电性能的同时保持了高透光率和低方块电阻(相对透光率为 94%时, 电阻为 $8 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$; 方块电阻为 $20 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 时, 透光率为 97%) (见图 3c), 解决了透明电极普遍存在的高导电性和高透光率之间的矛盾^[45]。

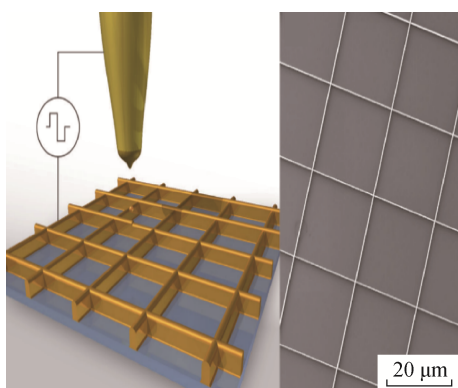
电流体打印也可用于制备光电器件。Park 等制造了一个混合增材制造系统, 该系统结合了数字光处理和连续电流体打印, 可实现在三维机械框架上全 3D 打印制造光电器件, 解决了可打印材料、打印分辨率和加工温度受限的问题。同时, 该系统不仅可以制造透明 OLED, 而且可以在大气条件下制造出具有各种外形的有源光电器件, 且无需额外的热干燥/退火步骤。利用该技术实现了 3D 打印眼镜式显示器^[46]。为提高电流体打印的生产效率, Kim 等设计了一个平行多喷嘴电流体打印系统(图 3d), 并引入非均匀电场来精确控制喷射出的纳米液滴的微观路径。已经证明了银、CdSe/ZnS 量子点及其复合材料的纳米网和纳米墙的平行制造, 为打印纳米结构的形状、位置和组分和控制提供了一个新的策略^[47]。这些研究在微纳尺度上实现了构建三维结构所需的基本单元的制备, 但是在更为复杂的结构制备上仍然需要进一步探索。另外, 由于该技术单喷嘴打印较慢, 如何提升工作效率也是值得关注的研究方向。



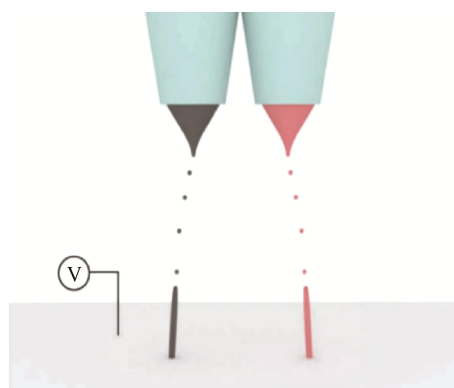
(a) Various 3D structures fabricated by electrohydrodynamic printing



(b) SEM image of bridge-like Ag interconnects



(c) Schematic and physical images of high-aspect-ratio nanowires fabricated by electrohydrodynamic printing



(d) Schematic showing EHD printing of 3D nanostructures using a double barreled glass nanopipette

图 3 电流体打印制备的各种三维异质结构^[44]、高长宽比结构^[45]和双喷嘴电流体打印 3D 纳米结构的示意图^[47]Fig. 3 Various 3D structures^[44] and high-aspect-ratio structures^[45] fabricated by electrohydrodynamic printing and the schematic showing EHD printing of 3D nanostructures using a double barreled glass nanopipette^[47]

1.4 直接书写

直接书写技术工艺简单, 而且成本低, 是当前增材制造技术中应用最广泛的技术, 其主要过程是对墨水施压, 然后从喷嘴挤出并沉积在基板上, 最小的特征尺寸可达几微米。

Gratson 等率先采用直接书写技术制备光电元件的微孔结构(图 4a)^[48]。进而文献[49]开发了墨水直写法, 利用微观或纳米级液体半月板的热力学稳定性, 在大气环境下把纯铜和铂的三维结构“写”在平面和梯形上, 打印的导线直径小于 1 μm 。直接书写技术同样也可被用来制造柔性器件。Kim 等基于纳米尺度的聚合物半月板引导, 开发了精确 3D 书写, 制备出高拉伸性有机纳米线阵列, 还制造了聚 3, 4-乙炔二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT: PSS)三维纳米拱门(图 4b), 用于可拉伸电子器件(拉伸超过 270%而不影响电性能), 半径为 1.0 μm 的 PEDOT: PSS 拱门连接 2 个 LED, 伸长率可达 265%(图 4c)^[50]。近年来, 研究人员不仅使用直接书写来制造 3D 结构, 而且还将其应用于光电器件, 并取得了良好的效果, 如文献[51]利用全印刷方法来制造三维分层

结构的纤维素气凝胶多功能传感器, 在应用于摩擦纳米发电机时, 该结构有效利用率更高, 有助于改善器件摩擦电响应。

直接书写要求油墨具有适当的黏度和表面张力, 否则印刷效果就不理想。然而, Dickey 等设计了一种新的策略, 可以将直接书写应用于低黏度液体印刷(图 4d), 协调了油墨低黏度和表面张力难以控制问题。在室温下, 低黏度液态金属暴露在空气中, 会立即在液态金属表面形成厚度约 1 nm 的钝化层, 可以稳定微观结构。GaIn (质量分数: 75% Ga, 25% In)被用来制造一个稳定、独立的三维微结构圆柱体, 其直径为 200 μm , 高度可达 1 cm, 长径比明显超过了 π 的 Rayleigh 稳定极限^[52]。但是, 鉴于过程中存在的堵塞和滴漏现象, 直接书写对墨水的要求依然很严格。作为一种简便的增材制造技术, 拓宽适合的墨水配方, 势必能推动该技术的进一步应用。

过程简单易控的喷墨打印、电流体打印和直接书写等增材制造技术, 在微纳尺度调控结构方面均取得不同程度的应用, 对材料和器件性能的提升起到促进作用。但是, 已有报道大多是在微米或纳米

尺度上的调控, 尚没有在多尺度下同时实现对材料结构的原位调控, 而这对于器件的制备和性能极为重要。气溶胶喷射打印过程中通过进一步开发其液

滴的微反应器功能, 在调控材料微纳结构方面具备优势, 此技术有望成为材料结构多尺度调控的有力手段。

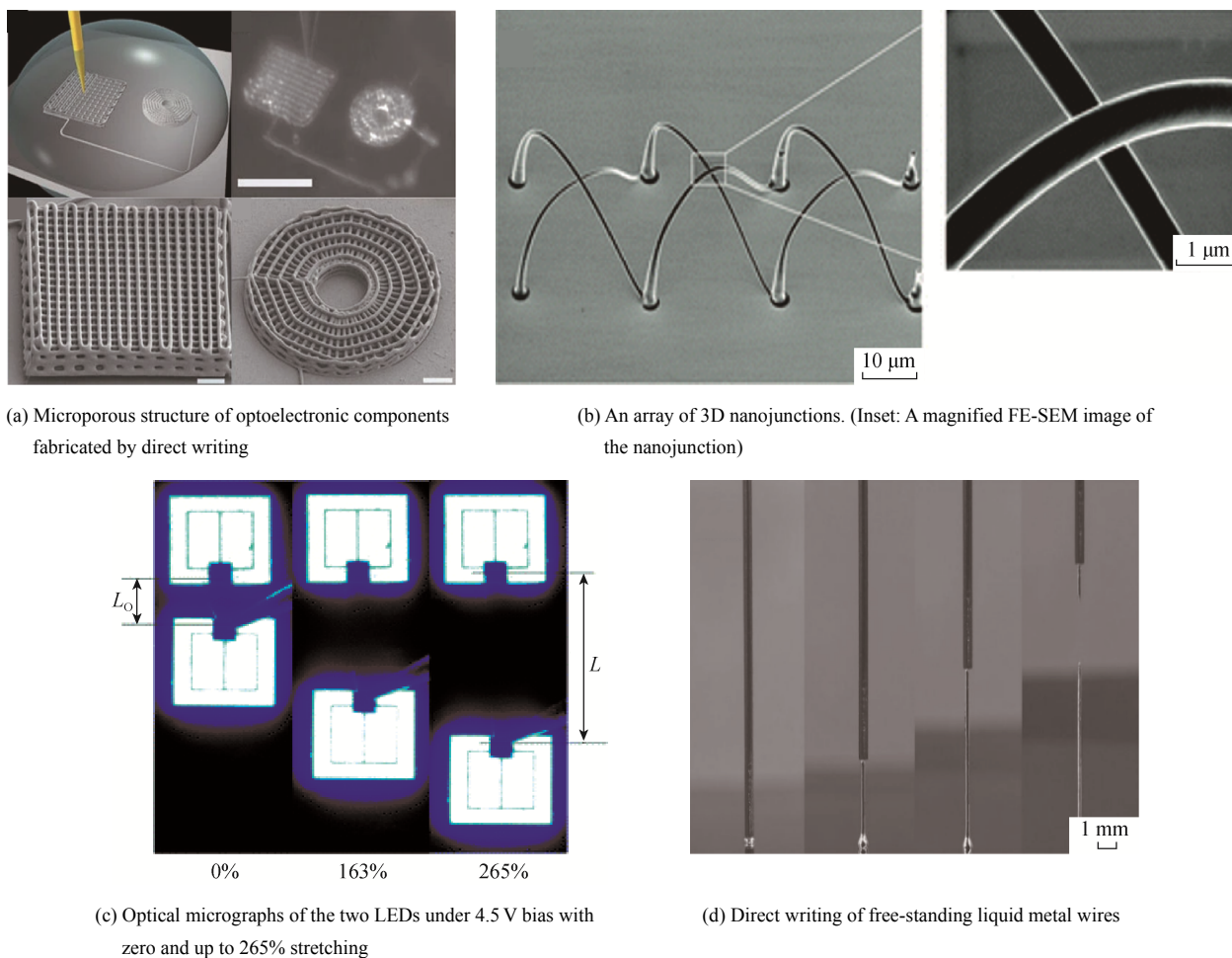


图4 直接书写制备三维周期性结构^[48]、纳米阵列^[50]、可拉伸LED^[50]和自由站立的液态金属^[52]
Fig. 4 Direct writing to fabricate 3D periodic structures^[48], nanoarrays of 3D nanojunctions^[50], stretchable LEDs^[50], and free-standing liquid metal wires^[52]

2 增材制造 OFFD 先进材料

适用光电薄膜和器件的材料众多, 包括金属、氧化物、聚合物、盐类、MXene 和碳基材料等, 目前已对前4种材料进行了较多综述, 包括材料制备、影响光电性能的主要因素以及存在的问题等^[3, 5, 53–55]。近年来, MXene 和碳基材料作为新兴的光电材料, 引起广泛关注和研究。

2.1 MXene

2011年, 文献[54]报道通过将 Ti_3AlC_2 置入氢氟酸溶液中制备出 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 这是 MXene 家族第1个成员。之后, 10多种 MXene 相继问世^[57–60]。MXene 作为一类二维材料, 可以通过选择性地蚀刻 MAX 中的 A 元素成功制备, 通式为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ (M 为前期过渡金属; X 为 C 和/或 N; n 为 1 到 3 之间的整数;

T_x 代表表面官能团), 其具有易制备、类金属导电性、高比表面积、亲水性强、良好机械性能、高透光率和丰富的表面官能团, 且适合溶液处理等特点, 在化学、材料科学、电池、超级电容器、光学器件、电子器件、催化剂、药理学等研究领域受到广泛关注和大量研究。研究表明, 基于 MXene 的开发器件展示了优异性能^[61–63]。

近年来, 通过增材制造技术构筑基于 MXene 的先进材料与器件的研究取得较大进展。Zhu 等利用氧化石墨烯和 MXene 作为物理交联剂, 形成动态和稳定的 3D 网络, 获得触变性纳米线凝胶, 解决了 3D 打印功能纳米线油墨中非活性添加剂的问题^[65]。纳米线和纳米片间的协同规避了添加剂后处理去除过程, 同时最大限度地提高了打印结构中纳米线的功能。利用这一策略, 成功制备各种金属和半导体纳

米线凝胶,并结合基于挤压的增材制造技术制备了三维自支撑结构。制备的银纳米线结构电导率可达 $40\,000\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Barg 等选择厚度为 $1\sim 3\text{ nm}$, 横向尺寸约为 $8\text{ }\mu\text{m}$ 的 MXene 作为电极材料和收集器材料,通过增材制造技术制造了微型超级电容器,获得的器件在电流密度 $1.7\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时达到了 $2.1\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高面积比电容,在电流密度 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时达到了 $242.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的质量比电容,循环 $10\,000$ 次后电容保持率超过 90% ^[66]。Liang 等配制了组分为 MXene、银纳米线、二氧化锰纳米线和富勒烯(最佳质量比为 $3.0:4.0:0.5:0.2$)的墨水,通过 3D 打印制备了用于微型超级电容器的厚叉指电极,然后通过单向冷冻来控制电极凝固形成蜂窝状多孔结构(图 5a)^[67]。在 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率下,该微型超级电容器面积比电容为 $216.2\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$,能量密度和功率密度分别为 $19.2\text{ }\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $58.3\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

作为一种极具应用潜力的材料,基于 MXene 的先进材料和器件的研究仍面临许多问题。由于

层与层之间的 van der Waals 相互作用,二维 MXene 的重新堆积阻碍了其自身优异性能的发挥^[68]。虽然围绕这个问题已经进行了一些研究,但已报道的策略全部基于化学的方法,过程复杂、不易控制,且涉及的试剂一般都有毒^[68-70]。传统增材制造技术在克服 MXene 重新堆积方面无能为力。气溶胶喷射打印以微液滴作为微反应器,在材料沉积的过程中,伴随着传热、传质以及材料变形^[71],可有效解决上述问题。文献[30]基于气溶胶喷射打印技术,合理调控打印参数,以二维 MXene 纳米片为原料,制备出了微纳米级的 MXene 褶皱球、类管状、类花瓣状形貌,有效避免了 MXene 的重新堆积。

2.2 碳基材料

碳基材料包括活性炭、多孔碳、石墨烯、还原氧化石墨烯和碳纳米管等,它们具有良好的导电性,是一类特别重要的电极材料。表 2 为近年来碳基材料作为光电器件电极材料的主要研究进展。

表 2 应用于光电器件电极的碳基材料

Table 2 Typical carbon-based materials for making electrodes for optoelectronic devices

Electrode materials	AM methods	Devices	Performance of devices	Reference
Reduced graphene oxide	Direct writing	Microsupercapacitor	High areal specific capacitance of $101\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ at a current density of $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $111\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ at a scan rate of $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	[76]
ZnO/3D-printed graphene	Direct writing	Electrode	The material shows a capacity of $325\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, a capacitance retention of 92% after $5\,000$ scans	[77]
Graphene aerogel/MnO ₂	Direct writing	Electrode	A record-high areal capacitance of $44.13\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$	[78]
Graphene-based	Direct writing	Sensor	Detected H ₂ O ₂ at a working potential of 0.3 V with a $1.91\text{ }\mu\text{M}$ detection limit and sensitivity of $64\text{ nA}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	[79]
Graphene/PLA	Direct writing	Cell	Open circuit potential 0.425 V and maximum peak power density of $4.15\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ at a current density of $13.36\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	[80]
MoS ₂ -graphene aerogels	Inkjet printing	Battery	A high initial specific capacity over $429\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ in the potential range of $2.5\sim 0.10\text{ V}$ (vs Na ⁺ /Na)	[81]
Graphene oxide/Li	Direct writing	Battery	An areal capacity of $13.3\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ at $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	[82]
Graphene-based conductive filament	Fused deposition modeling	Supercapacitor and sensor	A specific capacitance of $98.37\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. A photocurrent response that expectations similar to $724.1\text{ }\mu\text{A}$ and a detection limit of $0.05\text{ }\mu\text{M}$	[83]
Reduced graphene oxide	Direct writing	Supercapacitor	Cyclic stability up to $1\,000$ cycles	[84]

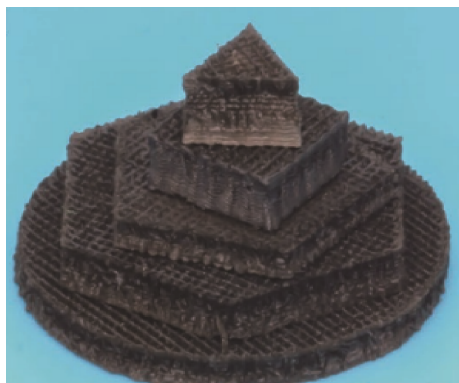
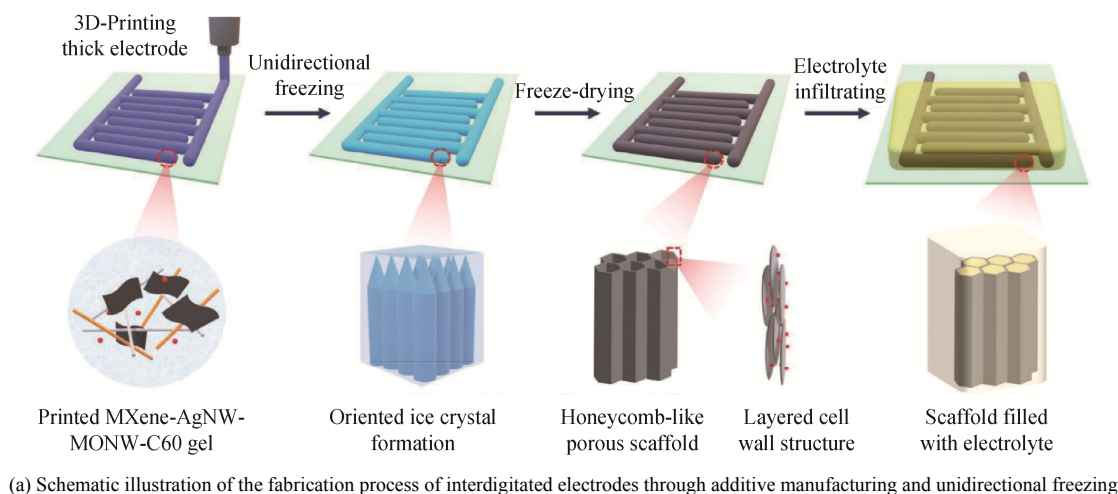
作为一种碳材料,石墨烯气凝胶内部充满了相互连接的孔隙,因其高导电性、高比表面积和高孔隙率等特点受到关注^[72-73]。Xu 等直接印刷了氧化石墨烯油墨,其中,添加了 Ca²⁺作为胶凝剂,并在空气和室温下制造了具有可编程微晶格的 3D 结构电极(图 5b),组装的器件在电流密度为 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的质量比电容为 $213\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ (在电流密度为 $100\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时为 $183\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$),并在 $50\,000$ 次循环后保持率超过

90% ^[74]。Lu 等以氧化石墨烯为原料,加入赝电容物质,利用直接书写制备了周期性石墨烯基复合气凝胶,解决了由于石墨烯堆积造成的低比容量而导致应用受限的问题(图 5c)。由 2 个不同的 4 mm 厚的电极组装成的非对称超级电容器,在电流密度为 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,质量比电容为 $149.71\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,能量密度为 $52.64\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。此外,循环 $10\,000$ 次后,电容保持率达到 95.5% ^[75]。同年,Zhang 等也使用直接书写

制备了氧化石墨烯气凝胶电极, 组装的微型超级电容器在电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时显示出 $101 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面积比电容^[76]。

尽管碳基材料特别是石墨烯其实际应用取得一

定进展, 但大规模生产还存在较大挑战。事实上, 适合石墨烯大规模生长的基底材料一直是困扰研究人员的难题之一, 电解铜箔是目前发现的最佳基底材料, 但制造理想铜箔本身就是一项艰巨的任务。



(b) 3D printed GO microlattices with varied size

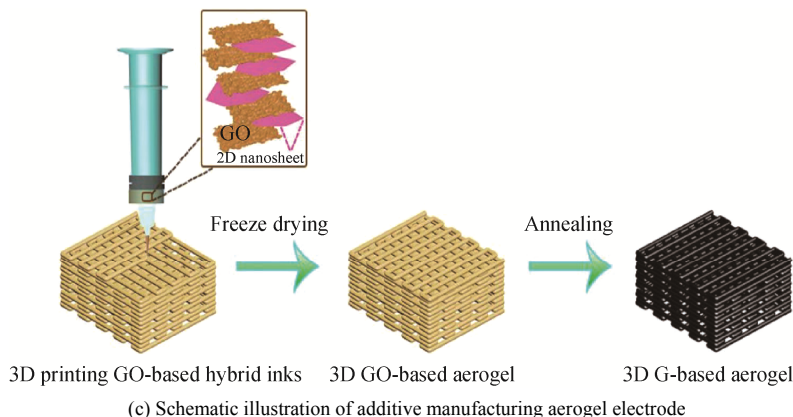


图5 3D 打印 MXene 基^[67]和 C 基^[75]电极示意图和 3D 打印 GO 微晶石实物图^[74]

Fig. 5 Schematic diagram of 3D printing of MXene^[67] and C-based^[75] electrodes and physical image of 3D printing of GO microlattices^[74]

3 增材制造光电器件

3.1 LED

LED 是一种常见且应用广泛的光电器件, 通过电子和空穴的结合释放能量, 将电转化为光。它具有节能、环保、响应快、价格低等优点, 被广泛应用于照明和显示领域。LED 的关键性能参数主要包括发光效率、发光强度、颜色纯度、稳定性和寿命。长期以来, 为提高 LED 的上述性能, 研究主要集中在 3 个方面: 1) 发光材料的选择。包括金属氧化物、金属盐类、有机聚合物、过氧化物材料和量子点材料; 2) 制备方法优化。传统方法包括溅射法、气相沉积法、蒸发法和溶胶-凝胶法。近年来增材制造技术如喷墨打印被用于 LED 的制造过程; 3) 器件结构优化。LED 本身是结构简单的 $p-n$ 结半导体, 增

加额外的功能层, 如空穴注入层、空穴传输层或空穴阻断层可以提高其发光效率^[85]。He 等将光聚合与室温原位钙钛矿沉淀结合, 用投影微立体光刻技术使 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米颗粒均匀地分布在基体中, 大大改善了钙钛矿在不同 pH 值和温度下或在水中的稳定性, 并表现出良好的伸展性(大于 950% 的伸长率), 制造了白光 LED^[86]。McAlpine 等在非平面衬底上 3D 打印了 LED^[87]。然而, 这些研究仅仅是使用了某一增材制造技术, 在制备方法尚有所创新, 但都没有在微纳尺度有效地调节薄膜或器件的结构。

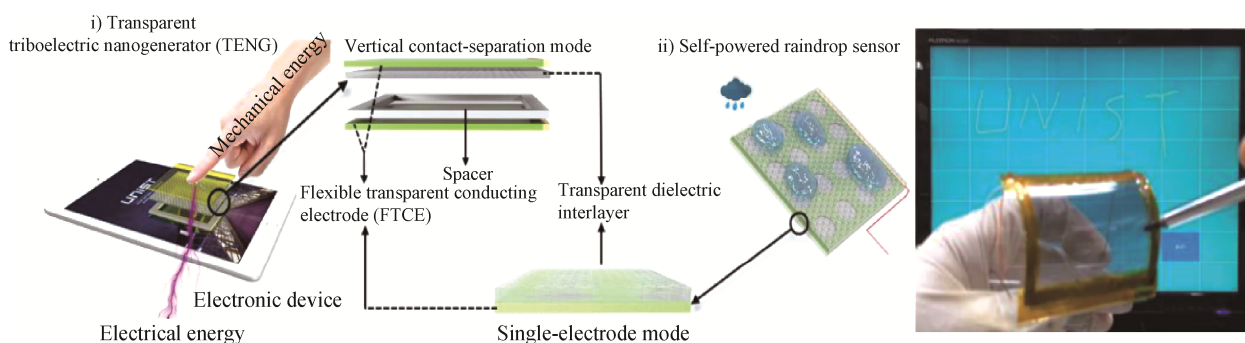
3.2 传感器

光电传感器是一类重要的光电器件, 在电子、军事、安全和环境等领域不可或缺。近年来, 增材制造传感器的研究相继被报道。触摸传感器在消费

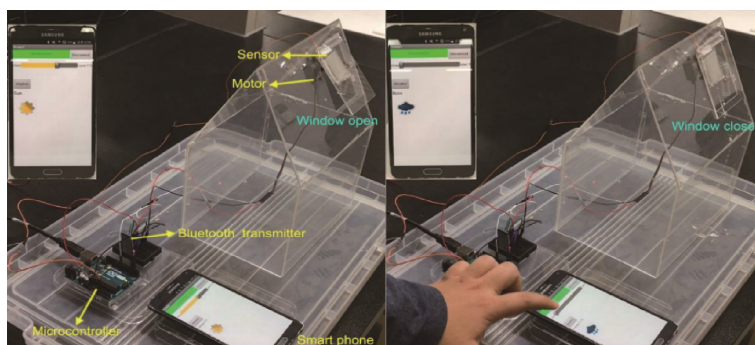
类电子产品中非常普遍,尤其是柔性电子产品,其性能受到用于制造电极的透明导电材料的影响。Qin 等在柔性基底上直接打印银纳米墨水,通过电流体打印在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜上制造了电容式触摸传感器^[88]。这项研究为在微尺度上快速制作触摸屏或微流控检测传感器的原型提供了基础。

摩擦纳米发电机(TENG)自 2012 年发明以来,受到广泛关注,其主要特点是质量轻,提供的能源清洁环保,且具有可持续性^[89]。TENG 作为一种可

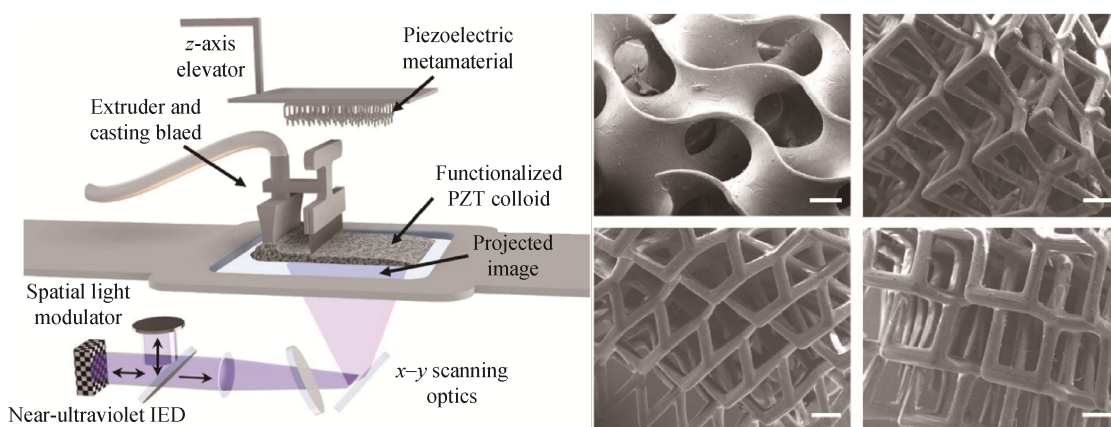
以收集多种形式的机械能并转化为电能的器件,在触摸屏和电子领域具有潜在应用。用于触摸屏传感器的 TENG 需要有良好的透明度。然而,同时实现高透明度和高能量转换效率是一个挑战。Baik 等提供了一种先进的高透明度柔性 TENG 制造策略^[90]。多孔、金字塔型、具有高压缩性的三维微/纳米结构的聚二甲硅氧烷(PDMS)夹层也被成功制造(图 6a)。当施加外力时,电极间距减少,介电常数迅速增加,导致电容增加,TENG 的发电量明显改善。在这项研究中,通过喷墨打印制备的 Ag 基柔



(a) Schematic of transparent triboelectric nanogenerator on an electronic device and demonstration of the FTCE-integrated TSP under a bending condition



(b) Photographs of wireless transmission of the TENG signal to a smartphone



(c) Schematic illustration of the high-resolution additive manufacturing system and SEM images of 3D-printed piezoelectric microlattices

图 6 增材制造摩擦纳米发电机的实际应用^[90]和制备高压电特性复杂结构体应用^[91]

Fig. 6 Additive manufacturing of triboelectric nanogenerators^[90] and complex piezoelectric structures^[91]

性透明导电电极具有高透光率(大于 93%)和低方块电阻($18.5 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$), 基于多孔金字塔的 TENG 具有 $3.2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高功率输出(电压为 80.8 V, 电流密度为 $28.4 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)。基于这项研究, 展示了一种自供电的电子雨滴检测传感器(图 6b)^[90]。Gao 等利用全印刷技术制造了一种具有 3D 微纳分层结构的生物相容性纤维素基 TENG(AP-TENG)^[51]。印刷的微结构和纳米纤维素气凝胶的纳米多孔结构有助于提高器件的接触面积、表面粗糙度和机械弹性, 从而提高了摩擦响应。与传统方法相比, 制作的 AP-TENG 的输出电压提高了近 175%。接触角为 0° 的 AP-TENG 的性能优于接触角为 45° 和 90° 的 AP-TENG, 可有效收集机械能来驱动 88 个 LED, 并作为 1 个自供电的传感器来监测手指和腿的运动。可降解的亲水纤维素和 3D 分层多孔结构气凝胶的结合使 AP-TENG 具有良好的吸水性能, 获得了高灵敏度的湿度传感器, 响应比高达 5:1。此外, Maurya 等充分利用增材制造技术进行精确的结构设计和制备, 制造出具有高压电特性的结构体, 并实现了不同方向的压力定向响应, 可用于制造各种智能传感器(图 6c)^[91]。

尽管取得一些进展, 增材制造在传感器领域的发展仍然任重道远。首先, 当前的增材制造主要停留在制备部件的水平, 在全印刷制备整个器件方面依然存在很大挑战; 其次, 所采用的增材制造技术多为传统方法, 利用新型增材制造技术, 如气溶胶喷射打印等, 制备性能更加优异的传感器仍然亟需探索。

3.3 其他

除以上讨论的 LED 和传感器之外, 通过增材制造其他类型的光电器件如光电探测器、晶体管等也取得一定进展。如 Lin 等结合喷墨打印和阳极氧化铝限域策略, 制备了高度有序的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿纳米线阵列, 并将其用于各向异性的偏振器。该偏振器具有 21.6% 的高光致发光外量子效率, 并能发射出偏振度高达 0.84 的高偏振光。这是在钙钛矿材料中首次突破 0.8 度^[92]。Kanicki 等报道了一种可以在弯曲的凹面玻璃基板上制造出半球形的有机光电二极管阵列的方法^[93]。

4 结论和展望

近年来增材制造技术在制造光电功能薄膜和器件方面取得了显著进展, 包括喷墨打印、电流体打印和直接书写等在内的增材制造技术成功实现制备

了多种材料的螺旋柱、微柱阵列、壁形等三维结构, 同时突破了同一结构的单一材料限制, 实现了不同材料之间的有效“嫁接”, 在应用于集成电路、透明电极和光学显示等领域时显示出良好的性能, 展现了在开发新型光电功能器件时的巨大潜力。但是, 当前这些技术仍受限于单一的尺度及简单三维构型, 而高性能光电功能薄膜和器件的开发亟需增材制造技术实现在微纳尺度上的有效调控及复杂结构的构筑。气溶胶喷射打印作为一种新型且高效的增材制造技术, 基于其液滴的微反应过程, 在打印过程中可以实现纳米结构的原位控制形成, 展现了在多尺度上原位调控微结构并进而构筑复杂三维结构的能力, 为未来新型高效光电功能薄膜和器件的开发提供了契机。材料是开发光电功能薄膜和器件的基础, 特定的增材制造过程对材料的适用性有具体的要求。当前新型的光电功能材料不断涌现, 如近年来新兴的 MXene 和碳基材料, 通过增材制造技术有效实现了对三维导电网络和电极等的构筑。在应用于光电器件的开发时, 增材制造技术也显示出巨大优势, 如打印的 LED、传感器和纳米摩擦发电机等器件性能表现优异, 通过将器件与柔性可穿戴紧密结合, 有望在人工智能领域发挥更大的作用。

在增材制造先进光电材料和器件过程中, 同时实现对材料结构的多尺度调控是提高其性能的关键因素。今后对光电薄膜和器件的增材制造技术研究应着重于以下几个方面: 1) 材料及墨水配方的开发。具体的增材制造技术对墨水的浓度、黏度、表面张力、流变性能有相应的要求, 当前, 随着新型光电材料的不断出现, 亟需对其配方进行有针对性的开发; 2) 打印过程控制和结构调控。当前的打印技术的特征尺寸一般为微米级, 通过对打印过程的有效调控, 实现纳米尺度的原位结构调控将进一步提升材料和器件性能。通过深入开发气溶胶喷射打印过程中液滴微反应器的能力, 有望为实现多尺度材料结构调控提供契机; 3) 新型增材制造技术的开发。光电功能薄膜和器件小型化、微型化和集成化发展趋势亟需新型的增材制造技术和过程。

参考文献:

- [1] SASABE H, KIDO J, Development of high performance OLEDs for general lighting[J]. J Mater Chem C, 2013, 1(9): 1699–1707.
- [2] ZHAN Z, AN J, WEI Y, et al. Inkjet-printed optoelectronics[J]. Nanoscale, 2017, 9(3): 965–993.
- [3] PANG Y K, CAO Y T, CHU Y H, et al. Additive manufacturing of batteries[J]. Adv Funct Mater, 2019, 1(30): 1906244.

- [4] LIU J, YANG Z, YE B, et al. A review of stability-enhanced luminescent materials: fabrication and optoelectronic applications[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(17): 4934–4955.
- [5] RIM Y S, BAE S H, CHEN H, et al. Recent progress in materials and devices toward printable and flexible sensors[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(22): 4415–40.
- [6] QIAO Y, GUO H. Upconversion properties of Y_2O_3 : Er films prepared by sol-gel method[J]. *J Rare Earths*, 2009, 27(3): 406–410.
- [7] KYÔMEN T, HANAYA M, TAKASHIMA H. Electroluminescence near interfaces between (Ca, Sr) TiO_3 : Pr phosphor and SnO_2 : Sb transparent conductor thin films prepared by sol-gel and spin-coating methods[J]. *J Lumin*, 2014, 149: 133–137.
- [8] MIYATA T, NAKATANI T, MINAMI T. Manganese-activated gallium oxide electroluminescent phosphor thin films prepared using various deposition methods[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 373(1): 145–149.
- [9] MINAMI T, KOBAYASHI Y, MIYATA T, et al. High-luminance thin-film electroluminescent devices using Y_2O_3 : Mn phosphor[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 443(1): 91–96.
- [10] NOMOTO J I, HIRANO T, MIYATA T, et al. Preparation of Al-doped ZnO transparent electrodes suitable for thin-film solar cell applications by various types of magnetron sputtering depositions[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(5): 1400–1406.
- [11] MIYATA T, ISHINO J I, SAHARA K, et al. Color control of emissions from rare earth-co-doped La_2O_3 : Bi phosphor thin films prepared by magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(22): 8095–8099.
- [12] LEIJTENS T, EPERON G E, NOEL N K, et al. Stability of metal halide perovskite solar cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(20): 23.
- [13] GATHER M C, KOHNEN A, MEERHOLZ K. White organic light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(2): 233–248.
- [14] KIM D, JUNG H J, PARK I J, et al. Efficient, stable silicon tandem cells enabled by anion-engineered wide-bandgap perovskites[J]. *Science*, 2020, 368(6487): 155.
- [15] 王爱丽, 汪舒蓉, 林红, 等. 钙钛矿太阳能电池的研究进展与关键挑战[J]. *硅酸盐学报* 2021, 49(7): 1306–1322.
WANG Aili, WANG Shurong, LIN Hong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1306–1322.
- [16] WEIJER P, BOUTEN P C P, UNNIKRISHNAN S, et al. High-performance thin-film encapsulation for organic light-emitting diodes[J]. *Org Electron*, 2017, 44: 94–98.
- [17] DENG Y H, ZHENG X P, BAI Y, et al. Surfactant-controlled ink drying enables high-speed deposition of perovskite films for efficient photovoltaic modules[J]. *Nat Energy*, 2018, 3(7): 560–566.
- [18] 徐春燕, 南海燕, 肖少庆, 等. 基于二维半导体材料光电器件的研究进展[J]. *电子与封装* 2021, 21(3): 71–85.
XU Chunyan, NAN Haiyan, XIAO Shaoqing, et al. Research progress of photoelectric devices based on 2D semiconductor materials[J]. *Electronics and Packaging (in Chinese)*, 2021, 21(3): 71–85.
- [19] 于超, 陈琛, 吴丹, 等. 喷墨打印钙钛矿光电器件的研究进展[J]. *液晶与显示* 2021, 36(1): 158–175.
YU Chao, CHEN Chen, WU Dan, et al. Research progress of inkjet printing perovskite optoelectronic devices[J]. *Chinese J Liq Cryst Disp (in Chinese)*, 2021, 36(1): 158–175.
- [20] JUNGST T, SMOLAN W, SCHACHT K, et al. Strategies and molecular design criteria for 3D printable hydrogels[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(3): 1496–539.
- [21] SINGH M, HARING A P, TONG Y, et al. Additive manufacturing of mechanically isotropic thin films and membranes via microextrusion 3D printing of polymer solutions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(6): 6652–6661.
- [22] BRUBAKER C D, NEWCOME K N, JENNINGS G K, et al. 3D-printed alternating current electroluminescent devices[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(19): 5573–5578.
- [23] 龚志远, 朱中琪, 黎子永, 等. 喷墨打印技术制造新能源器件研究进展[J]. *硅酸盐学报* 2021, 49(5): 855–866.
GONG Zhiyuan, ZHU Zhongqi, LI Ziyong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(5): 855–866.
- [24] YANG J, CHOI M K, KIM D H, et al. Designed assembly and integration of colloidal nanocrystals for device applications[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(6): 1176–1207.
- [25] NI Z Y, BAO C X, LIU Y, et al. Resolving spatial and energetic distributions of trap states in metal halide perovskite solar cells[J]. *Science*, 2020, 367(6484): 1352–1358.
- [26] DOHERTY T A S, WINCHESTER A J, MACPHERSON S, et al. Performance-limiting nanoscale trap clusters at grain junctions in halide perovskites[J]. *Nature*, 2020, 580(7803): 360–366.
- [27] CAMPOSEO A, PERSANO L, FARSARI M, et al. Additive manufacturing: applications and directions in photonics and optoelectronics[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(1): 1800419.
- [28] MATHIES F, LIST-KRATOCHVIL E J W, UNGER E L. Advances in inkjet-printed metal halide perovskite photovoltaic and optoelectronic devices[J]. *Energy Technol*, 2019, 8(4): 1900991.
- [29] XU X F, SUN L Y, SHEN K, et al. Organic and hybrid organic-inorganic flexible optoelectronics: Recent advances and perspectives[J]. *Synth Met*, 2019, 256: 116137.
- [30] WU Y, ZHAO D J, ZHANG J D, et al. Microscale curling and alignment of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene by confining aerosol droplets for planar micro-supercapacitors[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(48): 33067–33074.
- [31] GIACHINI P, GUPTA S S, WANG W, et al. Additive manufacturing of cellulose-based materials with continuous, multidirectional stiffness gradients[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(8): 11.
- [32] ERVIN M H, LE L T, LEE W Y. Inkjet-printed flexible graphene-based supercapacitor[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 147: 610–616.
- [33] ZHANG B, HE J K, LI X, et al. Micro/nanoscale electrohydrodynamic printing: from 2D to 3D[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(34): 15376–15388.
- [34] DEINER L J, REITZ T L. Inkjet and aerosol jet printing of electrochemical devices for energy conversion and storage[J]. *Adv Eng Mater*, 2017, 19(7): 1600878.
- [35] SECOR E B. Principles of aerosol jet printing[J]. *Flex Print Electron*, 2018, 3(3): 035002.
- [36] CAO C Y, ANDREWS J B, FRANKLIN A D. Completely printed, flexible, stable, and hysteresis-free carbon nanotube thin-film transistors via aerosol jet printing[J]. *Adv Electron Mater*, 2017, 3(5): 1700057.
- [37] SINGH M, HAVERINEN H M, DHAGAT P, et al. Inkjet printing-process and its applications[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(6): 673–685.
- [38] TEKIN E, SMITH P J, SCHUBERT U S. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles[J]. *Soft Matter*, 2008, 4(4): 703–713.

- [39] CHENG Z, XING R, HOU Z, et al. Patterning of light-emitting $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ thin films via inkjet printing[J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, 114(21): 9883–9888.
- [40] XIONG X Y, WEI C T, XIE L M, et al. Realizing 17.0% external quantum efficiency in red quantum dot light-emitting diodes by pursuing the ideal inkjet-printed film and interface[J]. *Org Electron*, 2019, 73: 247–254.
- [41] KO S H, CHUNG J, HOTZ N, et al. Metal nanoparticle direct inkjet printing for low-temperature 3D micro metal structure fabrication[J]. *J Micromech Microeng*, 2010, 20(12): 125010.
- [42] GALLIKER P, SCHNEIDER J, EGHLIDI H, et al. Direct printing of nanostructures by electrostatic autofocussing of ink nanodroplets[J]. *Nat Commun*, 2012, 3: 9.
- [43] PARK J U, HARDY M, KANG S J, et al. High-resolution electrohydrodynamic jet printing[J]. *Nat Mater*, 2007, 6(10): 782–789.
- [44] AN B W, KIM K, LEE H, et al. High-resolution printing of 3D structures using an electrohydrodynamic inkjet with multiple functional inks[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(29): 4322–4328.
- [45] SCHNEIDER J, ROHNER P, THUREJA D, et al. Electrohydrodynamic nanodrip printing of high aspect ratio metal grid transparent electrodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(6): 833–840.
- [46] AN H S, PARK Y G, KIM K, et al. High-resolution 3D printing of freeform, transparent displays in ambient air[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(23): 1901603.
- [47] CHEN M J, LEE H, YANG J, et al. Parallel, multi-material electrohydrodynamic 3D nanoprinting[J]. *Small*, 2020, 16(13): 1906402.
- [48] GRATSON G M, XU M J, LEWIS J A. Microperiodic structures-direct writing of three-dimensional webs[J]. *Nature*, 2004, 428(6981): 386–386.
- [49] HU J, YU M F. Meniscus-confined three-dimensional electrodeposition for direct writing of wire bonds[J]. *Science*, 2010, 329(5989): 313–316.
- [50] KIM J T, PYO J, RHO J, et al. Three-dimensional writing of highly stretchable organic nanowires[J]. *ACS Macro Lett*, 2012, 1(3): 375–379.
- [51] QIAN C C, LI L H, GAO M, et al. All-printed 3D hierarchically structured cellulose aerogel based triboelectric nanogenerator for multi-functional sensors[J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103885.
- [52] LADD C, SO J H, MUTH J, et al. 3D printing of free standing liquid metal microstructures[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(36): 5081–5085.
- [53] ZHAKEYEV A, WANG P, ZHANG L, et al. Additive manufacturing: unlocking the evolution of energy materials[J]. *Adv Sci*, 2017, 4(10): 1700187.
- [54] CHANG P, MEI H, ZHOU S, et al. 3D printed electrochemical energy storage devices[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(9): 4230–4258.
- [55] LI D, LAI W Y, ZHANG Y Z, et al. Printable transparent conductive films for flexible electronics[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(10): 1704738.
- [56] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Adv Mater*, 2011, 23(37): 4248–4253.
- [57] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, et al. Two-dimensional transition metal carbides[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1322–1331.
- [58] LUKATSKAYA M R, MASHTALIR O, REN C E, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide[J]. *Science*, 2013, 341(6153): 1502–1505.
- [59] GHIDIU M, NAGUIB M, SHI C, et al. Synthesis and characterization of two-dimensional Nb_4C_3 (MXene) [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(67): 9517–9520.
- [60] NAGUIB M, HALIM J, LU J, et al. New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(43): 15966–15969.
- [61] LING Z, REN C E, ZHAO M Q, et al. Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance[J]. *P Natl Acad Sci USA*, 2014, 111(47): 16676–16681.
- [62] ZHAO M Q, TORELLI M, REN C E, et al. 2D titanium carbide and transition metal oxides hybrid electrodes for Li-ion storage[J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 603–613.
- [63] NAGUIB M, COME J, DYATKIN B, et al. MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2012, 16(1): 61–64.
- [64] ZHANG Y Z, WANG Y, JIANG Q, et al. MXene printing and patterned coating for device applications[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(21): 1908486.
- [65] LIU S R, SHI X L, LI X R, et al. A general gelation strategy for 1D nanowires: dynamically stable functional gels for 3D printing flexible electronics[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(43): 20096–20107.
- [66] YANG W J, YANG J, BYUN J J, et al. 3D printing of freestanding MXene architectures for current-collector-free supercapacitors[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(37): 8.
- [67] LI X R, LI H P, FAN X Q, et al. 3D-printed stretchable micro-supercapacitor with remarkable areal performance[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(14): 12.
- [68] YU L H, FAN Z D, SHAO Y L, et al. Versatile N-doped MXene ink for printed electrochemical energy storage application[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(34): 8.
- [69] XIA M, CHEN B, GU, F, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets as a robust and conductive tight on Si anodes significantly enhance electrochemical lithium storage performance[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 5111–5120.
- [70] FAN Z D, WEI C H, YU L H, et al. 3D printing of porous nitrogen-doped Ti_3C_2 MXene scaffolds for high-performance sodium-ion hybrid capacitors[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(1): 867–876.
- [71] GU Z, ZHOU Z, HUANG Z, et al. Controllable growth of high-quality inorganic perovskite microplate arrays for functional optoelectronics[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(17): 1908006.
- [72] RACCICHINI R, VARZI A, PASSERINI S, et al. The role of graphene for electrochemical energy storage[J]. *Nat Mater*, 2015, 14(3): 271–279.
- [73] NIU Z Q, LIU L L, ZHANG L, et al. A universal strategy to prepare functional porous graphene hybrid architectures[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(22): 3681–3687.
- [74] JIANG Y Q, XU Z, HUANG T Q, et al. Direct 3D printing of ultralight graphene oxide aerogel microlattices[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(16): 8.
- [75] ZHAO J X, ZHANG Y, ZHAO X X, et al. Direct ink writing of adjustable electrochemical energy storage device with high gravimetric energy densities[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(26): 7.
- [76] YUN X W, LU B C, XIONG Z Y, et al. Direct 3D printing of a graphene oxide hydrogel for fabrication of a high areal specific capacitance microsupercapacitor[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(50): 29384–29395.

- [77] VERNARDOU D, KENANAKIS G. Electrochemistry studies of hydrothermally grown ZnO on 3D-printed graphene[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(7): 8.
- [78] YAO B, CHANDRASEKARAN S, ZHANG J, et al. Efficient 3D printed pseudocapacitive electrodes with ultrahigh MnO₂ loading[J]. *Joule*, 2019, 3(2): 459–470.
- [79] STROMBERG L R, HONDRED J A, SANBORN D, et al. Stamped multilayer graphene laminates for disposable in-field electrodes: application to electrochemical sensing of hydrogen peroxide and glucose[J]. *Microchim Acta*, 2019, 186(8): 13.
- [80] REWATKAR P, GOEL S. Next-generation 3D printed microfluidic membraneless enzymatic biofuel cell: cost-effective and rapid approach[J]. *Ieee T Electron Dev*, 2019, 66(8): 3628–3635.
- [81] BROWN E, YAN P L, TEKIK H, et al. 3D printing of hybrid MoS₂-graphene aerogels as highly porous electrode materials for sodium ion battery anodes[J]. *Mater Des*, 2019, 170: 10.
- [82] LACEY S D, KIRSCH D J, LI Y, et al. Extrusion-based 3D printing of hierarchically porous advanced battery electrodes[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(12): 1705651.
- [83] FOO C, LIM H N, MAHDI M A, et al. Three-dimensional printed electrode and its novel applications in electronic devices[J]. *Sci Rep*, 2018, 8: 11.
- [84] BASKAKOV S A, BASKAKOVA Y V, LYSKOV N V, et al. Metal-free current collectors based on graphene materials for supercapacitors produced by 3D printing[J]. *Russ J Phys Chem A*, 2017, 91(10): 1966–1970.
- [85] XU R P, LI Y Q, TANG J X. Recent advances in flexible organic light-emitting diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(39): 9116–9142.
- [86] ZHANG Y C, ZHAO Y S, WU D, et al. Homogeneous freestanding luminescent perovskite organogel with superior water stability[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(37): 8.
- [87] KONG Y L, TAMARGO I A, KIM H, et al. 3D printed quantum dot light-emitting diodes[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(12): 7017–7023.
- [88] QIN H T, DONG J Y, LEE Y S. Fabrication and electrical characterization of multi-layer capacitive touch sensors on flexible substrates by additive e-jet printing[J]. *J Manuf Process*, 2017, 28: 479–485.
- [89] FAN F R, TIAN Z Q, WANG Z L. Flexible triboelectric generator! [J]. *Nano Energy*, 2012, 1(2): 328–334.
- [90] ZHOU Q T, PARK J G, KIM K N, et al. Transparent-flexible-multimodal triboelectric nanogenerators for mechanical energy harvesting and self-powered sensor applications[J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 471–480.
- [91] CUI H, HENSLEIGH R, YAO D, et al. Three-dimensional printing of piezoelectric materials with designed anisotropy and directional response[J]. *Nat Mater*, 2019, 18(3): 234–241.
- [92] LIN C H, KANG C Y, WU T Z, et al. Giant optical anisotropy of perovskite nanowire array films[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(14): 1909275.
- [93] KIM H, MOON J, LEE K, et al. 3D printed masks and transfer stamping process to enable the fabrication of the hemispherical organic photodiodes[J]. *Adv Mater Technol*, 2017, 2(9): 1700090.