

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.11.029

导电高分子材料在电子器件中的研究进展

宁廷州,张敬芝,付玲

(枣庄学院机电工程学院,山东枣庄 277160)

摘要: 简要介绍了本征型和复合型导电高分子材料的结构与性能,通过掺杂过程阐述了本征型导电高分子材料的导电机理,运用逾渗理论、隧道效应理论和场发射理论详细解释了复合型导电高分子材料的导电机理,复合型导电高分子材料比本征型导电高分子材料具有易加工成型、应用面广、导电性好的优点,是目前应用最多的导电高分子材料。最后全面综述了近年来导电高分子材料在太阳能电池、超级电容器和传感器等电子器件中的研究进展,并对本征型和复合型导电高分子材料的未来发展方向进行了展望。

关键词: 导电高分子材料;掺杂;导电机理;太阳能电池;超级电容器;传感器

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)11-0162-06

Research Progress of Conductive Polymer Materials in Electronic Devices

Ning Tingzhou, Zhang Jingzhi, Fu Ling

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China)

Abstract : The structures and properties of intrinsic and composite conductive polymer materials were briefly introduced. The conductive mechanism of intrinsic conductive polymers material was described by doping process. The percolation theory, tunneling theory and field emission theory were used to explain the conductive mechanism of composite conductive polymer material in detail. Compared to the intrinsic conductive polymer material, the composite conductive polymer material has the advantages of easy processing, wide application and good electrical conductivity, and is the most widely used conductive polymer material. In the end, the research progress of conductive polymer materials in electronic devices such as solar cell, supercapacitor and sensor were reviewed, and the future development directions of intrinsic and composite conductive polymer materials are prospected.

Keywords : conductive polymer material ; doping ; conductive mechanism ; solar cell ; supercapacitor ; sensor

近年来,随着电子器件的集成化、微型化、轻量化和智能化发展,电器行业对导电材料的综合性能提出了更高的要求。传统的金属和石墨类导电材料由于成本高、加工难、耐化学性差等问题,逐渐被新兴的导电高分子材料所替代。导电高分子材料是指通过分子设计,合成具有导电结构的导电聚合物或是将具有导电性能的物质加入到高分子基体中制备的导电复合材料。导电高分子的概念最早源于 1977 年,科学家 Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid 和白川英树发现对聚乙炔薄膜进行掺杂后,材料可获得具有类比金属的导电性能^[1-2]。自此之后的 40 多年来,人们对导电高分子的制备、导电机理等方面开展了大量的研究,已取得了显著的成绩。目前,导电高分子被广泛应用于国防军工、航天航空、机械化

工、电子器件、生物医药等多个领域,成为功能高分子材料的重要分支。

导电高分子材料可通过掺杂或填充的方式,获得可控的电导率,实现从绝缘体到导体的按需转变,具有广泛的应用价值。由于导电高分子材料体系庞大,性能差别迥异,为了全面系统地了解导电高分子材料,笔者对导电高分子材料的分类和导电机理进行了详细介绍,并对导电高分子材料在电子器件中的研究进展做了全面综述,旨在为新型导电高分子材料的应用和开发提供一定的理论参考。

1 导电高分子材料的分类和导电机理

导电高分子材料按照制备方式和导电机理的不同可分为两大类,即本征型导电高分子材料和复合型导电高分子

基金项目: 枣庄市科技计划项目 (2019GX10), 枣庄学院博士科研启动基金项目 (2018BS030)

通讯作者: 付玲,助教,硕士,主要从事化工机械与材料等方面的研究 E-mail : fuling841225@163.com

收稿日期: 2019-08-26

引用格式: 宁廷州,张敬芝,付玲. 导电高分子材料在电子器件中的研究进展 [J]. 工程塑料应用,2019,47(11) : 162-167.

Ning Tingzhou, Zhang Jingzhi, Fu Ling. Research progress of conductive polymer materials in electronic devices[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11) : 162-167.

材料。

1.1 本征型导电高分子材料

本征型导电高分子材料又称为结构型导电高分子材料,其通过自身的 π 共轭结构提供导电载流子,从而具备导电性^[3]。按照量子力学的理论,共轭聚合物只要满足分子轨道相互重叠且严重离域,就能使电子脱离价带或主链结构,在外电场的作用下形成电流。在共轭聚合物中,其 π 电子数与它的分子链长有关,链长越长,所包含的 π 电子数就越多,则电子挣脱能带所需的活化能就越低,电子就越容易离域,导电性就越好。

在实际应用中,由于本征型导电高分子的价带被全部充满, π 电子被牢牢禁锢于价带中无法离域,导致其电导率很低。即使对于具有典型共轭结构的聚乙炔分子,其顺式和反式聚乙炔的电导率仅为 10^{-9} 和 10^{-5} S/cm,远远达不到导电的要求。因此,必须借助外部作用改变原有的满态价带,为电子离域提供有利条件,掺杂成为提高本征型导电高分子导电性的有效手段。

掺杂是指通过添加电子受体或电子给体而提高本征型导电高分子导电性的方法^[4]。掺杂可分为 p 型掺杂和 n 型掺杂,电子受体从导电高分子中取走电子并使其氧化,产生空穴载流子,这种掺杂方式称为 p 型掺杂,又叫氧化掺杂;电子给体向导电高分子提供电子并使其还原,产生电子载流子,这种掺杂方式称为 n 型掺杂,也叫还原掺杂。常见的 p 型掺杂物质有卤素、质子酸、过渡金属卤化物及过渡金属化合物等含电子受体的物质,而用于 n 型掺杂的物质主要为碱金属和部分电化学掺杂剂。

1.2 本征型导电高分子材料的导电机理

常见的本征型导电高分子主要有聚乙炔、聚苯撑、聚并苯、聚吡咯 (PPy)、聚噻吩、聚苯胺 (PANI)、聚苯硫醚等,因其都含有 π 共轭结构,这类高分子也被统称为共轭高分子^[5]。共轭高分子在掺杂剂 (电子受体) 的作用下失去一到两个电子,形成可以自由移动的空穴载流子,这些载流子通过定向移动形成了导电回路,从而产生电流。

尽管掺杂可以提高共轭高分子的导电性,但是掺杂剂在空气中稳定性差、易氧化的问题严重制约了本征型导电高分子材料应用,在实际制备中无法实现大规模生产,高效稳定的掺杂剂是当前本征型导电高分子材料的重要研究方向。

1.3 复合型导电高分子材料

复合型导电高分子材料是通过将具有导电特性的物质以不同的工艺填充到高分子基材中制备的高分子基复合材料^[6]。导电填充物质为复合材料提供导电性能,高分子基材则赋予材料必要的力学性能。常用的导电填充物质有石墨烯、碳纳米管、炭黑、纳米金属及其氧化物,主要为高分子复

合材料提供载流子的作用,其形貌、粒径、用量及分散状态对复合材料的导电性能具有直接影响。

由于高分子材料的易加工性,几乎所有的高分子都可以成为复合型导电高分子材料的基材^[7-8]。常用的高分子基材有聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、环氧树脂、聚氨酯及不饱和聚酯等,在实际应用中,需要根据具体的使用条件、加工工艺、成本、用途等因素综合进行选择。

1.4 复合型导电高分子材料的导电机理

近年来,国内外众多学者对复合型导电高分子的导电机理进行了深入研究,形成了三种具有代表性的机理论,分别是逾渗理论、隧道效应理论和场发射理论^[9-11]。

逾渗理论是最早关于复合型导电高分子材料的导电机理论,认为随着导电填充物粒子浓度的增加,可以在高分子材料基材中形成粒子链,电子依靠粒子链自由移动而导电。1973 年,著名学者 S. Kirkpatrick^[12] 提出了基于统计学原理的逾渗理论模型:

$$\sigma = \sigma_0 (V - V_c)^S \quad (1)$$

式中: σ ——导电复合材料的电导率;

σ_0 ——导电填充物的电导率;

V ——导电复合材料中导电填充物的体积分数;

V_c ——导电填充物达到导电阈值时的体积分数;

S ——满足 $V > V_c$ 时,电导率突变并呈指数增长时的临界指数。

隧道效应理论是在逾渗理论的基础上发展起来的一种导电理论,主要为了解释那些导电粒子并未接触但也能导电的现象。该理论认为,当导电粒子间距较近时,由于热振动的作用,电子就可以跨过相邻粒子界面间的势垒发生电子跃迁现象,从而实现导电的功能。

卢金荣等^[13]在总结前人的研究基础上提出了基于隧道电流的导电机理方程:

$$J_e = J_0 \exp \left[-\frac{\pi \omega \sqrt{2mV_0}}{2h} \left(\frac{|\varepsilon|}{\varepsilon_0} - 1 \right)^2 \right] \quad |\varepsilon| < \varepsilon_0 \quad (2)$$

$$\varepsilon_0 = \left| \frac{4V_0}{e\omega} \right|$$

式中: J_e ——导电复合材料的隧道电流密度;

J_0 ——间隙当量的电导率;

ω ——导电粒子间的间距;

m ——单个电子的质量;

V_0 ——相邻粒子间的界面势垒;

h ——普朗克常数;

ε ——导电粒子间的电场强度;

ε_0 ——隧道间隙的电场强度;

e ——单个电子的电量。

场发射理论是对隧道效应理论的进一步深化,认为导电粒子间形成的电场为电子跨越界面势垒提供了能量,当导电填料浓度较低、间距较大时,只需要内部可提供强大的电场力,就可以协助电子发生跃迁行为,从而产生电流。

场发射理论的经典方程为:

$$J = AE^n \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad (3)$$

式中: J ——导电复合材料的电流密度;

E ——电场强度;

A, B, n ——分别是复合材料与导电粒子相关的常数。

通常而言,复合型导电高分子材料的导电机理主要取决于具体的导电体系。当导电填料含量高、导电粒子分散均匀、接触紧密时,电子的传递方式以逾渗理论为主;当导电填料含量低、粒子间距大、外加电场强时,场发射理论起主要传导作用;当导电填料含量和外加电场都很低的情况下,复合体系的导电过程主要依靠隧道效应完成。复合型导电高分子材料具有导电填料种类多、制备简单、导电性好等优点,成为目前市场上应用最广的导电高分子材料。

2 导电高分子材料在电子器件中的应用进展

随着《中国制造 2025》和《国家创新驱动发展战略纲要》等重大文件的颁布,作为国民经济支柱产业的电器工业迎来了发展机遇期,越来越多的导电高分子材料被应用于电器领域。太阳能电池、超级电容器和传感器等电子器件对导电高分子材料提出了全新的要求,期望新型的导电高分子材料能够在提升电子器件性能和降低成本方面做出贡献。

2.1 太阳能电池

太阳能电池是将储量丰富的太阳光能转化为电能电子器件,又叫光伏器件,具有可靠性高,寿命长,清洁再生等优点,受到了新能源领域的广泛关注^[14]。

聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT)是一种透明导电高分子材料,在柔性和透明太阳能电池中具有广阔的应用前景。Luo Hui 等^[15]将氧化石墨烯-乙醇溶液(GO-EtOH)旋涂于 PEDOT: 聚苯乙烯磺酸盐(PSS)薄膜的表面,制备了氧化石墨烯(GO)功能化的 PEDOT: PSS 电极,将其应用于钙钛矿太阳能电池的空穴传输层,所组装的太阳能电池的效率由 11.90% 提升到了 15.34%,并且未参与封装的电池暴露在空中 39 天后,仍可保留 83.5% 的初始电池效率。Liu Dongyang 等^[16]用 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基喹啉并二甲烷(F4-TCNQ)掺杂的 PEDOT: PSS 薄膜作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输层(HTL),掺杂质量分数 0.3% 的 F4-TCNQ 后,可将太阳能电池的效率从未掺杂时的 13.3% 提高至 17.2%,研究表明, F4-TCNQ 掺杂的 PEDOT: PSS 薄膜是一种高效的 HTL,可制备高性能的钙钛矿太阳能电池。

黄鹏等^[17]使用左旋多巴(DOPA)和二甲基亚砜(DMSO)为共掺杂剂,掺杂 PEDOT: PSS 薄膜以提高 p-i-n 型钙钛矿电池的电池效率。结果显示,采用 DOPA 和 DMSO 共掺杂的 PEDOT: PSS 薄膜可以显著提高 HTL 的导电性,掺杂质量分数 0.5% 的共掺杂剂后,电池的效率由未掺杂时的 13.35% 提高到了 17.54%。肖玉娟等^[18]用含磺酸基团的 π 共轭聚电解质为模板,通过化学氧化还原法制备了性能稳定的 PEDOT/ 聚电解质复合材料,将其应用于聚合物太阳能电池的空穴传输层。结果表明,以 PEDOT: 聚电解质复合材料为空穴传输层,可获得高达 95% 的透光率,且在室温下放置 4.5 天后仍具有 69% 的初始电池效率。徐顺建等^[19]采用碳纳米管(CNTs)和 DMSO 对 PEDOT: PSS 薄膜进行共掺杂,并组装成太阳能电池,发现共掺杂膜的光电转换效率高达 5.75%,相比于 CNTs 和 DMSO 单掺杂膜及纯的 PEDOT: PSS 膜,转换效率分别提升了 91.03%, 183.25% 和 342.31%。Xiao Manjun 等^[20]使用乙酸苄酯(BA)修饰聚(3-己基噻吩)(P3HT): [6,6]-苯基 C61 丁酸甲酯(PC61BM)薄膜,以提升有机太阳能电池的功率转换效率。结果显示,经修饰后的有机太阳能电池效率可显著提高至 3.85%,其填充因子为 65.22%,相比未修饰的有机太阳能电池,电池效率和填充因子分别提升了 16.67% 和 7.22%。Cui Huiqin 等^[21]首先将 PEDOT: PSS 水溶液滴涂在聚对苯二甲酸乙二酯(PET)塑料基板上制成柔性电极,然后用二甲基亚砜/甲磺酸(DMSO/MSA)处理制备的 PEDOT: PSS 电极,发现处理后的电极,其光电转换效率高达 10.23%,填充因子提升到了 70.74%,经过 1000 次循环测试后,电池效率可恢复至初始值的 80%。Fan Qingxia 等^[22]依次用硝酸和氯金酸处理柔性的碳纳米管(CNTs)薄膜,将其旋涂于 PET 基材上制备柔性透明电极,以聚(3-己基噻吩)(P3HT): 苯基-C61 丁酸甲酯(PCBM)复合薄膜为光活性层,并在光活性层和底材之间插入一层很薄的甲醇-缩二脲构建“三明治”式的有机太阳能电池。研究发现,该法制备的太阳能电池转换效率达到 2.74%,接近于使用氧化铟锡(ITO)涂覆的玻璃太阳能电池的转换效率(2.93%),该无 ITO 涂覆的有机太阳能电池可实现 50% 的压缩变形。Zhao Yifan 等^[23]通过狭缝式印刷法在柔性基材上沉积 AgNW,将其用作有机太阳能电池的透明导电电极,辅以聚[(2,5-双(2-己基癸氧基)亚苯基)-盐-(5,6-二氟-4,7-二(噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑)](PPDT2FBT)制造大面积(7 cm²)的有机太阳能电池。结果表明,该电池的光电转换效率可通过热退火处理增加到 3.04%, AgNWs 可以作为太阳能电池导电电极的替代品。许頔等^[24]首先通过丝网印刷将 PEDOT: PSS 混合物印刷于导电玻璃基底表面形成薄膜,随后用稀硫酸和甲醇溶液对

薄膜表面进行处理,最后将其作为对电极组装了染料敏化太阳能电池(DSSC)。研究发现,经过稀硫酸和甲醇处理后的PEDOT:PSS薄膜的电导率提升了3倍,组装的DSSC的光电转换效率也提升了29.69%。Zong Yuanchong等^[25]首先使用自主装技术在ITO的表面上涂覆单层自制的3-氨基丙酸(C3-SAM),随后沉积 γ 相铜碘化物薄膜,制备了厚度仅为0.77 nm的CuI薄膜,将其应用于有机太阳能电池,结果发现,其光电转换效率可达到3.2%。Zhang Hengkai等^[26]以PEDOT:PSS为基材,辅以聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体制造柔性的透明电极,最后通过D-山梨醇对薄膜进行掺杂制备半透明的钙钛矿太阳能电池,研究结果显示,该太阳能电池的光电转换效率高达16.4%,且透明度可以调节。王云祥等^[27]对GO进行氨化改性后与PEDOT:PSS组合成双空穴传输层,将其应用于平面异质结型钙钛矿电池,发现电池的光电转换效率可提高到7.69%,相比于纯的PEDOT:PSS空穴传输层的电池效率提升了4.2%。

2.2 超级电容器

21世纪以来,能源短缺和环境污染成为人类社会面临的共同难题。超级电容器作为一种新型的能源储存器件,具有功率密度高、可循环使用、环保无污染等特点,成为近年来电化学储能领域的研究热点。

Hu Zaixin等^[28]通过电化学聚合法合成了PEDOT@4A分子筛复合电极,将其应用于超级电容器。结果发现,在电流密度为0.25 A/g时,实验制备的PEDOT@4A分子筛复合电极的比电容达到了163.4 F/g,远远高于纯4A分子筛的比电容(14.8 F/g)和单独使用PEDOT的比电容(117.0 F/g)。在相同条件下,该复合电极还具有优异的循环稳定性,连续循环1000次后,比电容仍可保持其初始值的82.8%。Chang Peng等^[29]通过3D打印技术、化学电镀和电化学方法将氢氧化铜晶格应用于可调电容的超级电容器中,结果发现,该3D打印的八面体晶格电极在电流密度为5 mA/cm³时具有8.46 F/cm³的高体积电容,组装的超级电容器在循环5000次后仍具有70.2%的电容保持率。薛瑞楠^[30]用水热法合成了纳米六氧二钒锰(MnV₂O₆)片和纳米焦钒酸铜[Cu₃(OH)₂V₂O₇·2H₂O]线,将PPy原位聚合于这两种钒盐的表面,形成聚吡咯@钒盐复合材料,将其作为超级电容器的电极材料,测试其电学性能。循环伏安法测试表明,以0.01 V/s的速度进行扫描时,PPy@Cu₃(OH)₂V₂O₇·2H₂O的比电容值为400.6 F/g,而PPy@MnV₂O₆的比电容值高达416.5 F/g。Guo Lei等^[31]以酚醛基微球为改性剂,通过静电纺丝法制备聚丙烯腈(PAN)基纤维复合材料,将其应用于超级电容器的电极材料。循环伏安法测试表明,当加入的微球改性剂用量为0.3 g时,该复合材料的比电容值为

389.2 F/g,使用该复合材料作为正极组装成不对称超级电容器后,经过2000次循环后,比电容保持率为87.46%。王舒钰等^[32]通过水热法制备了纳米片状的碳量子点@MnO₂复合材料,以聚丙烯酸钠基凝胶为电解质自组装“三明治”结构的柔性超级电容器,研究了不同弯曲角度对电容器电化学性能的影响。结果显示,在-0.8~0.8 V的电位窗口下,电容器在0°,90°和180°的弯曲角度下,比电容值几乎没有变化,均为484 mF/cm,展现出优良的柔韧性。Liu Dong等^[33]采用抗坏血酸还原b-环糊精修饰的GO制备良好柔韧性和力学性能的还原氧化石墨烯(RGO)/碳纳米复合材料,研究发现,还原过程中生成的碳纳米颗粒可以扩大石墨烯片层间的间距,在充放电过程中,有利于提升电解质离子的转移速率。将该复合材料沉积于PANI上制备超级电容器的电极材料,结果显示,当电流密度为1 A/g时,其比容量高达787.3 F/g,并且具有优良的循环稳定性。M. Moussa等^[34]将聚苯胺纳米管(PANI-NT)和PPy插层到石墨烯的层间以提高其分散性和电化学性能,结果显示,制备的电极材料的体积电容可达612 F/cm³,比当前工业中使用的活性炭高出了10倍。V. H. Nguyen等^[35]采用两步法制备了三维聚苯胺接枝还原氧化石墨烯(3D RGO-g-PANI)复合材料,将其作为超级电容器的电极材料,结果显示,该电极材料的比电容为1600 F/g,电流密度为12 A/g,经历3000次循环后电容保持率高达91.3%。Song Bo等^[36]使用水分散的石墨烯/磺化聚苯胺(rG/SP)作为活性微超级电容器材料来制造微电极材料。结果发现,制造的固态微超级电容器可获得3.31 mF/cm²的超高面电容和16.55 F/cm³的体积电容,具有优良的循环性能。Wang Haosen等^[37]通过一步水热法合成了RGO-PANI复合材料,研究了其作为超级电容器电极材料的性能。研究结果表明,RGO-PANI复合材料的独特微观结构有利于离子和电子的传输,在电流密度为0.2 mA/cm²时,比电容为640 F/g,2000次循环后电容保持率可达91%。Liu Zhenying等^[38]采用Mg(OH)₂预填充PAN基膜制备了具有层状多孔结构的新型碳质复合材料,将其应用于超级电容器的电极材料,发现其比电容值在电流密度0.5 A/g下达到278 F/g,在电流密度50 A/g下达到186 F/g,制备的电容器在循环5000次后,电容保持率可恢复至98%。Ren Xue等^[39]通过对钴酸镍(NiCo₂O₄)立方体进行阴离子交换反应制备了由纳米颗粒组成的硫掺杂NiCo₂O₄微团聚体。结果显示,制备的微团聚体具有丰富的介孔结构,表面积高达63.79 m²/g,其平均孔径为6.1 nm。将其应用于超级电容器,在电流密度为1 A/g时,体系可获得249 F/g的高比电容值,循环4000次后,仍具有98.8%的初始电容保持率。Tian Chen等^[40]通过水热法制备了具有可控粒径

和壳厚度的层状二氧化硅@锰硅酸盐核壳球,将其应用于超级电容器的电极材料,研究了电化学性能对颗粒尺寸和壳厚度的依赖性。研究表明,使用二氧化硅微球制备的核-壳球具有优异的电化学性质,在电流密度为 0.5 A/g 的条件下,可获得 297.3 F/g 的比电容值,可望降低超级电容器的电极成本。

2.3 传感器

传感器是一种可将外部信号转化为电学信号的电子器件,被广泛应用于工业制造、检验检测、智能控制等领域。

金旋^[41]以石墨烯导电碳浆为工作电极,通过电镀的方法在其表面上固定含有葡萄糖氧化酶的PPy薄膜传感器,研究了电聚合电量、电位和单体与掺杂剂的比对传感器性能的影响。研究发现,当聚合电量为 0.8 mC 、电位为 1000 mV 、单体与掺杂剂比为 $10:1$ 时,该葡萄糖传感器的灵敏度由未处理前的 8.27 nA/mA 提高到 14.45 nA/mA ,响应时间也减少了 5 s 。秦宁^[42]首先通过方糖模板法制备了孔隙率大于 80% 、具有快速回弹性的聚氨酯(PUR)海绵材料,然后与PPy原位聚合制备出灵敏度高、检测范围广的PPy/PUR导电传感器,研究了该传感器的稳定性和检测范围,发现制备的导电传感器进行 100 次重复实验后,电化学响应没有任何的减弱,可检测 $0.2\sim 150\text{ N}$ 的压力变化。刘翠等^[43]先将导电PPy和聚烯烃弹性体(POE)通过原位聚合制备成纳米纤维浆料,再利用模板复制法制备出表面具有独特结构的导电纳米纤维膜,研究了单体质量比和膜厚对压力传感器灵敏度的影响,结果显示,当吡咯(Py)单体与POE纳米纤维的质量比为 $1:1$ 、导电纤维素的膜厚为 $48\text{ }\mu\text{m}$ 时,可获得灵敏度高达 39.7 kPa^{-1} 的压力传感器,其施加应力和排除应力的时间分别仅为 10 ms 和 12 ms 。郭雪培^[44]通过静电纺丝法制备了钛酸铅纳米陶瓷纤维,将其与PDMS复合制备柔性压电薄膜,结合导电聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)制备全柔性压电式传感器,结果表明,当外界压力为 80 kPa 时,该传感器响应和恢复时间均为 0.2 s ,且在相同面积下最大输出电压可提升至 3 V 。王瑞荣等^[45]以微结构PDMS为柔性阵列压力传感器的介质层,通过微电子机械系统工艺制备了压力传感器,研究了介质层的厚度对传感器性能的影响。结果发现,当介质层的厚度为 0.5 mm 时,在 $0\sim 5\text{ kPa}$ 和 $5\sim 20\text{ kPa}$ 的压强条件下,传感器的灵敏度分别为 0.18 kPa^{-1} 和 0.02 kPa^{-1} 。杜青等^[46]以PDMS和导电颗粒乙炔黑的混合物为介质层,辅以PET和金属氧化锡为上下层,构建了一种“三明治”结构的电容式压力传感器,研究了PDMS/乙炔黑薄膜对传感器灵敏度的影响。结果显示,在压强为 $0\sim 8\text{ kPa}$ 的范围内混合有质量分数 2.5% 乙炔黑的PDMS复合薄膜的传感器的灵敏度为 0.7 kPa^{-1} ,其动态响应时间小

于 180 ms 。Yu Senlong等^[47]通过湿法纺丝制备了一系列基于苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)/CNTs/少层石墨烯(FLG)的导电纤维(SCGF)复合材料,将其应用于超高伸缩和超灵敏应变的传感器中,发现制备的基于SCGF的应变传感器不仅具有高灵敏度,而且在 600% 形变下仍具有 54.67 的应变系数。J. Y. Lee等^[48]通过未固化的PDMS上直接喷涂AgNWs并与聚-3,4-亚乙基二氧噻吩/聚-苯乙烯磺酸盐复合制备了高灵敏度的压力传感器。结果表明,具有夹层结构的AgNWs/聚合物传感器在低压状态下可获得 2.59 kPa^{-1} 的灵敏度,其应变系数高达 37.8 。S. H. Shin等^[49]将物理交联的聚乙烯醇插层到含有三价离子的化学/离子交联聚丙烯酸中形成互穿聚合物网络(IPN)水凝胶,将其应用到多模态传感器中,发现制备的传感器可以独立地检测机械折叠和压力变化,即使温度加热到 90°C ,仍然可以获得 3.65 kPa^{-1} 的灵敏度。王继库等^[50]综述了石墨烯基导电高分子材料在传感器中的应用,指出大规模可控石墨烯的制备方法、石墨烯功能化的控制及石墨烯基传感器的传导机制等将是石墨烯基传感器的研究方向。

3 结语

随着3D打印、智能制造等新兴业态的不断发展,电子器件必将迎来全新的高速发展期,届时对导电材料的性能必将提出更高和更新的要求。因而,开展对导电高分子材料的研究具有重要的理论和实践意义。掺杂是目前提高本征型高分子材料导电性的主要手段,但是性能很不稳定,今后可考虑通过外加等离子体辐射、超声波震荡等技术破坏高分子材料原有的满态结构,从而促进电子跃迁,实现导电的目的。复合型导电高分子材料虽然制备简单,但是过高的填料添加量会对材料的力学、光学性能产生不良影响,因而如何有效降低导电填料含量,提升导电效率将是复合导电高分子材料迫切需要解决的难题。太阳能电池、超级电容器和传感器仅仅只是导电高分子材料应用的一个分支,未来导电高分子材料可应用于电屏蔽材料、显示材料、生物医药材料等各个领域,有望成为材料科学的新一代生力军。

参考文献

- [1] 鹿畅. 当代化工研究, 2018(12):162-163.
Lu Chang. Modern Chemical Research, 2018(12):162-163.
- [2] 霍小平. 中国胶粘剂, 2016, 25(6):57-61.
Huo Xiaoping. China Adhesives, 2016, 25(6):57-61.
- [3] 王红, 等. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(5):171-178.
Wang Hong, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(5):171-178.
- [4] Green R, et al. Advanced Materials, 2016, 27(46):7 620-7 637.
- [5] 刘洪, 等. 塑料工业, 2019, 47(3):29-31.
Liu Hong, et al. China Plastics Industry, 2019, 47(3):29-31.

- [6] 刘爱胜. 中国石油和化工标准与质量, 2019(3):17-18.
Liu Aisheng. Standards and Quality of Petroleum and Chemical Industry, 2019(3):17-18.
- [7] Luo Fubin, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(35):18542-18550.
- [8] 邹赫. 化学工程与装备, 2017(3):166-169.
Zou He. Chemical Engineering & Equipment, 2017(3):166-169.
- [9] 张鹏飞, 等. 工程塑料应用, 2017, 45(9):134-138.
Zhang Pengfei, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(9):134-138.
- [10] 辛明亮, 等. 塑料工业, 2016, 44(5):6-9.
Xin Mingliang, et al. China Plastics Industry, 2016, 44(5):6-9.
- [11] 邵宇, 等. 塑料工业, 2018, 46(12):119-124.
Shao Yu, et al. China Plastics Industry, 2018, 46(12):119-124.
- [12] Kirkpatrick S. Rev Mod Phys, 1973, 45(4):574-588.
- [13] 卢金荣, 等. 塑料, 2004, 33(5):43-48.
Lu Jinrong, et al. Plastics, 2004, 33(5):43-48.
- [14] Chen Han, et al. Nature, 2017, 550(7674):92-95.
- [15] Luo Hui, et al. Nano-Micro Lett, 2017, 9(4):39-50.
- [16] Liu Dongyang, et al. J Mater Chem A, 2017, 5(12):5701-5708.
- [17] 黄鹏, 等. 物理化学学报, 2018, 34(11):1264-1271.
Huang Peng, et al. Acta Physico-Chimica Sinica, 2018, 34(11):1264-1271.
- [18] 肖玉娟, 等. 高分子学报, 2018(2):257-265.
Xiao Yujuan, et al. Acta Polymerica Sinica, 2018(2):257-265.
- [19] 徐顺建, 等. 无机材料学报, 2018, 33(6):643-647.
Xu Shunjian, et al. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(6):643-647.
- [20] Xiao Manjun, et al. Chin Phys Lett, 2015, 32(2):doi:10.1088/0256-307X/32/2/028802.
- [21] Cui Huiqin, et al. Science China Chemistry, 2019, 62(4):500-505.
- [22] Fan Qingxia, et al. Chin Phys B, 2017, 26(2):doi:10.1088/1674-1056/26/2/028801.
- [23] Zhao Yifan, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(2):261-268.
- [24] 许岷, 等. 高分子学报, 2019, 50(1):36-43.
Xu Di, et al. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(1):36-43.
- [25] Zhong Yuancong, et al. Chin Phys B, 2018, 27(7):doi:10.1088/1674-1056/27/7/078802078802.
- [26] Zhang Hengkai, et al. Science China Chemistry, 2019, 62(7):875-882.
- [27] 王云祥, 等. 光子学报, 2019, 48(3):65-71.
Wang Yunxiang, et al. Acta Photonica Sinica, 2019, 48(3):65-71.
- [28] Hu Zaixin, et al. Phys Status Solidi A, 2019, 216:doi:10.1002/pssa.201900188.
- [29] Chang Peng, et al. Adv Funct Mater, 2019, 29:doi:10.1002/adfm.201903588.
- [30] 薛瑞楠. 基于石墨烯和导电聚合物的复合材料在电化学中的应用 [D]. 天津: 天津大学, 2017.
- Xue Ruinan. The application of graphene and conducting polymer based composites materials in electrochemical [D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [31] Guo Lei, et al. Pigment & Resin Technology, 2019, 48(5):439-448.
- [32] 王舒钰, 等. 工程塑料应用, 2019, 47(6):102-106.
Wang Shuyu, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6):102-106.
- [33] Liu Dong, et al. Flexible and Electrochimica Acta, 2018, 259:161-169.
- [34] Moussa M, et al. Composites Science and Technology, 2018, 160:50-59.
- [35] Nguyen V H, et al. Synthetic Metals, 2017, 223:192-198.
- [36] Song Bo, et al. Nano Energy 2015, 16:470-478.
- [37] Wang Haosen, et al. Energy Storage Materials, 2019, 19:137-147.
- [38] Liu Zhenying, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2019, 277:493-501.
- [39] Ren Xue, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 806:1481-1490.
- [40] Tian Chen, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2019, 277:475-483.
- [41] 金旋. 基于导电高分子的针形葡萄糖传感器 [D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
Jin Xuan. Needle-type glucose biosensor based on conducting polymer [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [42] 秦宁. 导电聚合物/聚氨酯基复合材料力学传感器的制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.
Qin Ning. Fabrication and properties of conductive polymer-polyurethane-based composite mechanical sensors [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [43] 刘翠, 等. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6):94-99.
Liu Cui, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(6):94-99.
- [44] 郭雪培. 柔性压电薄膜制备及压力传感特性研究 [D]. 太原: 中北大学, 2019.
Guo Xuepei. Study on the fabrication and pressure sensing characteristics of flexible piezoelectric film [D]. Taiyuan: North University of China, 2019.
- [45] 王瑞荣, 等. 微纳电子技术, 2019, 56(5):389-393.
Wang Ruirong, et al. Micronanoelectronic Technology, 2019, 56(5):389-393.
- [46] 杜青, 等. 仪表技术与传感器, 2019(2):1-4.
Du Qing, et al. Instrument Technique and Sensor, 2019(2):1-4.
- [47] Yu Senlong, et al. Science China Materials, 2019, 62(7):995-1004.
- [48] Lee J Y, et al. IEEE Sensors Journal, 2018, 18(24):9919-9924.
- [49] Shin S H, et al. Chemical Engineering Journal, 2019, (371):452-460.
- [50] 王继库, 等. 化学世界, 2016(6):385-388.
Wang Jiku, et al. Chemical World, 2016(6):385-388.