

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.08.025

高导电 PEDOT/PSS 复合材料改性研究进展

陈杰,胡章润,郑显才,钟圣韬,李亮,陈中华,李正秋,彭娅

(西华大学材料科学与工程学院,成都 610039)

摘要:从聚苯乙烯磺酸盐(PSS)掺杂优化、溶剂再掺杂改性(无机酸、有机试剂、离子液体)、纳米材料改性(碳纳米管、石墨烯、贵金属纳米粒子)和溶剂掺杂与纳米材料复合改性等方面综述聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)/PSS 复合材料的改性研究进展,详细介绍各自的改性机理和相对优势。最后展望了高导电 PEDOT/PSS 复合材料的发展趋势和改进方向。

关键词:聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸盐;导电聚合物;电导率;改性

中图分类号:TQ317 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2018)08-0138-05

Research Progress on Modification of Highly Conductive PEDOT/PSS Composites

Chen Jie, Hu Zhangrun, Zheng Xiancai, Zhong Shengtao, Li Liang, Chen Zhonghua, Li Zhengqiu, Peng Ya

(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: The research progress on the modification of the highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)/poly(styrenesulfonate) (PSS) composites was reviewed from the optimization of PSS doping, the secondary doping of solvents modification (inorganic acid, organic reagent, ionic liquid), the modification of nano-materials (carbon nanotube, graphene, noble metal nanoparticle) and the combination of solvent doping and nano-materials, and the respective modification mechanism and relative advantages were introduced in detail. Finally, the development tendency and improvement direction of PEDOT/PSS composite were presented.

Keywords: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate); conductive polymer; conductivity; modification

2000 年, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid 和 H. Shirakawa 因发现了导电聚乙炔而被授予诺贝尔奖,由此打破了高分子本体不导电的传统观点^[1],并且证明了导电聚合物的应用潜力。此后又开发了聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩等导电聚合物^[2]。其中聚噻吩类衍生物聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)拥有优异的导电性和环境稳定性等性能,因此成为了研究重点之一^[3-4]。但因 PEDOT 溶解度差而难以加工,常用聚苯乙烯磺酸盐(PSS)进行改性,虽可改善 PEDOT 的溶解性,但却阻碍了载流子的运输,使电导率降低^[5],影响了 PEDOT/PSS 复合材料在各方面上的应用。为了使 PEDOT 既能保持良好的加工性又能获得良好的导电能力,对 PEDOT/PSS 复合材料的改性成为目前国内外研究的焦点,改性后的 PEDOT/PSS 复合材料已被广泛应用于传感器^[6]、有机太阳

能电池^[7]和有机电致发光器件^[8]等领域。笔者从 PSS 掺杂优化、溶剂再掺杂改性、纳米材料改性及溶剂掺杂与纳米材料复合改性综述有效改善 PEDOT/PSS 复合材料导电性能的研究进展。

1 PSS 掺杂优化

PSS 掺杂优化是指通过调整 PEDOT/PSS 复合材料的掺杂工艺参数,如 PSS 的掺杂量、PSS 与 PEDOT 的组成比等,来优化 PEDOT/PSS 复合材料的导电能力。其机理是:通过改善 PSS 掺杂工艺参数,可以促进导电粒子 PEDOT 的形成和分散,并有助于减小 PEDOT 粒径,而 PEDOT/PSS 复合材料的导电性与 PEDOT 导电粒子的数目之间呈正相关,这有利于 PEDOT 纳米晶体之间电荷载流子的跳跃。

T. Horii 等^[9]采用氧化聚合获得了以 PSS 掺杂的

基金项目:“西华杯”大学生创新创业项目(2018004),创新创业环境下“大材料学科”专业综合改革与建设实践教学团队项目,四川省教育厅重点项目(12ZA15)

通讯作者:彭娅,教授,高分子材料合成与性能研究 E-mail: pengyar@163.com

收稿日期:2018-05-18

引用格式:陈杰,胡章润,郑显才,等.高导电 PEDOT/PSS 复合材料改性研究进展[J].工程塑料应用,2018,46(8):138-142.

Chen Jie, Hu Zhangrun, Zheng Xiancai, et al. Research progress on modification of highly conductive PEDOT/PSS composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8): 138-142.

PEDOT 水分散体,探索了 PSS 和 PEDOT 重复单元组成比(α)对导电性的影响。发现 PEDOT/PSS 胶体粒子在 $\alpha = 2.3$ 时,可达到 700 S/cm 的最高电导率,同时 PEDOT 纳米晶体均匀地分布在导电性较差的 PSS 基质中,并促进了电荷载流子在 PEDOT 纳米晶体之间的跳跃。由此可得出 PSS 的两个作用:一是作为补偿 PEDOT 正电荷的掺杂剂,二是作为将疏水性 PEDOT 稳定分散在水中的分散剂。

孙东成等^[10]研究了化学氧化法制备 PEDOT/PSS 的工艺条件,包括 PSS 的掺杂量、氧化剂用量、理论固含量等对 PEDOT/PSS 导电性的影响。结果发现,随着 PSS 中磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)与单体 3,4-亚乙基二氧噻吩(EDOT)的物质的量之比的增加, PEDOT/PSS 的电导率先增大后减小,而 PEDOT 的平均粒径一直在减小。当 $-\text{SO}_3\text{H}$ 与 EDOT 的物质的量之比为 2/1 时, PEDOT/PSS 的电导率最佳,可达到 50 S/cm。随着 PSS 掺杂量进一步增加, PEDOT 平均粒径迅速减小,电导率急剧降低。这是因为 PEDOT 链段中的绝缘体 PSS 含量增大,从而减弱了 PEDOT/PSS 的导电性能。

县泽宇等^[11]研究了 PSS 掺杂量对 PEDOT/PSS 水分散体的电导率和稳定性的影响。随着 PSS 掺杂量的增加, PEDOT/PSS 的电导率虽逐渐降低,但是变化微小;在 PSS 掺杂量增加的过程中, PEDOT/PSS 分散液的稳定性获得很好地改善。当单体 EDOT 与 PSS 的质量比为 1:3 时,电导率为 0.45 S/cm,并在静止一个月后不分层,同时保持了良好的导电性和较好的分散稳定性。虽然此掺杂工艺的电导率很低,不能直接实际应用,但可作为二次掺杂的前提条件。

2 溶剂再掺杂改性

溶剂再掺杂改性是指向 PEDOT/PSS 中加入某些溶剂来实现体系导电性能的改善,常用的溶剂包括无机酸、有机试剂、离子液体等。溶剂再掺杂 PEDOT/PSS 的导电性提高机理主要是:(1)溶剂可改变 PEDOT 的晶粒尺寸,晶粒越粗大,晶界面积越小,降低晶间跳跃势垒,促进电子的传输;(2)溶剂可诱导 PEDOT 和 PSS 之间的相分离、PEDOT 的结构转变或 PEDOT 链的构象变化,以促使 PEDOT 的导电性提高;(3)溶剂可增加电荷载流子的浓度和提高电荷迁移率。

2.1 无机酸

I. Cruz-Cruz 等^[12]将少量稀硫酸掺入 PEDOT/PSS 水分散液中制成薄膜。由于硫酸会增大 PEDOT/PSS 水分散液的黏度,从而阻碍薄膜的制备,因此需要先将硫酸溶解在去离子水中。当硫酸与去离子水的体积比为 1:4 和 1:3 时,薄膜的电导率达到 103 S/cm,比纯 PEDOT/PSS 薄膜的电导率(约 0.07 S/cm)高约 1400 倍。表明加入硫酸氢根离子(HSO_4^-)可明显改善掺杂效果,并促使 PSS 在薄膜表面富集,促进 PEDOT 与 PSS 间部分相分离,增强系统中电荷的

传输。

Ö. Yagci 等^[13]采用旋涂技术制备了掺杂硼酸的 PEDOT/PSS 薄膜,并应用于太阳能电池中的空穴收集层。硼酸在器件结构中的主要作用是提高开路电压和填充因子。当掺杂 1.25 mg/mL 硼酸到 PEDOT/PSS 中时,太阳能电池显示出最佳的光伏性能,其中填充因子为 46.9%,功率转换效率为 2.14%。开尔文探针力显微镜(KPFM)测量结果表明,与未处理的 PEDOT/PSS 薄膜相比,掺杂硼酸的薄膜使氧化铟锡(ITO)的表面功函数增加,从而改善了 ITO 和 PEDOT/PSS 之间的界面效应,促进了 ITO 和有机活性层(P3HT:PCBM)之间的电荷转移。

S. M. Said 等^[14]通过用不同浓度的硝酸对 PEDOT/PSS 进行掺杂处理来改善电导率。可以观察到,随着硝酸浓度的增加,电导率呈现逐渐增大的总趋势。当用体积分数为 65% 的硝酸水溶液掺杂时,电导率达到 197 S/cm 的最佳值,这比纯 PEDOT/PSS 薄膜的电导率高 115.5 倍;通过傅立叶变换红外光谱分析显示,薄膜在可见光范围内显示了更高的透明度。原子力显微镜和霍尔效应测量结果表明, PEDOT 的构象变化、过量 PSS 的去除以及载流子浓度的增加是 PEDOT/PSS 电导率提高的主要原因。

2.2 有机试剂

S. Park 等^[15]研究了不同含量的二次掺杂剂山梨醇改性的 PEDOT/PSS 薄膜。随着掺杂剂含量的增加, PEDOT/PSS 薄膜的功函数表现为稳定减小,而电导率逐渐提升,尤其当山梨醇质量分数为 8% 时,电导率提升到 70 S/cm 以上。电导率的提高归因于 PEDOT 晶粒间的尺寸变化,导致晶间跳跃势垒降低。然而,当山梨醇质量分数超过 10% 时,电导率随着山梨醇含量的增加而逐渐降低。这可能是由于 PEDOT/PSS 薄膜中残留的山梨醇停留在 PEDOT 晶粒间隙,阻碍了 PEDOT 颗粒之间电子的平稳传输。

T. Syrový 等^[16]研究了 *N*-甲基甲酰胺作为二次掺杂剂对螺旋棒状单层 PEDOT/PSS 的电性能、形态和光学性质的影响。通过实验测试发现,当掺杂质量分数 5% 的 *N*-甲基甲酰胺时,最高电导率达到 78.3 S/cm,比纯 PEDOT/PSS 分散体的电导率(0.3 S/cm)高两个数量级以上。这是因为 *N*-甲基甲酰胺的介电常数很高,高介电常数会导致电导率提高;*N*-甲基甲酰胺还能造成层中的 PEDOT/PSS 空间排列的构象变化,优化 PEDOT 的排列导致电导率提高。

P. Wilson 等^[17]研究了不同浓度二甲基亚砜(DMSO)掺杂的 PEDOT/PSS 的面内传导机制,并确定电子传输模型。实验发现,面内电导率随着 PEDOT/PSS 中 DMSO 浓度的增加而增大。尤其当添加质量分数 5% 的 DMSO 时,室温电导率可提高到 130 S/cm。霍尔探针分析表明,接触

电阻从 $10^6 \Omega$ 降至 $10^4 \Omega$; 变温电导率分析显示, 变程跳跃 (VRH) 指数从 0.25 增至 0.5; 电场力显微镜 (EFM) 显示 PEDOT 晶粒尺寸相应增加三倍。因此 DMSO 可使 PEDOT 晶粒粗化, 进而缩短电荷跳跃长度, 导致电导率提升。

Zhang Shupeng 等^[18] 分别掺杂几种 100 μL 的典型水溶性维生素到 PEDOT/PSS 中来制备复合薄膜。实验发现, 当掺杂 0.1 mol/L 维生素 B_3 时, 可将电导率从 0.3 S/cm 提高到 1000 S/cm 以上, 特别是当溶剂处理温度为 140 $^\circ\text{C}$ 时, 电导率最高, 为 1285 S/cm。研究发现, 导电性的增强取决于维生素的结构, 具有多个羟基或羧基的维生素可以显著提高复合薄膜的导电性。因此可以观察到用维生素 B_3 掺杂的 PEDOT/PSS 的电导率增加最高, 其含有一个羧基; 电导率的提高还取决于处理过程中的温度, 在一定范围内, 电导率随温度的升高而增大。这一发现对于 PEDOT/PSS 在生物学中的应用非常重要。

2.3 离子液体

离子液体是完全由阴阳离子组成的特殊试剂^[19], 两种离子的组合具有多样性, 如 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐 ([EMIM][OTf]) 和 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([EMIM][BF₄]) 等。离子液体具有热稳定性、电化学稳定性等独特的性质^[20], 是一种优异的二次掺杂的新型环境友好型绿色溶剂。

H. S. Wang 等^[21] 通过离子液体 [EMIM][OTf] 掺杂处理后获得了改善导电性的 PEDOT/PSS 薄膜。当 [EMIM][OTf] 浓度为 1.75 mg/mL 时, 电导率可达到 824 S/cm, 与纯 PEDOT/PSS 相比, 提高了三个数量级。通过对掺杂前后 PEDOT/PSS 的拉曼光谱中噻吩环对称伸缩振动的曲线拟合分析发现, 醌型结构的峰强度比苯环结构峰高, 可知 PEDOT 链的结构变化而导致电导率增强。从测试结果可以看出, 掺杂 [EMIM][OTf] 使电荷载流子浓度增加, 这也导致了电导率的提高。

F. D. Krampa 等^[22] 制备了掺杂不同含量离子液体 [EMIM][BF₄] 的 PEDOT/PSS 复合材料, 并把 2 μL 复合材料滴涂在丝网印刷碳电极上, 用于制造一次性丝网印刷传感器。通过扫描电子显微镜观察发现, 薄膜呈现出纳米多孔微结构。使用循环伏安法、电化学阻抗谱等方法测验, 发现薄膜还具有高稳定性和高导电性, 尤其当 [EMIM][BF₄] 的体积分数为 20% 时, 伏安峰最大, 因此能够提供最高的电催化响应。这种电催化性能的增强归因于 PEDOT/PSS 和 [EMIM][BF₄] 的协同效应。

M. Y. Teo 等^[23] 将 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([EMIM][TCB]) 添加到 PEDOT/PSS 的导电聚合物水溶液中时, 发现 [EMIM][TCB] 不仅起二次掺杂剂作用, 也起增塑

剂作用, 能够同时赋予 PEDOT/PSS 高延展性和高导电性。随着 [EMIM][TCB] 浓度的增加, PEDOT/PSS 的电导率逐渐增大, 当 [EMIM][TCB] 的质量浓度为 1.5% 时, 电导率达到 1280 S/cm。这是因为 [EMIM][TCB] 促使 PEDOT/PSS 进行了结构转变, 增加了 PEDOT/PSS 的自由体积。但是当 [EMIM][TCB] 质量浓度高于 2% 时, 溶液黏度太大而不能进行溶剂处理, 同时会因聚集而发生部分沉淀。

3 纳米材料改性

随着对 PEDOT/PSS 的深入研究发现, 与碳纳米管 (CNT)^[24-26]、石墨烯^[28-30] 和贵金属纳米粒子^[32-34] 等纳米材料复合是提高 PEDOT/PSS 导电性能的重要方法。但是纳米材料具有一个共同的缺点, 容易团聚, 导致其不能很好地均匀分散于体系中, 从而不能明显展现其突出的性能, 甚至使体系的性能降低。

3.1 CNT

CNT 改性的机理主要为: (1) CNT 可提供自由体积, 以促进离子扩散; (2) CNT 与 PEDOT/PSS 基体形成网络结构, 可增强主体的电导率; (3) CNT 的均匀分散可显著减少 PEDOT/PSS 体系的缺陷, 改善导电性。

Cheng Hanlin 等^[24] 制备了含有不同 CNT 含量的 PEDOT/PSS 气凝胶。通过电化学测试发现, 当 CNT 质量分数为 10% 时, PEDOT/PSS 气凝胶在一定的扫描速率范围内可以保持理想的比电容 (30 ~ 50 F/g)。因此一定的 CNT 含量有助于提高 PEDOT/PSS 的导电性, 并由此改善气凝胶的电容性能。CNT 还有助于通过提供额外的自由体积来增加表面积, 气凝胶的多孔结构促进离子扩散过程, 为电化学反应提供了合适的平台。但是 CNT 若进一步增加会产生缠结和聚集, 反而会减小表面积。

J. T. Illakkiya 等^[25] 通过旋涂技术制备透明 PEDOT/PSS/单壁碳纳米管 (SWCNT) 复合膜, 并使用紫外可见近红外分光光度法和霍尔测量系统地研究了 SWCNT 负载对复合膜透明度和导电性的影响。实验发现, PEDOT 中 SWCNT 的负载率被优化可以增强聚合物的导电性, 而不损害 PEDOT/PSS 的透明度。当掺入质量分数 0.35% 的 SWCNT 时, PEDOT/PSS 的电导率增加了六倍。这是因为 SWCNT 在复合膜中形成了连续的网状结构, 通过桥接分散在 PSS 中的 PEDOT 来实现载流子流动的导电路径。

S. H. Jin 等^[26] 制备了用 1-氨基苈非共价官能化 SWNT (AP-SWNT) 和用强酸 (HCl/H₂SO₄) 共价官能化 SWNT (Carboxylate-SWNT), 将两者分别与 PEDOT/PSS 复合并制成透明导电膜, 并应用于有机光伏电池中的空穴传导层。实验结果显示, 含有 AP-SWNT 的复合薄膜中的 SWNT 在 PEDOT/PSS 中均匀分布, 并且该薄膜具有更好的透明度

和更高的电导率。这是因为与共价官能化的 SWNT 相比,采用 AP-SWNT 的长度更长和结晶度更大,更有利于改善 PEDOT/PSS 的缺陷,使导电性增加。

3.2 石墨烯

石墨烯与聚合物复合可获得聚合物/石墨烯导电复合材料,其兼具了高导电性和良好的可加工性^[27]。石墨烯赋予 PEDOT/PSS 导电的机理主要为:(1) 石墨烯通过与 PEDOT 形成强的 $\pi-\pi$ 相互作用,提供导电通道;(2) 石墨烯的引入可降低电荷在 PEDOT 链上传输的能量势垒。

D. P. Kević 等^[28]分别制备了含有石墨烯量子点(GQDs)和石墨烯-石墨烯量子点胶体(gGQDs)的 PEDOT/PSS 薄膜。实验发现,当 GQDs 浓度为 2 mg/mL 时, PEDOT/PSS-GQD 的方阻比纯 PEDOT/PSS 低约 20%;当 gGQDs 浓度为 2 mg/mL 时, PEDOT/PSS-gGQD 的方阻比纯 PEDOT/PSS 低 50% 以上。拉曼光谱显示, PEDOT/PSS 链与石墨烯和 GQDs 形成 $\pi-\pi$ 相互作用。故这两种物质都改善了 PEDOT/PSS 薄膜的导电性并保持了 PEDOT/PSS 薄膜的高透明度。

C. S. Pathak 等^[29]研究了 PEDOT/PSS/石墨烯纳米复合膜的制备。当加入质量分数 0.47% 的石墨烯到 PEDOT/PSS 溶液中时,制备的纳米复合材料在可见光区具有 60 S/cm 的优质电导率和高度透明度(> 90%)。与纯 PEDOT/PSS 薄膜相比,纳米复合膜的电导率增长了两个数量级,并发现 PEDOT/PSS/石墨烯纳米复合膜的电阻率随着温度上升而减小,具有半导体的特征行为。在 PEDOT/PSS 溶液中,良好分散的石墨烯片在纳米复合薄膜中形成了更好的导电路径,同时降低了 PEDOT 链上电荷传输的能量势垒。

林金堂^[30]通过液相剥离技术制备了 PEDOT/PSS/石墨烯薄膜。采用紫外吸收谱、傅立叶变换红外光谱等分析方法研究了薄膜的导电机制;通过原子力显微镜、扫描电子显微镜表征了薄膜的微观结构。实验发现,当石墨烯的浓度为 500 cm²/mL 时,薄膜表现出很好的导电性。这是因为石墨烯与 PEDOT 之间产生了 $\pi-\pi$ 共轭作用,促进了电荷的转移,有助于提高 PEDOT 主链载流子离域化程度,从而改善 PEDOT/PSS 的导电性能。

3.3 贵金属纳米粒子

贵金属纳米粒子(如 Au, Ag 等)由于具有较高的电导率,将其与导电高分子结合引起了广泛关注^[31]。贵金属纳米粒子虽然价格昂贵,但其具有突出的改性效果,这是其它多数材料无法比拟的,在诸多高端领域上的运用中,如在超级电容器和太阳能电池的应用中具有不可或缺的地位^[32-34]。其改性的主要机理为:(1) 贵金属纳米粒子可增强 PEDOT/PSS 的共轭效应;(2) 贵金属纳米粒子通过改变 PEDOT/

PSS 表面形貌,一定程度的粗糙度会缩短电子的传输路径;(3) 贵金属纳米粒子可在复合材料中形成给体-受体的相互作用,从而促进电子的转移。

D. S. Patil 等^[32]通过简单的浸渍涂布技术制造了引入 Ag 纳米粒子的 PEDOT/PSS 电化学超级电容器的电极。与质量分数 0.9% 的 Ag 纳米粒子相互作用后, PEDOT/PSS 的电化学活性增强,降低了 PEDOT/PSS 电极的等效串联电阻,并使电容器表现出优异的比电容和能量密度。Ag 纳米粒子在 PEDOT/PSS 基体中的存在有助于降低电解质(H₂SO₄)与 PEDOT/PSS 之间的扩散阻力,提高超级电容器的性能; PEDOT/PSS 和 Ag 纳米粒子之间的相互作用导致了结构无序和 $\pi-\pi$ 共轭增强,从而提高了充放电速率。

Qian Min 等^[33]通过将 Ag 纳米粒子加入到基于平面钙钛矿太阳能电池的 PEDOT/PSS 中进行阳极改性,发现分布在 PEDOT/PSS 中的 Ag 纳米粒子主要实现 PEDOT/PSS/Ag 纳米粒子复合膜电性能的改善。当 Ag 纳米粒子掺杂质量分数为 0.05% 时,可以获得最佳性能,如钙钛矿器件的功率转换效率可达到 13.64%,并且改性后的阳极界面可以有效地改善空穴的提取。Ag 纳米粒子随机分布在 PEDOT/PSS 薄膜中并导致薄膜的粗糙度增大,合适的粗糙界面将扩大有机太阳能电池中与活性层相邻的界面面积。

A. V. Kukhta 等^[34]通过在弱电场中将 Au 纳米粒子引入 PEDOT/PSS 中,导致纳米复合薄膜的电导率几乎增加了两个数量级,电导活化能降低了 50%,对吸附氧的敏感性增加。在 400~700 nm 整个可见光谱范围内,纳米复合薄膜能够保持透明,并在常规条件下保持其性能超过 1 a。结果表明, Au 纳米粒子可增强电子给体-受体的相互作用,加快电子转移,另外还发现该复合薄膜导电是电荷通过在本征局域态和吸附氧杂质态中跳跃转移实现的。

4 溶剂掺杂与纳米材料复合改性

溶剂掺杂与纳米材料复合改性是指将溶剂掺杂和纳米材料同时与 PEDOT/PSS 复合,发挥两者的协同作用,以获得更好的改性效果。此改性方法的机理是:(1) 溶剂与纳米材料同时改变 PEDOT/PSS 的结构,促使相分离,从而建立导电通道;(2) 溶剂使纳米材料均匀分散在 PEDOT/PSS 中,能够充分发挥纳米材料的导电作用;(3) 溶剂改善 PEDOT/PSS 在微热条件下的导电性,同时纳米材料增加导电区域,使导电区域分布更加均匀。

J. Park 等^[35]制备了用 DMSO 和 SWNT 掺杂 PEDOT/PSS 的导电复合材料。通过在质量分数 5% 的 DMSO 掺杂的 PEDOT/PSS 溶液中添加质量分数 1% 的 SWNT,可明显降低导电复合材料的方阻,而不损害光学透过率和表面形貌。通过傅立叶变换红外光谱发现, SWNT 和 DMSO 破坏

了一 SO_3H 基团与绝缘 PSS 链的键合,从而在分离的导电相之间建立通道,促使电导率提高。但当 DMSO 质量分数高于 7.5% 时,由于复合材料表面形貌的退化,方阻反而增加。

F. Soltani-kordshuli 等^[36]采用基底振动辅助喷涂技术制备了含有石墨烯的高导电透明 PEDOT/PSS 复合薄膜。石墨烯片通过超声破碎并使用异丙醇均匀分散和稳定在 PEDOT/PSS 水溶液中。在适宜的基底振动功率和频率下,当薄膜厚度为 200 nm 时,发现薄膜的最大电导率为 298 S/cm,并且透明度与氧化铟锡涂层玻璃相当。石墨烯在有机试剂异丙醇中的预处理有助于其在 PEDOT/PSS 薄膜中均匀分散,这种方法消除了使用表面活性剂、有毒溶剂和热处理的需要。同时分散的石墨烯片还可作为薄膜中的桥梁或互连晶格,改善薄膜的表面和内部结构,从而提高电导率。

S. Imai^[37]研究了通过加入质量分数 5% 的乙二醇和少量 Ag 纳米粒子来提高 PEDOT/PSS 电导率的方法,目的是将 PEDOT/PSS 导电层应用于由电驱动的微热设备,在保持必要的高导电性的同时降低层厚度。经过通电检测发现,乙二醇处理的 PEDOT/PSS 在一定温度下仍能保持较低的电阻;在测量厚度范围内,添加的 Ag 纳米粒子将电阻降低了 30%~70%。用原子力显微镜测量 PEDOT/PSS 的导电区域,发现添加的 Ag 纳米粒子有助于增加导电面积并使导电区域更均匀地分布。

5 结语

综上所述,可有效提升 PEDOT/PSS 导电性能的方法多种多样,改性效果也各有千秋。随着 PEDOT/PSS 改性研究工作的深入,越来越多的方法受到认可并且得到有效地利用。PSS 掺杂优化能获得一定的改性效果;溶剂再掺杂法可利用的溶剂众多,运用最为广泛;纳米材料可以充分发挥其纳米特性,再与溶剂复合可进一步提高综合性能。但是大多数改性都具有相似的缺点,改性的掺杂剂使用量应该严格控制,否则超过某一用量后,不但不会继续提高性能,反而会使性能劣化。所以对于 PEDOT/PSS,今后的改性研究方向将不单单是溶剂掺杂或纳米材料的单独运用,而是多种改性方法的配合运用,实现协同效应,从而获得综合性能优异的 PEDOT/PSS。该材料在太阳能电池、超级电容器、有机热电器件等领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Gajendiran M, et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 51:12–26.
- [2] Ahmed F, et al. Desalination, 2016, 391:1–15.
- [3] Zamora-Sequeira R, et al. Carbohydrate Polymers, 2018, 189:304–312.
- [4] Chen Zhongxing, et al. Materials Letters, 2018, 220:305–308.
- [5] 安颖俊. PEDOT/PSS-PAM 复合膜的各向异性溶胀 [D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [6] An Yingjun. Anisotropic expansion of PEDOT/PSS-PAM hybrid films[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2017.
- [7] Benoudjit A, et al. Sensing and Bio-Sensing Research, 2018, 17:18–24.
- [8] Kim S S, et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 62:40–45.
- [9] Lee J, et al. Synthetic Metals, 2018, 242:99–102.
- [10] Horii T, et al. Polymer, 2018, 140:33–38.
- [11] 孙东成, 等. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(7):111–113, 117. Sun Dongcheng, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(7):111–113, 117.
- [12] 县泽宇, 等. 北京服装学院学报: 自然科学版, 2017, 37(1):18–25. Xian Zeyu, et al. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology:Natural Science Edition, 2017, 37(1):18–25.
- [13] Cruz-Cruz I, et al. Thin Solid Films, 2013, 531:385–390.
- [14] Yagci Ö, et al. Synthetic Metals, 2016, 212:12–18.
- [15] Said S M, et al. Journal of Polymer Engineering, 2017, 37(2):163–168.
- [16] Park S, et al. Current Applied Physics, 2011, 11(6):1 299–1 301.
- [17] Syrovoy T, et al. Synthetic Metals, 2017, 227:139–147.
- [18] Wilson P, et al. Organic Electronics, 2013, 14(12):3 277–3 285.
- [19] Zhang Shupeng, et al. Organic Electronics, 2017, 45:139–144.
- [20] Claus J, et al. Solid State Ionics, 2018, 314:119–128.
- [21] Wang Junfeng, et al. Green Energy & Environment, 2016, 1(1):43–61.
- [22] Wang H S, et al. Polymer (Korea), 2018, 42(1):80–86.
- [23] Krampa F D, et al. Sensors, 2017, 17(8):1–13.
- [24] Teo M Y, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(1):819–826.
- [25] Cheng Hanlin, et al. Materials Technology, 2017, 32(10):622–629.
- [26] Illakkiya J T, et al. Optik, 2018, 157:435–440.
- [27] Jin S H, et al. Synthetic Metals, 2013, 181:92–97.
- [28] 谢兰, 等. 塑料工业, 2017, 45(2):7–9, 20. Xie Lan, et al. China Plastics Industry, 2017, 45(2):7–9, 20.
- [29] Kepić D P, et al. Synthetic Metals, 2014, 198:150–154.
- [30] Pathak C S, et al. Chemical Physics Letters, 2018, 694:75–81.
- [31] 林金堂. 复合材料学报, 2018, 35(1):180–184. Lin Jintang. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(1):180–184.
- [32] Han Jie, et al. Progress in Polymer Science, 2017, 70:52–91.
- [33] Patil D S, et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 42:113–120.
- [34] Qian Min, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(25):13 533–13 539.
- [35] Kukhta A V, et al. Physics of the Solid State, 2014, 56(4):827–834.
- [36] Park J, et al. Synthetic Metals, 2011, 161(5–6):523–527.
- [37] Soltani-kordshuli F, et al. Engineering Science and Technology, an International Journal, 2016, 19(3):1 216–1 223.
- [38] Imai S. Precision Engineering, 2015, 42:143–150.