文章编号：1007 - 4252(2021)02 - 0002 - 104

全柔性离子-电子混合传导薄膜器件及其传感性能研究

高贤永[1]，邢　毅[2,*]，汪浩鹏[1]，王　刚[2,*]
(1. 联合微电子中心有限责任公司，重庆 400030；
2. 纤维材料改性国家重点实验室(东华大学) & 东华大学 材料科学与工程学院，上海 201620)

摘要： 聚合物离子-电子混合导体材料(PMIECs)能够有效传输、耦合离子和电子电荷，是推动下一代柔性生物电子、光电转换和能量存储设备等技术发展的关键材料。本研究通过在全氟磺酸(Nafion)膜上原位聚合导电聚合物聚(3，4-乙烯二氧噻吩)：聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT：PSS)，制备了一种离子-电子混合传导薄膜状器件，并对其进行了电镜表征、传感测试以及在水中稳定性探究。结果表明，PEDOT：PSS 层紧密粘附在 Nafion 薄膜上，从而提高了器件的稳定性。考虑到聚合时间的不同会影响聚合物电极表面的均匀性并影响器件的机械性能和电极的导电性能，系统探究了聚合时间与导电性能的关系。最后，研究了该薄膜材料作为传感器件时，在不同模态下的传感性能以及在不同环境中的稳定性，说明了这种稳定的离子-电子混合薄膜在新兴的柔性和可穿戴人机交互电子应用方面存在潜在的用途。

关键词： 离子-电子混合导体；PEDOT：PSS；原位聚合；传感性能
中图分类号： TB34　　**文献标志码：** A

Completely flexible ion-electron conducting hybrid film device and its sensing performance

GAO Xian-yong[1]，XING Yi[2,*]，WANG Hao-peng[1]，WANG Gang[2,*]
(1. United Microelectronics Center Co.，Ltd，Chongqing 400030，China；
2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials (Donghua University) & College of Material Science and Engineering，Donghua University，Shanghai 201620，China)

Abstract: Polymeric mixed ionic-electronic conductors (PMIECs) can effectively conduct and couple ions and electrons，they play key roles in the development of the next-generation flexible bioelectronic，optoelectronic conversion and energy storage devices. This research fabricated a ionic-electronic hybrid film by in-situ polymerization of poly(3，4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:

收稿日期： 2021-02-24；　**修订日期：** 2021-03-11
基金项目： 上海市科委基金资助项目(19ZR1470900)，东华大学中央高校科研基本业务费重点项目.
作者简介： 高贤永(1987-)，男，硕士，主要研究方向为传感器电路设计(E-mail：xianyong.gao@cumec.cn).
高贤永和邢　毅对本文有同等贡献，并列为第一作者
通信作者： 邢　毅(1994-)，男，硕士，主要研究方向为柔性电子传感器设计(E-mail：2296155809@qq.com).
王　刚(1988-)，男，博士，研究员，主要研究方向为半导体纤维与智能纺织品(E-mail：gwf8707@dhu.edu.cn).

PSS) on Perfluorosulfonic acid membrane-Nafion. We characterized the properties of the film with scanning electron microscopy (SEM), electromechanical measurements, and stability tests in water. The results indicated that PEDOT: PSS layer was tightly attached to the Nafion film in the hybrid film, which helped to improve the stability of the device. Considering the time of polymerization may influence the uniformity of the conducting polymer electrode, thus may deteriorate the mechanical performance of the device and reduce the conductivity of the electrode. We investigated the relationship between the time of polymerization and conductive performance. Finally, we utilized this film to fabricate a sensor, and studied its electromechanical conversion performance and stability in different environments under different modes, which illustrated the potential application of this stable ion-electron hybrid film in emerging flexible and wearable electronic applications for human - computer interaction.

Key words: Mixed ionic-electronic conductors; PEDOT: PSS; In-situ polymerization; Sensing property

0　引言

混合导体是介于离子导体和电子导体之间的一类特殊固体材料，它同时具有离子导电性和电子导电性[1]。在混合导体中，电子电荷的传输和离子电荷的传输之间存在相互作用，并具有耦合特性，可以实现系统之间的信号转换功能。因此，混合导体可针对外界各种刺激进行检测传感，在有机电化学晶体管(OECTs)[2]，储能电池[3]，发光电化学电池(LEECs)[4]，化学传感器[5]，神经形态模块[6]和电致变色器件[7]等诸多领域具有广泛的应用。基于混合导体的技术，将电子性能和离子性能相结合，在未来将助力仿生软机器人、智能可穿戴传感器件、半机械人组织到人机界面、电子植物和生物分子的数字化控制等各种技术的跨越式发展[8]。

聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)，又称 PEDOT: PSS，是近年来发展起来的一种具有柔性、生物相容性的导电聚合物类混合导体[9]。在这种混合导体材料中，电子电荷的传输基于 PEDOT 共轭主链，而离子电荷的传输则依赖于作为离子对的 PSS。在充分水化的情况下，离子传输区域和电子传输区域之间的内部界面处会形成双电层，可实现基本的信号耦合功能[10]。最近，Rivnay 课题组研究指出，PEDOT: PSS 薄膜材料在介观和纳米尺度上的微观结构对材料的离子和电子迁移率具有重要影响[11]。通过对添加分散助溶剂的精细调控，可以优化薄膜的微观形貌，从而使薄膜的电子和离子导电性达到最佳的平衡状态[11]。

目前，商用的 PEDOT: PSS(Clevios PH1000)的导电性大约在 1 S cm^{-1} 到 1 000 S cm^{-1} 之间，但其价格昂贵，不适用于工业化应用。而化学合成法则是适用于工业化生产 PEDOT: PSS 的一种有效途径。此外，化学合成法可以严格控制沉积薄膜的电活性面积、厚度或掺杂含量，因而具有更为广泛的应用[12]。然而，具有空间阻碍作用且绝缘的 PSS 包覆在 PEDOT 周围不利于其电子电导率的提高，极大地减少了 PEDOT: PSS 传感器件的应用范围。针对于此，研究者们提出了诸多提升其导电性的方法[13]。其中，Hou 等人报道了利用两亲性全氟磺酸共聚物(Nafion)来提高 PEDOT: PSS 膜的电导率和稳定性[14]。Nafion 是在电化学技术中应用广泛的质子离子交换膜[15]。Nafion 的分子结构特征是具有规律的疏水聚四氟乙烯骨架间隔较短的全氟乙烯醚侧链，每个侧链末端都有一个强亲水性磺酸基团。Nafion 的高疏水氟碳主链优先与 PEDOT: PSS 的疏水 PEDOT 相互作用，而高亲水的 $-SO_3H$ 基团优先与亲水的 PSS 链相互作用，从而可以实现 PEDOT 链与 PSS 链的分离。最近，Muller 课题组通过在 Nafion 模板中聚合 PEDOT 的方法制备熔纺 PEDOT: Nafion 纤维，并展示了 PEDOT: Nafion 作为混合离子空穴导体在 OECTs 中的性能[16]。

本文从分子角度出发，采用液相原位聚合法在 Nafion 表面生长 PEDOT: PSS 并制备混合导体器件。该混合导体器件是以离子导体 Nafion 为内层，PEDOT: PSS 为外层的多层复合结构，这种离子-电子混合导体结构有效地利用了 Nafion 膜中带负电荷的磺酸离子基团与具有正电性的 PEDOT 之间的静电相互作用。最后，本文分析了该复合薄膜在不同弯曲模态下导电聚合物电极产生的电信号变化，并探究了其在不同环境下的耐久性。

1 实验

1.1 实验材料与预处理

Nafion 薄膜(一种氟碳膜,厚度 60 μm,由杜邦公司生产),3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)单体(99%)、聚(4-苯乙烯磺酸钠)(NaPSS)、九水合硝酸铁(Fe(NO_3)$_3$9H_2O)购自 Sigma Aldrich(意大利)。所有其他试剂浓硫酸(H_2SO_4,98%)和 H_2O_2(30 wt%)等均购自国药集团。在器件制备之前,先将 Nafion 薄膜(1 cm × 4 cm)在 1 M H_2SO_4、3% H_2O_2 中连续煮沸 1 h 进行预处理(如图 1 所示),然后再放入蒸馏水中进行保存待用。

1.2 全柔性离子-电子混合传导薄膜的制备

在典型的薄膜原位聚合实验中[17],EDOT 与 NaPSS 的摩尔比为 5∶1,在 50 ℃条件下搅拌 EDOT(0.426 g,3 mmol)、NaPSS(0.1236 g,0.6 mmol)和 H_2O(160 ml),得到透明澄清的溶液(NaPSS 的加入显著提高了 EDOT 的溶解度)。将含有 EDOT 和 NaPSS 的水溶液在室温下冷却,然后将一块 Nafion 膜(1 cm × 4 cm)浸入其中进行加热搅拌 1 h。随后在混合溶液中加入 Fe(NO_3)$_3$9H_2O(3.303 g,7.5 mmol)进行 EDOT 聚合,并持续搅拌一定时间。随着反应时间的延长,在透明的 Nafion 薄膜表面逐渐沉积了一层深蓝色至黑色的薄膜,推测为导电聚合物 PEDOT 层,如图 1 所示。然后将复合薄膜从聚合溶液中取出,用去离子水彻底冲洗。样品在 1 M H_2SO_4 中煮沸 1 h(去除多余的氧化剂和副产物),再在去离子水中煮沸 1 h(去除多余的 H_2SO_4),处理后的样品真空干燥过夜。

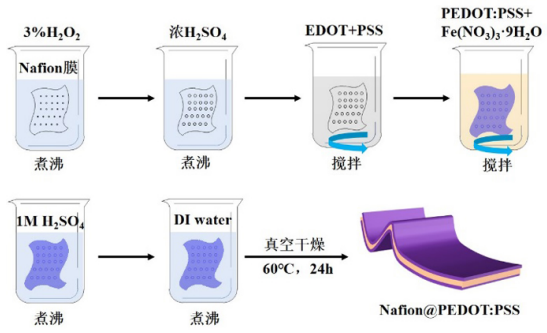


图 1 Nafion@ PEDOT: PSS 复合薄膜制备的工艺流程

Fig. 1 The process flow ofNafion@ PEDOT: PSS hybrid film preparation

1.3 全柔性离子-电子混合传导薄膜的表征与测试

衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)采用 JASCO 公司的 FTIR 光谱仪(型号 FT/IR 4600),并配备 ATR 配件,对 Nafion 薄膜原位聚合前后的分子结构进行表征。采用 Leica DMV6 超景深显微镜(徕卡公司)对薄膜的表面及透明度进行表征。采用蔡司 EVO 40 电子显微镜进行扫描电镜成像,最大加速度电压为 20 kV,对复合薄膜的表面形貌和 PEDOT: PSS 的沉积深度进行表征,在扫描电镜显微照片拍摄之前,在断裂的表面用金溅射涂层。在室温下,用标准的四探针法测量电导率,用数字万用表(Keithley 公司,DMM6500)测量薄膜传感器在不同模态下相应的电阻值。

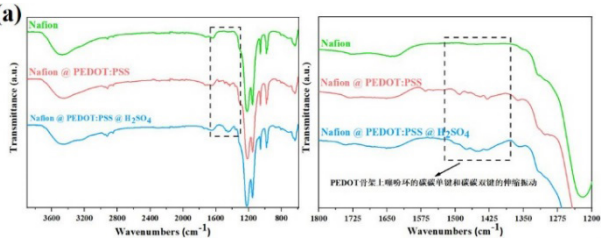
2 结果与讨论

2.1 PEDOT: PSS 在 Nafion 上原位聚合的反应机制

EDOT 单体在纯水中的溶解度较低,即使采用磁搅拌,其分散性依然较差。溶液中游离 EDOT 单体的浓度较低是 PEDOT 薄膜扩散和生长受到阻滞的原因。在溶液中加入 NaPSS 可显著提高 EDOT 的溶解度,从而加快聚合反应的速度,缩减反应所需时间。在混合薄膜上,可以观察到原位聚合得到的 PEDOT: PSS 在含有磺酸盐的氟碳基体上有很强的附着力,Nafion 膜表面沉积着深蓝色到黑色的薄膜(图 2(b))。这可能是由于 Nafion 膜的磺酸基团在 PEDOT 聚合过程中起到对离子的作用,所以 PEDOT 亦有可能在 Nafion 膜内部发生聚合[18],尽管这在我们的实验中无法得到证实。该混合薄膜在使用结束后再水化并没有发生任何降解,这充分证实了 Nafion 与 PEDOT 电极之间具有良好的附着力。

2.2 全柔性离子-电子混合传导薄膜的结构表征

图 2 展示了最终得到的全柔性离子-电子混合传导薄膜(简称为 Nafion@ PEDOT: PSS)结构的示意图。



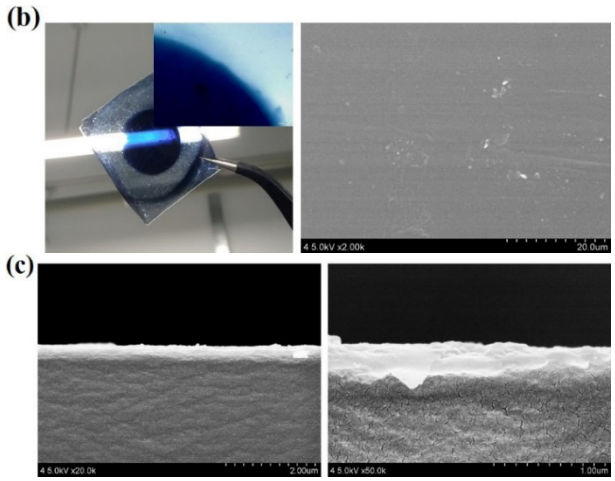


图 2　Nafion@ PEDOT: PSS 混合薄膜的结构表征(a) 混合薄膜的 ATR-FTIR 光谱图; (b) 混合薄膜的光学显微镜图像和表面 SEM 图像; (c) 混合薄膜的断面 SEM 图像

Fig. 2 Structural characterization ofNafion @ PEDOT: PSS hybrid films (a) ATR-FTIR spectra of the hybrid films; (b) Optical microscope images and SEM images of the surface of the hybrid films; (c) SEM images of the cross-section of the hybrid film

图 2(a) 对比了 Nafion 和 Nafion@ PEDOT: PSS 的傅里叶变换红外光谱(FTIR) 。Nafion 的光谱主要由 1 200 和 1 142 cm^{-1}处的强吸收信号组成,分别对应着 CF_2和 SO_3H 的非对称拉伸模式的重合和 CF_2非对称拉伸模式。在 1 054 cm^{-1}处的中等强度吸收带被认为是磺酸基的对称拉伸[19] 。磺酸基峰的蓝移(从 1 054 到 1 065 cm^{-1}) 与磺酸基配位的变化一致,可能是由于 SO_{3-}与带正电荷的 PEDOT 链之间的静电相互作用。值得注意的是,加入 PEDOT 的 Nafion 出现了以 1 300 和 1 500 cm^{-1}为中心的宽频带,对应着 PEDOT 主链噻吩环的 C - C 和 C = C 伸缩模式[20] 。在 1 000 cm^{-1}处的振动可归因于 PEDOT 的乙二氧基碳碳键的伸缩模式,而在 680 和 860 cm^{-1}处的振动信号则来自于噻吩环 C-S 的振动[21] 。图 2(b) 为 Nafion@ PEDOT: PSS 在光学显微镜下的成像图,我们发现 PEDOT: PSS 与 Nafion 薄膜形成了良好的结合界面且保持了一定的透明度。图 2(c) 呈现了 Nafion@ PEDOT: PSS 的表面和断面的 SEM 图像。从表面 SEM 图可以看出,PEDOT: PSS 在 Nafion 膜表面均匀光滑,其形态与纯 Nafion 相似,膜表面未见明显 PEDOT 颗粒。从断面 SEM 图可以看出,PEDOT: PSS 与 Nafion 之前形成了明显的界面,且两种聚合物紧密结合。综合以上表征实验结果,证明 PEDOT: PSS 在 Nafion 膜表面原位聚合成功。

2.3　PEDOT: PSS 在 Nafion 薄膜表面聚合时间探究

图 3 探究了加入 $Fe(NO_3)_3 9H_2O$ 后,PEDOT: PSS 在 Nafion 表面不同聚合时间的 SEM 断面图像。从不同聚合时间的 SEM 断面图像可以看出,随着聚合时间的延长(15 min - 60 min) ,Nafion 膜上导电聚合物 PEDOT: PSS 的厚度逐渐增加,这也导致导电聚合物电极表面的形貌发生变化,决定了使用更长时间制备的器件刚度的增加。为了探究聚合时间与薄膜导电性的关系,我们利用四探针对干态的 Nafion@ PEDOT: PSS 复合薄膜进行了方阻的测试,薄膜尺寸均为 1 cm × 4 cm。众所周知,Nafion 薄膜本身属于离子交换膜,在干态条件下没有水分子作为载体进行离子传输,所以不导电。我们对不用聚合时间的导电性结果进行了总结。有意思的是,由图 3 可以发现,随着聚合时间的延长,方阻并没有如预期那样逐渐减小,而是在聚合 30 min 后呈现出最小的方阻,证明导电性最好。尽管后面聚合时间有所增加,但是方阻却逐渐增大,并且在 45 min 之后几乎保持不变。可能的原因是当聚合时间超过 30 min 之后,导电层达到一定的厚度值与紧密度,导电聚合物堆积导致延长电子迁移的通路,电子迁移速率降低,方阻增大[10] 。聚合时间继续增加,薄膜导电性能变化不大,所以聚合最佳时间在 30 min 左右。

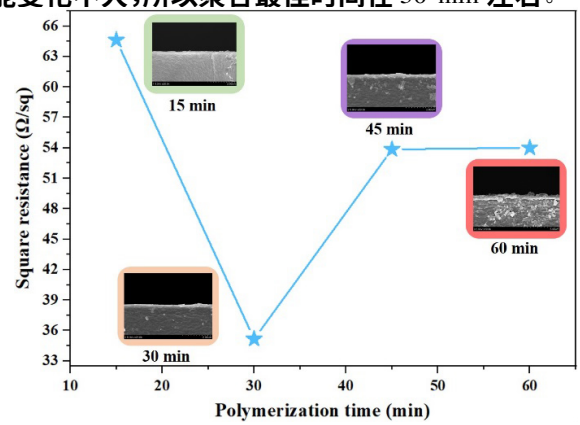


图 3　PEDOT: PSS 在 Nafion 上聚合时间与电子电导率的关系(插图: 不同聚合时间下混合薄膜的 SEM 截面图像)

Fig. 3 Polymerization time-dependence of electronic conductivity ofNafion@ PEDOT: PSS (inset: cross-sectional SEM images of the hybrid film with different polymerization time)

2.4 混合传导薄膜的结构与载流子传输机制

在这项研究中，离子-电子混合传导薄膜是通过在离子交换全氟膜(图1(a))两侧涂有取代金属电极的有机导电聚合物PEDOT:PSS所构建而成。Nafion是一种离子聚合物，由疏水四氟乙烯(TFE)骨架和亲水磺酸侧链组成，如图4(a)所示。Nafion的离子电导率随水合程度的增加而增加。Nafion暴露于潮湿环境或液态水中会增加与每个磺酸基团相关的水分子的数量。离子基团的亲水性吸引了水分子，水分子倾向于使离子基团溶剂化，并使质子与SO_3H(磺酸)基团解离[22]。通过水分子和氢键促进的机制，解离的质子从一个酸位“跳”到另一个酸位。水合后，Nafion相以纳米级尺度分离，导致形成亲水性域的互连网络，从而允许水和阳离子移动，但膜不传导阴离子或电子。

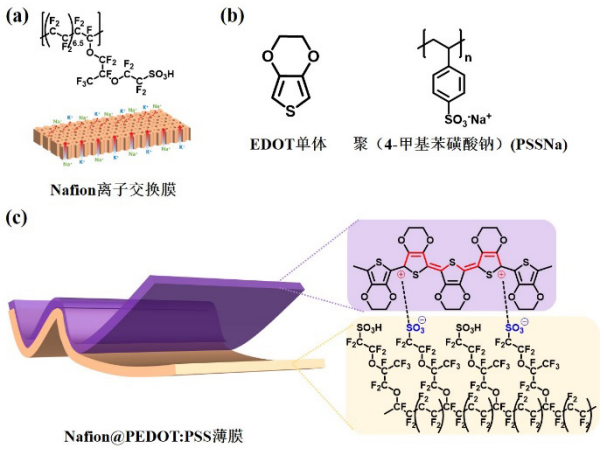


图4 Nafion@PEDOT:PSS混合薄膜结构与载流子传输机制示意图(a) Nafion薄膜分子结构和离子传输微观结构示意图;(b) EDOT单体和NaPSS的化学结构式;(c) Nafion@PEDOT:PSS混合薄膜微观结构示意图

Fig. 4 Schematic illustration of the Nafion@PEDOT:PSS hybrid film structure and charge carrier transport mechanism (a) Schematic of molecular structure and ion transport microstructure of Nafion films; (b) The chemical formula of EDOT monomer and NaPSS; (c) Diagram of microstructure of Nafion@PEDOT:PSS hybrid film

PEDOT:PSS通常由含有丰富聚阴离子(PSS)壳的凝胶状粒子组成，该壳有助于在水溶剂中稳定富含PEDOT的粒子。与其他导电聚合物一样，PEDOT的电荷输运是由聚合物颗粒内部和颗粒之间的结构控制的。每个颗粒内部的传导途径包括：i)通过共轭PEDOT片层的超快链内运输；ii)在相邻PEDOT片层之间的速度适中的片间跳跃和iii)缓慢的链间(片层间)$\pi-\pi$堆叠相互作用[23]。在Nafion@PEDOT:PSS复合薄膜中，由于同样具有带负电荷的磺酸基团，Nafion取代了之前的PSS，对离子与带正电荷的PEDOT产生静电相互作用。一方面使得导电聚合物层与Nafion薄膜具有良好的结合力，使得复合薄膜器件能够长时间使用；另一方面，通过薄膜的弯曲变形，能够使得导电聚合物电极产生电荷迁移，其结果是在电极处产生电信号，也就是具有传感性能。此外，我们后续工作将探究移动离子在Nafion膜内的迁移，通过对电极施加电场来产生自由阳离子，进而使得薄膜产生运动(致动作用)。

2.5 Nafion@PEDOT:PSS复合薄膜传感性能研究

我们对复合薄膜的传感性能进行了初步的探究。我们将样品切成尺寸为1 cm × 4 cm的条带，以比较和分析薄膜的性能。我们利用模型手指来模拟手指弯曲，并使用数字万用表测量其电学性能的变化，系统探究了薄膜在手指不同弯曲程度下(30°、60°和90°)的相对电阻变化的趋势(图5(a))。从结果可以看出，最大应变程度为65%，随着传感器模式的不同，应变相对电阻的变化显著不同。随着手指弯曲角度的增大，薄膜的相对电阻逐渐增大，从而产生了不同的电信号。我们发现，在弯曲60°到90°过程中，电阻发生了突变的增加，这一现象可以归因于薄膜表面PEDOT涂层部分开裂，此后电阻变化逐渐缓慢[24]。这一结果表明复合薄膜可以有效实时监测手指的运动状态。此外，我们测试了薄膜在弯曲30°条件下的耐久性(图5(b))。不幸的是，由于Nafion薄膜和PEDOT:PSS都没有很好的弹性，所以在弯曲一段时间之后。电阻突然增大，实验结果显示薄膜断裂。这一结果表明，由于不具备拉伸往复性能，因此该复合薄膜只能检测微小形变的动作。

最后，我们探究了Nafion@PEDOT:PSS复合薄膜在水中的稳定性。商业的PEDOT:PSS是水溶性的，对于其应用具有一定的限制作用，而我们采用单体浸泡吸收—原位聚合的方式将PEDOT:PSS与Nafion薄膜结合起来，由于正电性的PEDOT与含有负电荷磺酸基反离子之间的静电相互作用，使得导

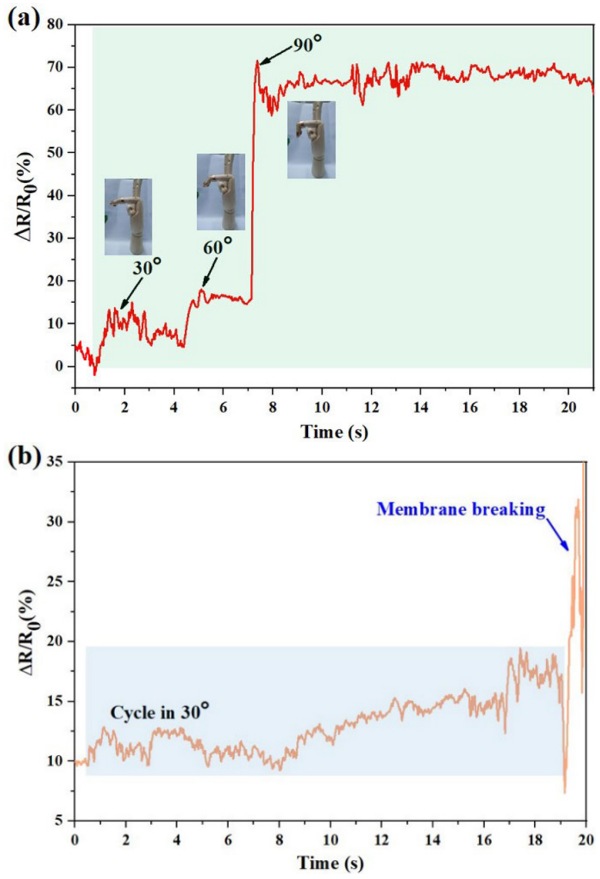


图 5　Nafion@ PEDOT: PSS 混合薄膜的传感特性研究(a) 在手指不同弯曲角度下的电信号响应; (b) 在手指弯曲角度为 30°下薄膜的耐久性

Fig. 5 Study on sensing properties ofNafion@ PEDOT: PSS hybrid films (a) Electrical response at different bending angles of finger; (b) Durability of the film with finger bending angle of 30°

电聚合物 PEDOT 在 Nafion 表面具有良好的结合力。我们分别采用超声和加热的方式探究复合薄膜在水中的稳定性,结果表明,在超声的过程中(图 6(a)) ,由于超声的频率一定,所以薄膜在振动过程中导电网络保持一定频率的变化,所以产生了规律的电信号。同时,由于薄膜的稳定性,这种规律的电信号变化在一段时间内保持不变,表明该薄膜在水中具有一定的稳定性。图 6(b) 中的插图是薄膜在水中加热(80 ℃) 条件下稳定性测试后的 SEM 图,在加热过程中,薄膜电阻逐渐减小,这是因为随着温度的升高,薄膜离子迁移率和电子迁移率均有所增加,使得整个薄膜的电阻逐渐下降。此外,在水中加热后,薄膜微观形貌与原始复合薄膜没有明显的差别,同时,薄膜电阻没有发生变大的现象,说明薄膜外层的 PEDOT: PSS 层并没有发生明显的脱落,也进一步证明 PEDOT: PSS 与 Nafion 薄膜紧密结合,有利于提高其在水中稳定性。

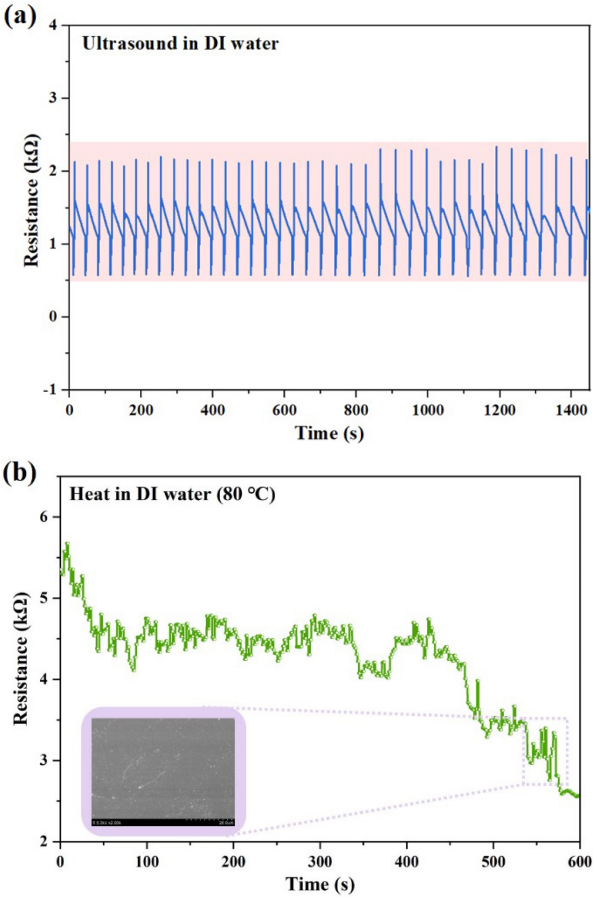


图 6　Nafion@ PEDOT: PSS 混合薄膜在水中稳定性(a) 在超声条件下(频率: 40 Hz) ; (b) 加热条件下(温度: 80 ℃,插图为加热稳定性测试后薄膜的表面 SEM 图)

Fig. 6 Stability of Nafion@ PEDOT: PSS hybrid film in water. (a) Ultrasonicating condition with a frequency of 40 Hz; (b) Heating condition at the temperature of 80 ℃

3　结论

本文通过将导电聚合物 PEDOT: PSS 在全氟磺酸膜 Nafion 上原位聚合,制备了一种全柔性离子-电子混合传导薄膜器件,对其进行了红外光谱和电镜表征。探究了聚合时间与导电性能的关系,阐明了混合传导薄膜的结构与载流子传输机制,并对该薄膜状器件进行了传感性能的测试。实验结果显示,随着聚合时间增加,30 min 左右为最佳导电性的聚合时间。此外,复合薄膜器件在不用弯曲程度下产生了不同的电信号。在对薄膜水稳定性测试研究

中发现，PEDOT 与 Nafion 之间具有良好的结合力，因此在水中具有良好的稳定性。在未来，该 Nafion @ PEDOT: PSS 混合薄膜将有望应用于同时具有离子和电子的生物体系中，最终实现人机界面/人环境界面的交互。

参考文献:

[1] Chung J, Khot A, Savoie B M, et al. 100th Anniversary of macromolecular science viewpoint: recent advances and opportunities for mixed ion and charge conducting polymers [J]. ACS Macro Letters, 2020, 9(5): 646-655.

[2] Rivnay J, Inal S, Salleo A, et al. Organic electrochemical transistors [J]. Nature Reviews Materials, 2018, 3(2): 17086.

[3] Chen W, Lei T Y, Wu C Y, et al. Designing safe electrolyte systems for a high-stability lithium-sulfur battery [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(10): 1702348.

[4] Zhang Q S, Li B, Huang S P, et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence [J]. Nature Photonics, 2014, 8(4), 326-332.

[5] Wang G X, Morrin A, Li M R, et al. Nanomaterial-doped conducting polymers for electrochemical sensors and biosensors [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2018, 6(25), 4173-4190.

[6] LeeY, Lee T W. Organic synapses for neuromorphic electronics: from brain Inspired computing to sensorimotor nervetronics [J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(4): 964-974.

[7] Wang H F, Barrett M, Duane B, et al. Materials and processing of polymer-based electrochromic devices [J]. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, 2018, 228, 167-174.

[8] Paulsen B D, Tybrandt K, Stavrinidou E, et al. Organic mixed ionic - electronic conductors [J]. Nature Materials, 2020, 19(1), 13-26.

[9] 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.

[10] Gueye M N, Carella A, Faure-Vincent J, et al. Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review [J]. Progress in Materials Science, 2020, 108, 100616.

[11] Rivnay J, Inal S, Collins B A, et al. Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers [J]. Nature Communications, 2016, 7, 11287.

[12] Brooke R, Cottis P, Talemi P, et al. Recent advances in the synthesis of conducting polymers from the vapour phase [J]. Progress in Materials Science, 2017, 86, 127-146.

[13] Shi H, Liu C C, Jiang Q L, et al. Effective approaches to improve the electrical conductivity of PEDOT: PSS: A review [J]. Advanced Electronic Materials, 2015, 1(4): 1500017.

[14] Hou X L, Li Q X, Cheng T, et al. Improvement of the power conversion efficiency and long-term stability of polymer solar cells by incorporation of amphiphilic Nafion doped PEDOT-PSS as hole extraction layer [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(36): 18727-18734.

[15] Mauritz K A, Moore R B. State ofunderstanding of Nafion [J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4535-4585.

[16] Hofmann A I, Ostergren I, Kim Y, et al. All-polymer conducting fibers and 3D prints via melt processing and templated polymerization [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(7): 8713-8721.

[17] Di Pasquale, G, Graziani S, Messina G, et al. An investigation of the structure - property relationships in ionic polymer polymer composites (IP^2Cs) manufactured by polymerization in situ of PEDOT/PSS on Nafion® 117 [J]. Smart Materials and Structures, 2014, 23(3), 035018.

[18] Carli S, Di Lauro M, Bianchi M, et al. Water-based PEDOT: Nafion dispersion for organic bioelectronics [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(26): 29807-29817.

[19] Gruger A, Régis A, Schmatko T, et al. Nanostructure of Nafion® membranes at different states of hydration-An IR and Raman study [J]. Vibrational Spectroscopy, 2001, 26(2): 215-225.

[20] Choi J W, Han M G, Kim S Y, et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles prepared in aqueous DBSA solutions [J]. Synthetic Metals, 2004, 141(3): 293-299.

[21] Kvarnström C, Neugebauer H, Blomquist S, et al. In situ Spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [J]. Electrochimica Acta, 1999, 44(16): 2739-2750.

[22] Ma S, Qiao W Y, Cheng T, et al. Optical-electrical-chemical engineering of PEDOT: PSS by incorporation of hydrophobic Nafion for efficient and stable perovskite solar cells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(4): 3902-3911.

[23] Hosseini E, Kollath V O, Karan K. The Key mechanism of conductivity in PEDOT: PSS thin films exposed by anomalous conduction behavior upon solvent-doping and sulfuric acid post-treatment [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(12): 3982-3990.

[24] Eom J, Jaisutti R, Lee H, et al. Highly sensitive textile strain sensors and wireless user interface devices using all-polymeric conducting fibers [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(11): 10190-10197.