

二次掺杂提高聚 3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸钠电导率的研究现状

刘 兵 周桂明 贾增民 崔红艳 刘玉凤 潘士兵*

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘 要 聚 3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸钠(PEDOT/PSS)作为目前运用最为成功的导电高分子材料,能溶解在有机溶剂与水溶液中,具有高透过和热稳定性。但是其本身的电导率较低,这是由于 PEDOT 与 PSS 之间形成项链状的核壳模型。详述了导电高分子 PEDOT/PSS 的合成及通过掺杂提高其电导率的方法,并探究了掺杂对其核壳结构的影响。

关键词 聚 3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸钠(PEDOT/PSS),合成,核壳,掺杂,电导率

Current research on improving the conductivity of PEDOT/PSS by secondary doping

Liu Bing Zhou Guiming Jia Zengmin Cui Hongyan Liu Yufeng Pan Shibing

(Shandong Nonmetal Material Research Institute, Jinan 250031)

Abstract PEDOT/PSS as the most successful use of conductive polymer materials, which can be dissolved in organic solvents and aqueous solution, with high penetration and thermal stability. However, the conductivity of PEDOT/PSS itself is low due to the formation of a necklace between PEDOT and PSS core-shell model. The conductivity of PEDOT/PSS and doping were discussed in detail, and the effect of doping on the electrical conductivity of core-shell structure was discussed.

Key words PEDOT/PSS, synthesis, core-shell, doping, conductivity

自 1978 年发现有机高分子聚乙炔具有高导电性以来,导电发现高分子引起了人们的广泛关注^[1]。导电高分子兼有金属和非金属的特性,因而在多个领域得到了实际运用。由于导电高分子加工过程的复杂性,抑制了其实际应用。目前大多数导电高分子在导电状态时都是难溶物质,但是导电高分子聚 3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸钠(PEDOT/PSS)可以分散于水溶液和极性有机溶剂中,并且可以通过传统的涂覆方法进行涂膜,相对其他导电高分子具有特殊的优势。另外, PEDOT/PSS 在可见光波段具有很高的透过性,柔韧性和热稳定性良好。但 PEDOT/PSS 电导率通常低于 1S/cm,限制了其应用范围。

提高 PEDOT/PSS 的电导率,对于其应用具有重要的作用。Kim 等^[2]率先通过添加二甲基亚砷(DMSO)和二甲基酰胺(DMF)在 PEDOT/PSS 的

水溶液中,提高导电高分子的电导率。此后,有诸多文献提出新的方案,提高导电高分子 PEDOT/PSS 的电导率。当前 PEDOT/PSS 的电导率已经达到了 3000S/cm,与半导体相仿^[3]。

1 PEDOT/PSS 的合成

1.1 氧化聚合合成

PEDOT 是一种导电高分子材料,其合成可以由单体 3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)通过氧化聚合而成,氧化过程较为复杂,氧化剂一般选用 FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ 等材料。利用 $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ 作为氧化剂聚合形成 PEDOT 由 Leeuw 等^[4-5]首先提出, $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ 在高温中进行反应。Ha 等^[6]以 $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ 为氧化剂,系统研究了 PEDOT/PSS 的合成过程。在最佳的实验氧化条件下,通过在 PEDOT 中掺杂对甲苯磺酸盐得到电导率为 750S/cm 的薄膜。汪斌华等^[7-8]

作者简介:刘兵(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为红外隐身材料。

联系人:潘士兵(1974-),男,博士,研究员,主要研究方向为隐身材料。

分别以 $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ 及 $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ 和吡啶混合溶液为氧化剂,研究了氧化剂对氧化速率的影响。

1.2 乳液聚合

乳液聚合是在乳液体系加入引发剂中,通过引发剂促成聚合物单体。通过在氧化剂中加入引发剂,得到聚合物。当前普遍采用过氧化硫酸盐与 Fe^{3+} 盐相结合,采用乳液聚合的方式生成聚合物。Bayer 提出的 Baytron P 方法是以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为引发剂,制备导电高分子 PEDOT^[9]。

利用其他乳液体系聚合,同样取得了很大的突破。Randriamahazaka 等^[10]研究在乙腈中 PEDOT 的成核合成过程。Lei 等^[11]利用烷基萘磺酸钠(NaANS)作为乳化剂和掺杂剂,同样采用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为引发剂,进行乳液聚合,并与传统聚合方法进行比较。Kudoh 等^[12]在 Lei 的实验基础上,分别加入不同的添加剂,比较了加入不同添加剂后导电率的变化。Wu 等^[13]以十二烷基苯磺酸(DBSA)为表面活性剂,甲基苯磺酸铁和双氧水为氧化剂,进行乳液聚合,制得 PEDOT 薄膜。刘晓媛^[14]分别以二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(AOT)和十六烷基磺酸钠(SDBS)为乳化剂,采取反相乳液聚合及水相乳液聚合,成功制得低维 PEDOT。

1.3 电化学聚合

电化学聚合是以电极电位作为聚合反应的引发力和驱动力,在电极表面直接沉积 PEDOT 聚合物薄膜的方法。利用电化学聚合只需要少量的单体,聚合反应的时间较短,能够产生耐久的薄膜。

掺杂阳极的 PEDOT,电化学聚合生成的薄膜呈现天蓝色并具有较强的透过性。Sakmeche 等^[15]以 DBSA 为乳化剂进行水相电化学聚合,得到薄膜的电化学性能受乳化剂影响较大。为了避免乳化剂的影响,刘景珍等^[16]不添加任何乳化剂,以水为溶剂,采用不同电解质进行电化学聚合,得到 PEDOT 薄膜。孙小杰等^[17]同样研究了加入不同电解质的电化学聚合,并比较不同电解质对薄膜导电性能的影响。杨慧娟^[18]研究了四氟化硼四丁基铵(TBATFB)的二氯甲烷溶液体系,采用电化学聚合,制得薄膜的电导率较高。

1.4 金属活性剂

许多噻吩类高分子可以利用金属活化剂促进活性有机金属衍生物的转化^[19]。Yamamoto 等^[20-21]通过利用这种方法直接合成中性的 PEDOT。尽管这种方法生成的 PEDOT 分子量较小,但是单体能

够融到其他组分中。

2 PEDOT/PSS 的结构

单纯的 PEDOT 链段不溶于水或溶剂, PEDOT 链段通过与 PSS 链段连接被稳定在水或溶剂中。PEDOT 的分子摩尔质量大约为 $1000 \sim 2500 \text{ g/mol}$, 而 PSS 分子的摩尔质量大的多, 约为 400000 g/mol ^[22]。PEDOT 链段比 PSS 链段小的多, 由于库仑力的作用, 短的 PEDOT 链段粘附在较长的 PSS 链段上。PEDOT/PSS 形成聚电解质的项链结构, 同时具有疏水性的 PEDOT 和亲水性的 PSS。但是 PSS 片段与高分子或水的相互间库仑力不相同, 导致有两种不同类型。PSS 阴离子之间存在库伦的排斥力, 同时 PSS 被 PEDOT 的阳极所吸引, 导致 PSS 成缠绕状粘附在 PEDOT 的链段上。PSS 片段形成的滴状物阻碍了 PEDOT 与水相连, 减少了水与 PEDOT 的相互作用。PSS 形成壳, 而 PEDOT 形成核, 组成核壳结构。另一方面, 聚苯乙烯磺酸(PSSH)未与 PEDOT 相连, 游离在 PSS 阴离子与质子之外, 可以将核壳结构串联。而且每个滴状物壳结构的 PSS 阴离子之间相互排斥, 因此每个滴状物之间尽可能相互分离。这种 PEDOT/PSS 的项链结构在涂膜后得以保留, PSS 壳作为一个能垒阻碍了电流在 PEDOT 链段之间的传递。蜷缩的 PEDOT 构造限制了电荷在链段的运输, 最终导致 PEDOT 薄膜的电导率较低。

3 PEDOT/PSS 电导率的提高方法

3.1 加入化合物

Kim 等^[22]通过添加 DMSO、DMF 和四氢呋喃(THF)在 PEDOT/PSS 的水溶液中, 率先实现了电导率的提升。在室温条件下 DMSO 对电导率的提升较为显著, 而其余两种变化不大。利用温度与电阻的相互关系得出传导机制并没有发生改变, 电荷通过 PEDOT 链段传导。Tsai 等^[23]利用 5%(wt, 质量分数, 下同)DMSO, 通过 NaOH 控制 pH, 可以调控 PEDOT/PSS 的热电性能。加入 NaOH 调节 pH, 会造成变化广泛, 使得赛贝克系数和电导率得到很大的提高。Keawprajak 等^[24]研究了四亚甲基砷(TMS)对 PEDOT/PSS 膜电导率的影响。并比较了 TMS 与 DMSO 对电导率的影响, 当 TMS 添加量在 10% 时, PEDOT/PSS 薄膜的电导率上升到 189 S/cm 。添加 TMS 与 DMSO 的溶剂导致 PEDOT/PSS 的项链结构发生变化, 增加了链之间

的相互作用。另一方面,溶剂的加入导致大的颗粒在纳米粒子周围团聚,这些导电的团聚体附着并且均匀分布在 PEDOT/PSS 膜上。Dimitriev 等^[25]研究表明把有机溶剂 DMSO 加入到 PEDOT:PSS 中,会使薄膜导电率大幅度增加。通过利用溶剂蒸发镀膜代替水性聚合,可以更好地保持膜的形态,控制膜的导电率。可以通过增大高分子链来提高膜的导电性,有机溶剂可以作为二相掺杂剂使用。

除了添加 TMS、DMSO 和 DMF 外,离子型液体也被添加到 PEDOT/PSS 的水溶液中用以提高其电导率。PEDOT/PSS 的电导率与添加的离子型液体的结构和密度有很大的关系。Badre 等^[26]通过在 PEDOT/PSS 水溶液中添加离子液体 1-乙基-3-甲基四氰合硼酸咪唑鎓(EMIM TCB),发现其导电率达到了 2084S/cm,薄膜的透过率达到 96%。

表面活性剂添加到 PEDOT/PSS 的水溶液中,可以提高薄膜的导电率。Ouyang 等^[27]通过在 PEDOT/PSS 溶液中添加非离子型表面活性剂十三烷基聚氧乙烯醚,提高薄膜的导电率。表面活性剂作用受表面活性剂结构的影响,同时阴离子型表面活性剂较有机表面活性剂能够大幅度提高 PEDOT/PSS 的导电率,而阳离子表面活性剂几乎不会使电导率发生改变。

3.2 后涂覆处理

盐类、助溶剂和酸等物质加入到 PEDOT/PSS 薄膜中,与其他化合物加入到薄膜中的作用有所不同。这些物质加入到薄膜中提高导电率,是因为后涂覆处理。而单纯加入到 PEDOT/PSS 溶液中,导电率基本不发生变化。

经过有机多元醇处理后,PEDOT/PSS 薄膜导电率能够明显提升。这种醇可以是水解醇也可以是醇类化合物,Xia 等^[28]利用三水六氟丙酮(HFA)水解后得到的多元醇,加入到聚乙烯二氧噻吩(Clevios P 型和 Clevios PH1000 型)溶液中,提高了导电率。

Xia 等^[29]通过乙二醇和两亲氟化物对 PEDOT/PSS 进行处理,得到了高导电率的薄膜。这种薄膜的导电率超过了 1000S/cm,导电率的提升与乙二醇平衡常数的变化和两亲氟化物结构的改变有关。王铁军等^[30]通过研究添加不同浓度和不同分子量聚乙二醇(PEG),利用共混法使其在 PEDOT/PSS 水性溶液中分散,得到 PEDOT/PSS/PEG 复合膜。Onorato 等^[31-32]都研究了掺杂山梨醇提高 PEDOT/PSS 薄膜的导电性。

除了助溶剂外,金属离子盐同样可以提高导电

高分子 PEDOT/PSS 的导电率。Xia 等^[33]研究了多种金属盐离子掺杂对 PEDOT/PSS 导电率的影响。薄膜中添加 NaCl 及 $MgCl_2$ 时,会使薄膜的柔性系数下降,造成薄膜的导电率降低。添加 $CuCl_3$ 及 $InCl_3$ 处理水性薄膜溶液,造成溶液的阻抗变小,薄膜的柔性系数上升,导电率增加。Melendez 等^[34]研究银的纳米颗粒尺寸对于 PEDOT/PSS 薄膜电导率的影响。控制 $AgNO_3$ 的加入量,利用还原剂控制 Ag 的纳米尺寸,改变绝缘环境从而达到提高电导率的目的。

同时阴离子盐的掺杂同样可以使薄膜的导电率有较大幅度的提升。当 $Cu(NO_3)_2$ 加入到 PEDOT/PSS 的水溶液中时会使得导电率有明显地增加,但是 $Cu(CH_3COO)_2$ 几乎不发生改变,这取决于阴离子与质子的相互作用。导电率的提高依赖于阳离子与阳离子盐表明 PEDOT/PSS 导电率的提高依赖于阳离子盐或阳离子与 PEDOT 的相互作用。阳离子与阴离子之间的相互作用导致 PEDOT 链与 PSS 链之间的库仑力减小。

PEDOT/PSS 导电率的提升,还依赖于其 PEDOT 链与 PSS 链之间的相分离,因此可以通过相分离技术来提升其导电率。两者之间的库仑力除了被以上的物质所打破外,加入酸类也是进行相分离常采用的手段。加入的酸类物质可与 PSS 结合, $PSS + H^+ = PSSH$,中性的 PSSH 链导致两相分离。Howden 等^[35]研究了利用蒸汽沉积技术酸处理 PEDOT/PSS,提高其导电率。利用 H_2SO_4 进行掺杂,提高薄膜的导电率是当前研究较多的酸掺杂。 H_2SO_4 掺杂主要是通过降低薄膜的电阻以提高薄膜的导电率,在这个过程中温度导致溶液的电阻率变化不大。此过程与未用酸处理的 PEDOT/PSS 的导电率变化不同。Wu 等^[36]利用 HI 酸对 PEDOT/PSS 进行掺杂,掺杂后发生 PSS 链与 PEDOT 链的分离,并且 PEDOT 连接成网络结构。通过测试制得的薄膜,发现电阻为 $68\Omega/cm$,并且在 550nm 可见光透过率达到 87%。Kim 等^[37]在 PEDOT/PSS 膜中加入掺杂剂 $HAuCl_4$,提高了薄膜的表现性能。加入 $HAuCl_4$ 会使 PEDOT/PSS 的链段发生重新整理,PEDOT/PSS 的纳米晶体结构会排列成有序结构。这种结构的改变能够增加薄膜的导电性,提高导电率。

3.3 添加导电介质

纳米材料具有特殊的光学与电学性质,通过在 PEDOT/PSS 溶液中添加纳米材料,能够提高

PEDOT/PSS 的导电率。Chen 等^[38]利用纳米银线的网络结构与中性 PEDOT/PSS 相结合,纳米银线被中性的 PEDOT/PSS 所包裹,能够显著提高导电率。Kim 等^[39]在纳米银线(AgNW)中利用杂化手段与 PEDOT 相结合,形成 PEDOT/AgNW 混合层,电阻较低为 $15\Omega/\text{sq}$,导电率达到 $8500\text{S}/\text{cm}$,透过率达到 90%。石墨烯的高导电率与光学透过性,使其在导电高分子复合体系中的掺杂成为热点。Dejan 等^[40]研究了在 PEDOT/PSS 薄膜中掺杂石墨烯和石墨烯量子点。通过利用表面石墨烯量子点作为表面活性剂,在 PEDOT/PSS 薄膜中掺杂石墨烯等物质。通过原子力显微镜和扫描电镜可以看到在 PEDOT/PSS 薄膜中,石墨烯等物质分散性较好。薄膜的透过性达到 86%,在 π - π 键连接处有石墨烯和石墨烯量子点。掺杂石墨烯的薄膜的电阻明显下降,导电性明显上升。曾小鹏等^[41]研究了 PSS 加入量对 PEDOT/PSS/石墨烯复合薄膜导电率的影响,所制复合物导电率为 $6817\text{S}/\text{m}$ 。

4 结语

导电高分子 PEDOT/PSS 的合成及二相掺杂提高导电率是当前研究的热点。PEDOT/PSS 作为当前运用最为广泛的导电高分子材料,其合成和导电率的提高都对其运用产生重要的影响。利用不同的合成方法合成导电高分子,通过二相掺杂提高导电率,为其目前的应用打开重要的突破口,取得了重大的发展。通过掺杂提高导电率,对于其他导电高分子的应用可能性提供了一定的借鉴意义,为导电高分子未来的发展提供了思路。

参考文献

- [1] Takeo I, Hideki S, Sakuji I. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 1996, 34(13): 2533-2542.
- [2] Kim J Y, Jung J H, Lee D E, et al. Enhancement of electrical conductivity of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents[J]. *Synthetic Metals*, 2002, 126(2-3): 311-316.
- [3] Xia Y, Sun K, Ouyang J. Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(18): 2436-2440.
- [4] Leeuw De D M. N-type conductive polymer and method of preparing such a polymer; European, 0603939[P]. 1993-12-14.
- [5] Leeuw D M D. Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators[J]. *Synthetic Metals*, 1994, 66(3): 263-273.
- [6] Ha Y H, Nikolov N, Pollack S K, et al. Towards a transparent, highly conductive poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)[J]. *Advanced Functional Material*, 2004, 14(6): 615-622.
- [7] 汪斌华, 邓永红, 戈钧, 等. 不同溶剂中导电聚合物 PEDOT 的化学氧化聚合及光谱研究[J]. *功能材料*, 2005, 36(10): 1610.
- [8] Truong T L, Kim D O, Lee Y K, et al. Surface smoothness and conductivity control of vapor-phase polymerized poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) thin coating for flexible optoelectronic applications[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(18): 6020-6027.
- [9] Zotti G, Zecchin S, Schiavon G, et al. Electrochemical and XPS studies toward the role of monomeric and polymeric sulfonate counterions in the synthesis, composition, and properties of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(9): 3337-3344.
- [10] Randriamahazaka H, Noël V, Chevrot C. Nucleation and growth of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 472(99): 103-111.
- [11] Lei Y, Oohata H, Kuroda S, et al. Highly electrically conductive poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) prepared via high-concentration emulsion polymerization[J]. *Synthetic Metals*, 2005, 149(2-3): 211-217.
- [12] Kudoh Y, Akami K, Kusayanagi H, et al. Chemical polymerization of 3, 4-ethylenedioxythiophene in an aqueous medium containing a phenol derivative as an additive[J]. *Synthetic Metals*, 2001, 123(3): 541-544.
- [13] Wu C H, Don T M, Chiu W Y. Characterization and conversion termination of stable PEDOT latex nanoparticles synthesized by emulsion polymerization[J]. *Polymer*, 2011, 52: 1375-1384.
- [14] 刘晓媛. 乳液聚合制备低维导电聚合物聚 3, 4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [15] Sakmeche N, Aeiach S, Aaron J J, et al. Improvement of the electrosynthesis and physicochemical properties of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) using a sodium dodecyl sulfate micellar aqueous medium[J]. *Langmuir*, 1999, 15(7): 2566-2574.
- [16] 刘景珍, 涂世俭, 王跃川. 3, 4-乙撑二氧噻吩水相的电化学聚合[J]. *材料导报*, 2011, 25(5): 65-68.
- [17] 孙小杰, 肖迎红. 导电聚 3, 4-乙撑二氧噻吩的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(2): 141-144.
- [18] 杨慧娟. 基于 PEDOT 的新型导电聚合物及其电致变色性能[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- [19] Yamamoto T. PI conjugated polymers bearing electronic and optical functionalities, preparation by organometallic polycondensations, properties, and their applications[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan. Synth Metals*, 1999, 72(4): 621-638.
- [20] Yamamoto T, Abila M, Shimizu T, et al. Temperature dependent electrical conductivity of p-doped poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) and poly(3-alkylthiophene)s[J]. *Polymer Bulletin*, 1999, 42(3): 321-327.

- [21] Yamamoto T, Abila M. Synthesis of non-doped poly (3,4-ethylenedioxythiophene) and its spectroscopic data[J]. Synthetic Metals, 1999, 100(2): 237-239.
- [22] Lang U, Müller E, Naujoks N, et al. Microscopical investigations of PEDOT:PSS thin films[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(8): 1215-1220.
- [23] Tsai T C, Chang H C, Chen C H, et al. A facile dedoping approach for effectively tuning thermoelectricity and acidity of PEDOT:PSS films[J]. Organic Electronics, 2014, 15(3): 641-645.
- [24] Keawprajak A, Koetnuyom W, Piyakulawat P, et al. Effects of tetramethylene sulfone solvent additives on conductivity of PEDOT:PSS film and performance of polymer photovoltaic cells[J]. Organic Electronics, 2013, 14(1): 402-410.
- [25] Dimitriev O P, Grinko D A, Noskov Y V, et al. PEDOT:PSS films-effect of organic solvent additives and annealing on the film conductivity[J]. Synthetic Metals, 2009, 159(21-22): 2237-2239.
- [26] Badre C, Marquant L, Alsayed A M, et al. Highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) films using 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate ionic liquid[J]. Advanced Functional Material, 2012, 22(13): 2723-2727.
- [27] Xia Y, Ouyang J. Highly conductive PEDOT:PSS films prepared through a treatment with geminal diols or amphiphilic fluoro compounds[J]. Organic Electronics, 2012, 13(10): 1785-1792.
- [28] Xia Y, Ouyang J. Significant different conductivities of the two grades of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate), clevis P and clevis PH1000, arising from different molecular weights[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8): 4131-4140.
- [29] Xia Y, Ouyang J. Highly conductive PEDOT:PSS films prepared through a treatment with geminal diols or amphiphilic fluoro compounds[J]. Organic Electronics, 2012, 13(13): 1785-1792.
- [30] 王铁军, 齐英群, 徐景坤, 等. 聚乙二醇对 PEDOT-PSS 导电性能的影响[J]. 科学通报, 2003, 48(19): 2036-2037.
- [31] Onorato A, Invernale M A, Berghorn I D, et al. Enhanced conductivity in sorbitol-treated PEDOT-PSS: observation of an in situ cyclodehydration reaction[J]. Synthetic Metals, 2010, 160: 2284-2289.
- [32] 李蛟, 刘俊成, 高从塔, 等. 山梨醇掺杂对 PEDOT:PSS 薄膜结构与性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(5): 685-689.
- [33] Xia Y, Ouyang J. Salt-induced charge screening and significant conductivity enhancement of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)[J]. Macromolecules, 2009, 42(12): 4141-4147.
- [34] Melendez R G, Moreno K J, Moggio I, et al. On the influence of silver nanoparticles size in the electrical conductivity of PEDOT:PSS[J]. Materials Science Forum, 2010, 644: 85-90.
- [35] Howden R M, Mc Vay E D, Gleason K K. oCVD poly(3,4-ethylenedioxythiophene) conductivity and lifetime enhancement via acid rinse dopant exchange[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(4): 1334-1340.
- [36] Wu Xinkai, Liu Jun, He Gufeng. A highly conductive PEDOT:PSS film with the dipping treatment by hydroiodic acid as anode for organic light emitting diode[J]. Organic Electronics, 2015, 22: 160-165.
- [37] Kim S, Kim H S, Park Y D. Doped PEDOT:PSS electrodes, patterned through wettability control, and their effects on the electrical properties of polymer thin film transistors[J]. Organic Electronics, 2016, 30: 296-301.
- [38] Chen S, Song L, Tao Z, et al. Neutral-pH PEDOT:PSS as over-coating layer for stable silver nanowire flexible transparent conductive films[J]. Organic Electronics, 2014, 15(12): 3654-3659.
- [39] Kim Y S, Chang M H, Lee E J, et al. Improved electrical conductivity of PEDOT-based electrode films hybridized with silver nanowires[J]. Synthetic Metals, 2014, 195(195): 69-74.
- [40] Dejan P K, Zoran M M, Svetlana P J, et al. Preparation of PEDOT:PSS thin films doped with graphene and graphene quantum dots[J]. Synthetic Metals, 2014, 198(198): 150-154.
- [41] 曾小鹏, 袁文霞. PSS 含量对石墨烯/PEDOT:PSS 复合物导电性的影响[J]. 中国科技信息, 2014(3): 37-41.

收稿日期: 2016-12-21

(上接第 233 页)

- [8] 石建军, 卢凌彬, 郭万涛, 等. 纤维素气凝胶及纤维素-SiO₂ 复合气凝胶的疏水改性[J]. 材料保护, 2013, 46(s1): 38-41.
- [9] 石建军, 卢凌彬, 郭万涛, 等. 块状纤维素-SiO₂ 复合气凝胶的常压制备及其表征[J]. 广东化工, 2013, 40(8): 5-7.
- [10] Fidalgo A, Ilharco L M. The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FT-IR[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 283(1): 144-154.
- [11] 余煜玺, 吴晓云, 伞海生. 常压干燥制备疏水性 SiO₂-玻璃纤维复合气凝胶及其表征[J]. 材料工程, 2015, 43(8): 31-36.
- [12] Petcu C, Purcar V, Spătaru C, et al. The influence of new hydrophobic silica nanoparticles on the surface properties of the films obtained from bilayer hybrids[J]. Nanomaterials, 2017, 7(2): 1-10.
- [13] Chaikeaw C, Srikulkit K. In situ synthesis of ABS containing

hydrophobic silica nanoparticles and their effects on mechanical properties[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 81(3): 1-8.

- [14] Li M, Jiang H, Xu D, et al. A facile method to prepare cellulose whiskers-silica aerogel composites[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, 75: 2027-2080.
- [15] Luo X, Zhang L. Creation of regenerated cellulose microspheres with diameter ranging from micron to millimeter for chromatography applications[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(38): 5922-5929.
- [16] Gan S, Zakaria S, Chia C H, et al. Effect of hydrothermal pretreatment on solubility and formation of kenaf cellulose membrane and hydrogel[J]. Carbohydr Polym, 2015, 115: 62-68.

收稿日期: 2017-08-05