

PEDOT:PSS 导电自支撑薄膜的合成与表征

马小涵¹, 胡云平¹, 言驿鹏², 宾月珍^{1*}

(1. 大连理工大学 化工学院 高分子材料系, 辽宁 大连 116024; 2. 湘潭中微新材料有限公司, 湖南 湘潭 411100)

摘要: 以 3,4-乙烯二氧噻吩 (EDOT) 为原料, 聚对苯乙烯磺酸钠 (PSS-Na) 为分散剂和掺杂剂, 通过化学氧化合成法在水体系中聚合制备了聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚对苯乙烯磺酸钠 (PEDOT:PSS) 悬浮液, 通过真空抽滤法制备了 PEDOT:PSS 自支撑柔性导电薄膜。通过 FTIR、UV-Vis 对聚合产物结构进行了表征与确证, 通过四探针电导率测试、SEM、拉伸断裂强度测试对 PEDOT:PSS 薄膜的导电性、微观形貌与力学性能进行了表征。结果表明, 成功制备了 PEDOT:PSS 目标产物, 在氧化剂过硫酸铵与单体 EDOT 物质的量比为 0.875 时达到最佳电导率 (19.19 S/cm)。自支撑薄膜厚度约 18 μm , 在 25 $^{\circ}\text{C}$, 40%~60%相对湿度范围内拉伸强度达到 45~60 MPa, 具有良好的导电性与机械性能。

关键词: PEDOT:PSS; 导电高分子; 真空抽滤; 自支撑薄膜; 功能材料

中图分类号: TM24; TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2020) 05-0906-06

Synthesis and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) free-standing conductive film

MA Xiaohan¹, HU Yunping¹, YAN Yipeng², BIN Yuezhen^{1*}

(1. Department of Polymer Science & Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. Xiangtan Zhongwei Nanotech Co., Ltd., Xiangtan 411100, Hunan, China)

Abstract: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) suspension was prepared by chemical oxidation synthesis in water system using 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) as monomer, poly(sodium-*p*-styrenesulfonate) (PSS-Na) as dispersant and doping agent. PEDOT:PSS free-standing flexible conductive film was prepared by vacuum filtration. The structure of the polymerized product was characterized by FTIR and UV-Vis. The conductivity, morphology and mechanical properties of PEDOT:PSS film were characterized by four-probe conductivity test, SEM and tensile strength test, respectively. The results showed that PEDOT:PSS was successfully prepared. The prepared film achieved an optimal conductivity of 19.19 S/cm when the mole ratio of oxidant $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ to EDOT monomer was 0.875. The thickness of the free-standing film was about 18 μm . The tensile strength of the free-standing film reached 45~60 MPa at 25 $^{\circ}\text{C}$ and in the range from 40% to 60% relative humidity. This indicated that the prepared PEDOT:PSS free-standing film possessed both good conductivity and mechanical properties.

Key words: PEDOT:PSS; conductive polymer; vacuum filtration; free-standing film; functional materials

随着个人信息平台与物联网的发展, 柔性、可穿戴电子器件需求的增长已经渗透到现代电子工业、材料工业和诸多相关多学科领域中, 其要求传感器能够附着于织物表面, 或使用胶黏带、皮带直

接安装在人类皮肤上等, 输出物理或化学信号, 从而实现疾病诊断、健康监测或身体运动监测等方面的功能^[1-3]。柔性可穿戴电子器件的发展对于推动中国生命健康、医疗卫生、人工智能等方面的进一步

收稿日期: 2019-11-18; 定用日期: 2020-01-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20191088

基金项目: 国家自然科学基金 (21374014)

作者简介: 马小涵 (1994—), 女, 硕士生, E-mail: 570950821@qq.com. 联系人: 宾月珍 (1966—), 女, 教授, E-mail: binyz@dut.edu.cn.

发展具有重要的现实意义。柔性电子器件通常需要包含能够进行电荷传导的导电电极材料, 而传统的电极材料如单晶硅、多晶金属或金属氧化物等, 普遍具有密度大、质脆和刚硬的缺点, 难以贴合曲面结构或进行拉伸, 从而限制了其在柔性传感器方面的应用。而导电高分子材料, 通常为具有共轭 π 键的分子链, 能够在保留高分子固有的低密度、柔性高等优势的前提下, 通过掺杂(导电聚合物主链发生部分氧化或还原)来实现从半导体到导体的电导率范围变化 ($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^4 \text{ S/cm}$)^[4-6], 从而在柔性可穿戴传感器应用方面具有极大的优势。

自 1977 年 SHIRAKAWA 等^[7]发现导电聚乙炔(PA)以来, 人们已经开发出聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚苯撑等诸多种类的导电聚合物。杂环共轭聚合物相比于聚乙炔、聚苯胺等, 具有更好的环境稳定性^[8], 但不溶不熔的特性限制了其加工性。德国的 BAYER 公司于 1991 年发明了一种新的聚噻吩分散体系^[9], 引入了水溶性的聚苯乙烯磺酸根(PSS)对聚噻吩进行掺杂, 使得其能够在水体系中进行悬浮分散, 从而大大提升了加工性能。而聚(3,4-乙炔二氧噻吩)(PEDOT)是一种聚噻吩的衍生物, 其噻吩环的 3-C 和 4-C 位被占据, 从而促进了线性分子链的形成, 有利于增加共轭长度, 且降低了单体聚合的氧化还原电势^[10]。故具备高加工性能的掺杂导电聚合物 PEDOT:PSS 拥有广阔的应用前景, 已成为目前广泛应用的有机导电材料。PEDOT:PSS 悬浮液的加工通常使用旋涂法^[11-13], 但旋涂薄膜必须依附于基底, 应用灵活性受到限制。所以, 人们考虑制备 PEDOT 基的自支撑导电薄膜。WANG 等^[14]利用真空冻干法制备出了自支撑的 PEDOT:PSS 三维多孔凝胶, 并压缩成气凝胶薄膜, 其制膜方法较为复杂。YAN 等^[15]通过添加聚乙二醇(PEG), 利用滴铸法制备了柔性的 HNTs-PEDOT:PSS 自支撑薄膜, 但引入绝缘 PEG 降低了导电性。NI 等^[16]通过自组装胶束软模板法合成了高电导率的 PEDOT 纳米线, 并抽滤制备了自支撑薄膜, 但是纳米线物理搭接而成的薄膜拉伸强度较低(14.44 MPa)。

本文以简便、低成本的化学氧化法一步合成 PEDOT:PSS 悬浮液, 并通过简单的抽滤方式, 快速去除水分, 避免涂膜等方式在薄膜烘干或晾干过程中导致的颗粒团聚现象, 使 PEDOT:PSS 在滤膜上均匀沉积, 制得纯 PEDOT:PSS 自支撑薄膜。对悬浮液进行了粒径、紫外-可见吸收光谱表征, 对自支撑薄膜进行了傅里叶变换红外光谱验证, 并测试了其电导率、微观形貌与力学性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

3,4-乙炔二氧噻吩(EDOT, 质量分数 99%)、聚(对苯乙烯磺酸钠)(PSS-Na, $M_w=80000$, 质量分数为 20%的水溶液), 上海麦克林生化科技有限公司; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、硫酸铁水合物 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

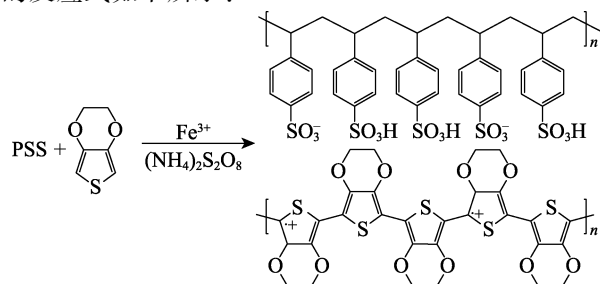
Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; RTS-9 型双电测四探针测试仪, 广州四探针科技有限公司; SP-752 型紫外-可见分光光度计, 上海光谱仪器有限公司; Quanta 450 型扫描电镜, 美国 FEI 公司; Zetasizer Nano ZS90 纳米粒度电位仪, 英国 Malvern 公司; LLY-06E 型电子单纤维强力仪, 莱州电子仪器有限公司。

1.2 制备

1.2.1 PEDOT:PSS 水悬浮液的合成

称取 3.75 g 质量分数为 20%的 PSS-Na 水溶液(约 3 mL)于 250 mL 三口烧瓶中, 加入 137 mL 去离子水和 188 μL (约 0.250 g, 1.75 mmol)EDOT, 于 20 $^\circ\text{C}$ 下 500 r/min 机械搅拌 1 h, 至 EDOT 完全溶解, 水中透明油状液滴消失, 使用 1 mol/L 的盐酸调节溶液 pH 至 2~3。

分别称取 0.200 (0.875 mmol)、0.300 (1.31 mmol)、0.350 (1.53 mmol)、0.400 (1.75 mmol)、0.500 (2.19 mmol)、0.600 (2.63 mmol)、0.800 g (3.50 mmol) 过硫酸铵作为氧化剂, $n [(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] / n(\text{EDOT})$ 值〔用 N 表示, 下同〕分别为 0.500、0.750、0.875、1.000、1.250、1.500、2.000, 并各称取 0.005 g 硫酸铁水合物作为催化剂, 共同溶于 10 mL 去离子水中, 电磁搅拌至完全溶解后, 将其倒入 PSS-Na 和 EDOT 的混合水溶液中, 保持 500 r/min 的搅拌速度和 20 $^\circ\text{C}$ 的温度, 在氩气保护下反应 48 h, 得到蓝墨色液体即为 PEDOT:PSS 水悬浮液。PEDOT:PSS 化学氧化聚合的反应式如下所示:



将产物蓝墨色液体置入截留相对分子质量为

3000 的透析袋中,使用 100 倍体积的去离子水透析 14 h,分别间隔 2、4、6 h 换水,最终得到纯化后的产物 PEDOT:PSS 水悬浮液,置于 2~8 °C 冷藏存放。

1.2.2 PEDOT:PSS 柔性自支撑薄膜的制备

量取 13 mL PEDOT:PSS 水悬浮液,使用孔径 0.45 μm 的聚醋酸乙烯酯 (PVAc) 滤膜真空抽滤,室温常压下干燥 24 h 后,使用丙酮溶解滤膜,待丙酮完全挥发后,即得到约 18 μm 厚的 PEDOT:PSS 柔性自支撑薄膜。

1.2.3 PEDOT 粉末对照样品合成

量取 140 mL 去离子水于 250 mL 三口烧瓶中,加入 188 μL (约 0.250 g, 1.75 mmol) EDOT,于 20 °C 下 500 r/min 机械搅拌 1 h,至 EDOT 完全溶解,水中透明油状液滴消失,使用 1 mol/L 的盐酸调节溶液 pH 至 2~3。

称取 0.400 g (1.75 mmol) 过硫酸铵作为氧化剂 ($N=1.000$)、0.005 g 硫酸铁水合物作为催化剂,共同溶于 10 mL 去离子水中,电磁搅拌至完全溶解后,倒入 EDOT 水溶液中,保持 500 r/min 的搅拌速度和 20 °C 的温度,在氩气保护下反应 48 h,得到黑色粉末沉淀。将反应后的悬浊液进行抽滤,滤渣用去离子水充分洗涤后,于常温常压条件下干燥 24 h,得到 PEDOT 粉末。

1.2.4 PSS 原料溶液涂膜对照样品制备

量取 2 mL 质量分数为 20% 的 PSS-Na 水溶液,均匀滴涂在载玻片上,常温常压条件下干燥 24 h,从载玻片上剥离得到 PSS 原料溶液涂膜。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 傅里叶变换红外光谱测试

使用傅里叶变换红外光谱仪,采用反射模式进行 FTIR 测试,测试波数范围 650~2000 cm^{-1} 。

1.3.2 悬浮液粒径测试

使用纳米粒度电位仪进行粒径测试,激光波长 633 nm,测试温度 25 °C。

1.3.3 悬浮液紫外-可见吸收光谱测试

将待测悬浮液用去离子水稀释 100 倍后,使用紫外-可见分光光度计测试紫外-可见吸收光谱,测试波长范围 190~800 nm,扫描步长 1 nm,测试温度 25 °C。

1.3.4 电导率测试

使用双电测四探针测试仪测试电导率,测试温度 25 °C,相对湿度 40%。

1.3.5 薄膜微观形貌测试

使用扫描电镜对自支撑薄膜的正反表面进行测试,测试前喷金处理,扫描电子枪加速电压 20 kV。

1.3.6 薄膜力学性能测试

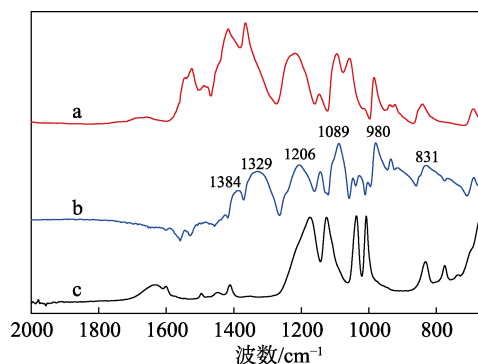
将自支撑薄膜裁剪成大致 25 mm \times 3 mm 的样条,使用电子单纤维强力仪测试拉伸强度,夹持距

离 10 mm,拉伸速度 100 mm/min,测试温度 25 °C,相对湿度 40%~60%,每组实验重复 5 次。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶变换红外光谱表征

未添加 PSS 条件下合成的 PEDOT 粉末、PEDOT:PSS 自支撑薄膜、PSS 原料溶液涂膜的 FTIR 谱图如图 1 所示。



a—PEDOT 粉末; b—PEDOT:PSS 自支撑薄膜; c—PSS 薄膜

图 1 不同样品的傅里叶变换红外光谱
Fig. 1 FTIR spectra of different samples

如图 1 所示, PEDOT 粉末的吸收曲线与相关文献中 *p*-型掺杂的 PEDOT 吸收^[10,17]几乎一致,可以判定在本文的合成条件下成功合成了 PEDOT 目标产物。PEDOT:PSS 的吸收曲线基本为 PEDOT 与 PSS 吸收^[18-19]的叠加,但由于掺杂的原因,电荷离域形成共振结构,峰形变宽,且峰位置有一定偏移^[20]。PEDOT:PSS 样品中,1384、1329 cm^{-1} 为 PEDOT 噻吩环醌式结构的 C—C 和 C=C 伸缩振动 1206 cm^{-1} 主要为 PEDOT 的 C—O—C 伸缩振动,1089 cm^{-1} 略有肩峰的吸收峰为 PEDOT 中 C—O—C 伸缩振动与 PSS 苯环面内骨架振动吸收的叠加,980 cm^{-1} 处为 PEDOT 噻吩环 C—S 伸缩振动,831 cm^{-1} 处为噻吩环 C—S 伸缩振动以及 PSS 中 1,4-二取代苯的 C—H 面外弯曲振动。综上可知,成功制备了 PEDOT:PSS 导电聚合物。

2.2 悬浮液粒径测试

不同氧化剂用量下制得的 PEDOT:PSS 悬浮液粒径变化如表 1 所示。

表 1 氧化剂用量与 PEDOT:PSS 悬浮液粒径关系
Table 1 Particle size of PEDOT:PSS suspension with different oxidant amounts

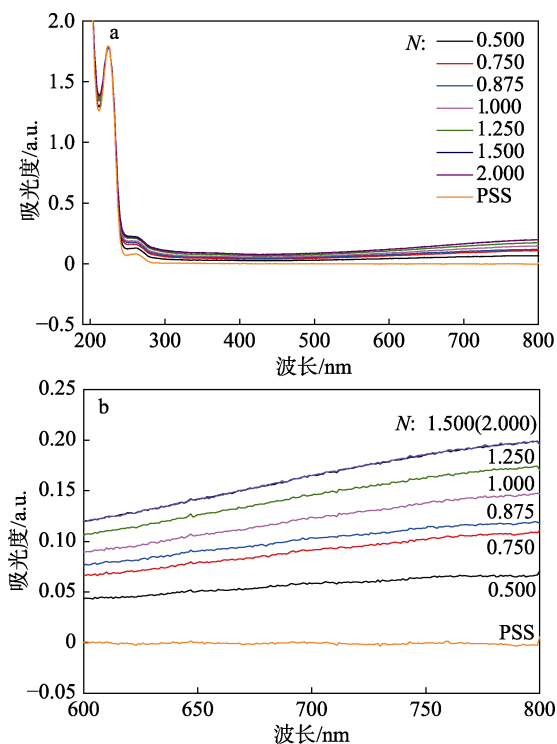
<i>N</i>	0.500	0.750	0.875	1.000	1.250	1.500	2.000
粒径/ μm	3.47	3.48	3.92	3.96	4.12	4.37	4.60

从表 1 可见,由本文聚合方法得到的 PEDOT:PSS 悬浮液中的固体等效平均粒径约为 3~5 μm ,能

够被 0.45 μm 孔径的滤膜截留。随着氧化剂用量增多, 粒径有所增大, 可能是由于高氧化剂用量下 PEDOT 的产量增加, 造成固体颗粒增大。

2.3 悬浮液紫外-可见吸收光谱测试

图 2 为不同氧化剂用量 PEDOT:PSS 悬浮液的紫外-可见吸收光谱图。



a—190~800 nm 扫描全图; b—600~800 nm 局部图

图 2 PEDOT:PSS 悬浮液的紫外-可见吸收光谱
Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of PEDOT:PSS

如图 2 所示, 紫外区域 224 nm 波长处的尖锐吸收峰归属为 PSS 组分的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁, 由于各样品中 PSS 的添加量相同, 故以此吸收峰作为标准。在检测浓度下, PSS 组分于可见光区域几乎没有吸收, 可见光区域的吸收主要为 PEDOT 组分引起^[21]。由朗伯-比尔定律可知, 吸光度越强则 PEDOT 浓度越大。取吸收较为明显的 600~800 nm 波长吸光曲线放大对比可以看出, 随着氧化剂用量增加, PEDOT 组分浓度增大, 说明聚合反应程度增大。当 N 值从 1.500 增加到 2.000 时, 曲线几乎重合, 说明此时反应趋近于完全。

2.4 电导率测试

将不同氧化剂用量下的 PEDOT:PSS 悬浮液按照 1.2.2 节方法制成自支撑薄膜, 图 3 为薄膜电导率随氧化剂用量变化曲线。

由图 3 可看出, 抽滤薄膜的电导率并非随着 PEDOT 产量单调增加, 而是在氧化剂用量为 $N=0.875$ 处达到峰值 (19.19 S/cm)。这是因为共轭高分子材料的电导率与共轭分子链的规整程度有关

系, 分子链越规整则电导率越高^[22]。低的反应速度有利于 PEDOT 分子链沿着 PSS 分子链平稳规整聚合, 使电导率提升。氧化剂用量减少可以减缓反应速度。但是在有限的聚合时间内, 氧化剂用量过少会造成聚合不完全、反应程度低、PEDOT 有效产物减少, 导致电导率下降。故体系的反应程度与反应平稳程度是相互矛盾的因素, 氧化剂用量存在最优取值。综合产物薄膜电导率的实验结果可知, $N=0.875$ 时, 聚合效果达到最优。

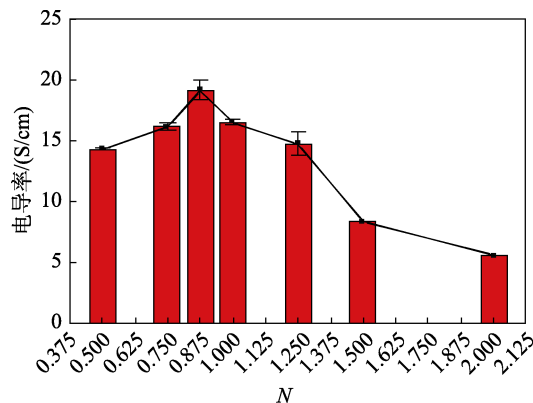


图 3 PEDOT:PSS 自支撑薄膜电导率-氧化剂用量关系图
Fig. 3 Conductivity of free-standing PEDOT:PSS films with different oxidant dosage

对放置于充满空气的室温封闭容器中 6 个月后的薄膜再次进行电导率测试, 结果如图 4 所示。

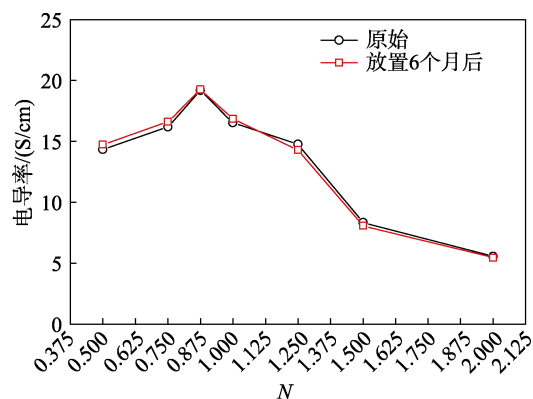


图 4 薄膜电导率的环境稳定性

Fig. 4 Conductivity environmental stability of the film

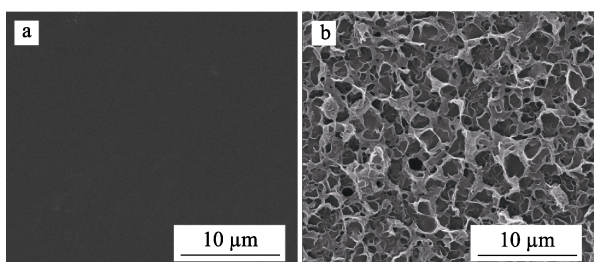
由图 4 可见, 在 $\pm 5\%$ 的误差范围内认为电导率保持稳定, 证明其具备很好的环境稳定性。

2.5 薄膜微观形貌测试

对 $N=0.875$ 的自支撑薄膜进行形貌表征, 其 SEM 图如图 5 所示。

从图 5 中可以看出, PEDOT:PSS 自支撑薄膜的正面 (抽滤过程中的空气接触面) 较为光滑平整, 而反面 (抽滤过程中的滤膜接触面) 较为粗糙。这是由于抽滤过程中 PEDOT:PSS 固体部分渗入滤膜表面的孔隙中, 在滤膜被溶解除去后即留下粗糙的

表面形貌。经四探针法电导率测试证实, 自支撑薄膜正面与反面的电导率完全一致, 说明本薄膜的导电性不会受到表面粗糙度的影响。



a—正面; b—反面

图 5 PEDOT:PSS 自支撑薄膜的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of PEDOT:PSS free-standing film

2.6 薄膜力学性能测试

测试样品同 2.5 节, PEDOT:PSS 自支撑薄膜的机械性能如图 6 所示。

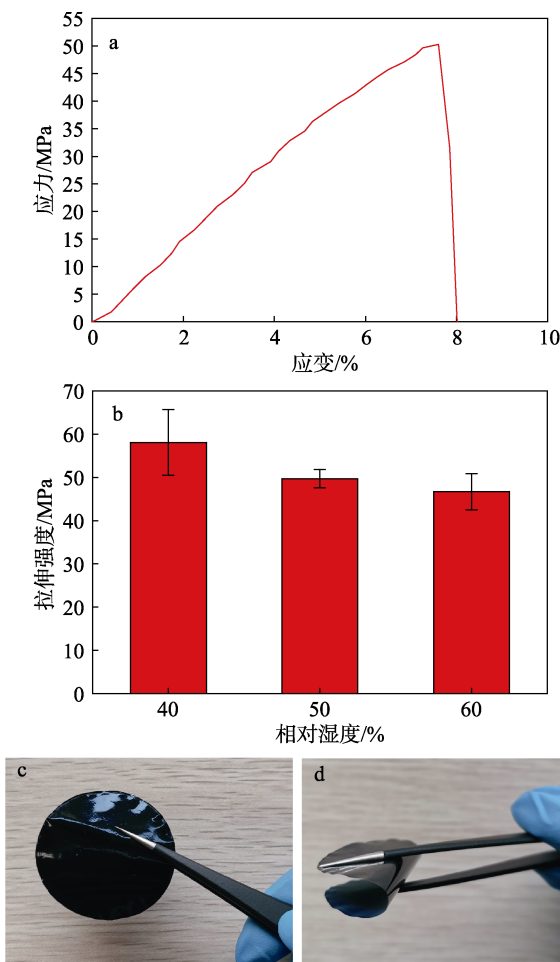


图 6 PEDOT:PSS 自支撑薄膜的机械性能: (a)样品的拉伸断裂曲线 (25 °C, 50%相对湿度); (b)不同相对湿度下薄膜的拉伸强度 (25 °C); (c、d)薄膜的柔性展示

Fig. 6 Mechanical properties of PEDOT:PSS free-standing film: (a) stress-strain curve (at 25 °C, 50% relative humidity); (b) tensile strength at different relative humidities (at 25 °C); (c,d) flexibility of the film

由 1.2.2 节方法制备的 PEDOT:PSS 自支撑薄膜厚度约为 18 μm , 由图 6 可以看出, 在 25 °C 下, 常见的湿度范围 (40%~60%) 内, 薄膜的拉伸强度在 45~60 MPa, 断裂伸长率约为 8%, 具有较高的抗拉伸性能及一定的柔性。随着空气湿度增加, 其强度稍有下降。这是由于 PEDOT:PSS 中存在水溶性 PSS 组分, 其在赋予材料加工性的同时导致薄膜具有吸水性, 使耐水性降低^[23-24]。在具体应用于电子器件时, 需要将材料进行封装以隔绝与空气之间的水分交换, 或是对薄膜进行一定的耐水处理。

3 结论

以 EDOT 为单体, PSS-Na 为分散剂, 成功制备了导电聚合物 PEDOT:PSS 的悬浮液, 并探究得到了实验条件下氧化剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与单体 EDOT 的最佳投料比为 $n[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] : n(\text{EDOT}) = 0.875 : 1$, 制备的 PEDOT:PSS 薄膜最高电导率为 19.19 S/cm, 且在空气中室温放置 6 个月保持稳定。PEDOT:PSS 自支撑薄膜厚度约 18 μm , 具备明显的柔性, 其拉伸强度在 25 °C, 40%~60%相对湿度下达到了 45~60 MPa, 具备较高的机械性能与导电性, 可作为柔性电极用于可穿戴传感器等领域。

参考文献:

- [1] ZHAO S F, LI J H, CAO D X, *et al.* Recent advancements in flexible and stretchable electrodes for electromechanical sensors: Strategies, materials, and features[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(14): 12147-12164.
- [2] XU K C, LU Y Y, TAKEI K. Multifunctional skin-inspired flexible sensor systems for wearable electronics[J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(3):1800628.
- [3] YANG Y R, GAO W. Wearable and flexible electronics for continuous molecular monitoring[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(6): 1465-1491.
- [4] CHIANG C K, FINCHER C R, PARK Y W, *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene[J]. Physical Review Letters, 1977, 39(17): 1098-1101.
- [5] CHIANG C K, GAU S C, FINCHER C R, *et al.* Polyacetylene, (CH)_x: *n*-type and *p*-type doping and compensation[J]. Applied Physics Letters, 1978, 33(1): 18-20.
- [6] PARK Y W, HEEGER A J, DRUY M A, *et al.* Electrical transport in doped polyacetylene[J]. The Journal of Chemical Physics, 1980, 73(2): 946-957.
- [7] SHIRAKAWA H, LOUIS E J, MACDIARMID A G, *et al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977, (16): 578-580.
- [8] GROENENDAAL B L, JONAS F, FREITAG D, *et al.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future[J]. Advanced Materials, 2000, 12(7): 481-494.
- [9] FRIEDRICH J, WERENER K. New polythiophene dispersions, their preparation and their use: EP0440957[P]. 1991-08-14.
- [10] KVARNSTROM C, NEUGEBAUER H, BLOMQUIST S, *et al.* In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)[J]. Electrochimica Acta, 1999, 44(16): 2739-2750.

- [11] WANG Z B, CHENG T, WANG F Z, *et al.* Morphology engineering for high-performance and multicolored perovskite light-emitting diodes with simple device structures[J]. *Small*, 2016, 12(32): 4412-4420.
- [12] ANDREI V, BETHKE K, MADZHAROVA F, *et al.* Size dependence of electrical conductivity and thermoelectric enhancements in spin-coated PEDOT:PSS single and multiple layers[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2017, 3(2): 1600473.
- [13] ZUO C T, VAK D, ANGMO D, *et al.* One-step roll-to-roll air processed high efficiency perovskite solar cells[J]. *Nano Energy*, 2018, 46: 185-192.
- [14] WANG X D, LIU P P, JIANG Q L, *et al.* Efficient DMSO-vapor annealing for enhancing thermoelectric performance of PEDOT:PSS-based aerogel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(2): 2408-2417.
- [15] YAN H, ZHANG P, LI J, *et al.* PEDOT/PSS-halloysite nanotubes (HNTs) hybrid films: Insulating HNTs enhance conductivity of the PEDOT/PSS films[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 18641.
- [16] NI D, CHEN Y X, SONG H J, *et al.* Free-standing and highly conductive PEDOT nanowire films for high-performance all-solid-state supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(3): 1323-1333.
- [17] SEO K I, CHUNG I J. Reaction analysis of 3,4-ethylenedioxythiophene with potassium persulfate in aqueous solution by using a calorimeter[J]. *Polymer*, 2000, 41(12): 4491-4499.
- [18] JANG J, HA J, CHO J. Fabrication of water-dispersible polyaniline-poly(4-styrenesulfonate) nanoparticles for inkjet-printed chemical-sensor applications[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(13): 1772-1775.
- [19] TAN Chunmei(谭春枚), OUYANG Xinping(欧阳新平), QIU Xueqing(邱学青), *et al.* Structure and property characterization of cross-linked polystyrene sodium sulfonate[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2009, 26(6): 537-541.
- [20] SU Jing(苏静), WANG Gengchao(王庚超), DENG Huishan(邓惠山), *et al.* Effect of protonic acids types on the structures and conductivity of polyaniline[J]. *Journal of Functional Polymer(功能高分子学报)*, 2002, 15(2): 122-126.
- [21] LANGFORD E G, SHAUGHNESSY K D, DEVORE T C, *et al.* Analysis of PEDOT:PSS films after sulfuric acid treatment on silicon and fused silica using FT-IR and UV-Vis[J]. *MRS Advances*, 2016, 1(7): 465-469.
- [22] MCCULLOUGH R D, LOWE R D. Enhanced electrical-conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes)[J]. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1992, (1): 70-72.
- [23] NARDES A M, KEMERINK M, DE KOK M M, *et al.* Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT : PSS thin films treated with sorbitol[J]. *Organic Electronics*, 2008, 9(5): 727-734.
- [24] HUANG J S, MILLER P F, WILSON J S, *et al.* Investigation of the effects of doping and post-deposition treatments on the conductivity, morphology, and work function of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrene sulfonate) films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(2): 290-296.
- (上接第 882 页)
- [41] NOWAKOWSKA M, SZCZUBIAŁKA K, GREBOSZ M. Interactions of temperature-responsive anionic polyelectrolytes with a cationic surfactant[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2003, 265(1): 214-219.
- [42] WU J, JIANG W, SHEN Y W, *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous magnetic nanocomposites wrapped with chitosan gatekeepers for pH-sensitive controlled release of doxorubicin[J]. *Materials Science Engineering: C*, 2017, 70(1): 132-140.
- [43] YANG Qianli(杨倩丽), KANG Xiaoming(康晓明), SUN Jing(孙静), *et al.* New progress in the design, synthesis and application of stimuli responsive polymers[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 34(8): 3075-3084.
- [44] SONG Yifan(宋一凡), CHAI Yun(柴云), ZHANG Puyu(张普玉). Progress of stimuli-responsive nanomicelles for controlled drug delivery[J]. *Chemical Research*, 2016, 27(5): 655-659.
- [45] YANG Q L, HE C Y, ZHANG Z, *et al.* Redox-responsive flower-like micelles of poly(L-lactic acid)-*b*-poly(ethylene glycol)-*b*-poly (L-lactic acid) for intracellular drug delivery[J]. *Polymer*, 2016, 90: 351-362.
- [46] ZHANG H Y, WANG K M, ZHANG P, *et al.* Redox-sensitive micelles assembled from amphiphilic mpeg-pcl-ss-dtx conjugates for the delivery of docetaxel[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 142: 89-97.
- [47] ULIJN R V. Enzyme-responsive materials: A new class of smart biomaterials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(23): 2217-2225.
- [48] HU J M, ZHANG G Q, LIU S Y. Enzyme-responsive polymeric assemblies, nanoparticles and hydrogels[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(18): 5933-5949.
- [49] WANG Ning(王宁), QI Lin(齐麟), WANG Ya(王娅), *et al.* Preparation and performance of thermo-sensitive pyraclostrobin microcapsules[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2017, (3): 114-120.
- [50] WEN L X, LI Z Z, ZOU H K, *et al.* Controlled release of avermectin from porous hollow silica nanoparticles[J]. *Pest Management Science*, 2005, 61(6): 583-590.
- [51] CHI Y, ZHANG G L, XIANG Y B, *et al.* Fabrication of a temperature-controlled-release herbicide using a nanocomposite[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 4969-4975.
- [52] GAO Yue(高越), GUO Ruifeng(郭瑞峰), SHI Gaochuan(史高川), *et al.* Study on the key preparation process of beta-cypermethrin poly(*N*-propylacrylamide) temperature-sensitive microsphere[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2017, (2): 141-147.
- [53] YIN Yihua(殷以华), LI Man(李漫), DING Kaikai(丁凯凯), *et al.* The preparation method and application of a photoreponsive pesticide nano micelle: CN201611030735.4[P]. 2017-05-31.
- [54] CHEN C W, ZHANG G L, DAI Z Y, *et al.* Fabrication of light-responsively controlled-release herbicide using a nanocomposite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 101-110.
- [55] TONG Y, SHAO L, LI X, *et al.* Adhesive and stimulus-responsive polydopamine-coated graphene oxide system for pesticide-loss control[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(11): 2616-2622.
- [56] XU Ruilin(许锐林). Preparation of pH-responsive sodium lignosulfonate and its application in pesticide microcapsule[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2016.
- [57] QIN P S, XU X H, CAI Y, *et al.* Fabrication of phytic acid-modified wheat straw platform and its pH-responsive release performance for the pesticide imidacloprid[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(52): 32777-32785.
- [58] XIANG Y, ZHANG G, CHEN C, *et al.* Fabrication a pH-responsively controlled-release pesticide using an attapulgite-based hydrogel[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 1192-1201.
- [59] YU Zhiyan(喻志艳). Preparation and research on Glutathione-responsive nanoparticles for controlled release of herbicides[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology (武汉理工大学), 2015.
- [60] HOU X B, PAN Y F, XIAO H N, *et al.* Controlled release of agrochemicals using pH and redox dual responsive cellulose nanogels[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(24): 6700-6707.
- [61] KAZIEM A E, GAO Y H, ZHANG Y, *et al.* α -Amylase triggered carriers based on cyclodextrin anchored hollow mesoporous silica for enhancing insecticidal activity of avermectin against *Plutella sylostella*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359: 213-221.
- [62] LIANG Y, GUO M C, FAN C, *et al.* Development of novel urease-responsive pendimethalin microcapsules using silica-IPTS-PEI as controlled release carrier materials[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5: 4802-4811.