

湿法纺制PEDOT:PSS基纤维及其在柔性电子器件中的应用进展

张强飞 陈勇吉 王水莲 赵科良 刘振国

Advances in the preparation of wet-spun PEDOT:PSS-based fibers and its application in flexible electronic devices

ZHANG Qiangfei, CHEN Yongji, WANG Shuilian, ZHAO Keliang, LIU Zhenguo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240821.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚3, 4-乙炔二氧噻吩: 聚苯乙烯磺酸盐基柔性复合热电材料研究进展

Recent progress on poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): polystyrenesulfonate-based flexible composite thermoelectric materials

复合材料学报. 2021, 38(2): 287–297 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201016.001>

聚合物基柔性透明电磁屏蔽复合材料研究进展

Research progress of polymer-based flexible transparent electromagnetic shielding composite materials

复合材料学报. 2023, 40(6): 3153–3166 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230119.003>

聚3, 4-乙炔二氧噻吩/纳米多孔金复合电极的制备及其在超级电容器中的应用

Preparation of poly 3,4-ethylenedioxythiophene/nanoporous gold composite electrode and its application in supercapacitors

复合材料学报. 2020, 37(12): 3160–3167 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200403.001>

MXene-PEDOT:PSS修饰PDMS多孔弹性体高灵敏度柔性压阻传感器

High sensitivity flexible piezoresistive sensor of PDMS porous elastomer decorated by MXene-PEDOT:PSS

复合材料学报. 2024, 41(10): 5311–5317 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240821.001>

牛血清白蛋白诱导聚(3,4-乙炔二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸导电互穿网络水凝胶制备与性能

Synthesis and properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonic acid conductive interpenetrated hydrogel induced by bovine serum albumin

复合材料学报. 2023, 40(9): 5330–5340 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221124.001>

基于导电纤维的柔性电子器件研究进展

Research progress of flexible electronic devices based on conductive fibers

复合材料学报. 2023, 40(2): 688–709 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220511.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240821.001

湿法纺制 PEDOT:PSS 基纤维及其在柔性电子器件中的应用进展



分享本文

张强飞^{1,2}, 陈勇吉¹, 王水莲^{1,2}, 赵科良¹, 刘振国^{*1,2,3}

(1. 西北工业大学宁波研究院, 浙江省柔性电子重点实验室, 宁波 315103; 2. 西北工业大学 柔性电子研究院, 西安 710072;

3. 河南大学 柔性电子学院, 河南省柔性电子产业技术研究院, 郑州 450046)

摘要: 近年来, 导电聚合物材料在柔性可穿戴电子领域的应用越来越瞩目。与薄膜材料相比, 纤维材料在柔性、可织造等方面有着先天的优势, 湿法纺丝技术是连续制备导电纤维的主要手段, 聚(3, 4-乙炔二噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)基纤维具有柔性、高导电性、比表面积大、可纺性等优势。然而, PEDOT 主链的刚性使纤维的拉伸性和导电性无法同时满足, 使其在柔性可穿戴电子领域的应用受到限制。因此, 经湿法纺丝制备高性能导电纤维的研究成为时下的热点和难点。通过对湿法纺丝过程中的关键步骤进行优化, 可以有效提高纤维的综合性能, 从而为导电纤维在未来柔性电子领域的应用提供新的可能性。本文总结了当前湿法纺丝 PEDOT:PSS 基纤维的制备策略, 包括纺丝液设计、凝固浴调控及后处理优化 3 个关键步骤, 分析了 PEDOT:PSS 基纤维在柔性电子器件领域中的应用和存在的问题, 展望了 PEDOT:PSS 基纤维在新一代纤维基柔性电子器件中的性能表现和发展方向。

关键词: 聚(3, 4-乙炔二噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS); 湿法纺丝; 导电纤维; 柔性电子; 复合材料; 柔性传感器; 超级电容器; 可穿戴电子

中图分类号: TQ342; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)05-2392-13

Advances in the preparation of wet-spun PEDOT:PSS-based fibers and its application in flexible electronic devices

ZHANG Qiangfei^{1,2}, CHEN Yongji¹, WANG Shuilian^{1,2}, ZHAO Keliang¹, LIU Zhenguo^{*1,2,3}

(1. Key Laboratory of Flexible Electronics of Zhejiang Province, Ningbo Institute of Northwestern Polytechnical University, Ningbo 315103, China; 2. Institute of Flexible Electronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. School of Flexible Electronics (SoFE), Henan Institute of Flexible Electronics (HIFE), Henan University, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: In recent years, the application of conductive polymer materials in the field of flexible wearable electronics has been increasingly prominent. Compared with film materials, fibers have inherent advantages in flexibility, weavability, etc. Wet spinning technology is the main means of continuous preparation of conductive fibers, and the poly(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)-based fibers have the advantages of flexibility, high electrical conductivity, large specific surface area, spinnability, and so on. However, the rigidity of the PEDOT main chain prevents the simultaneous satisfaction of fiber stretchability and conductivity, limiting its application in the field of flexible wearable electronics. Therefore, research on wet spinning to prepare high-

收稿日期: 2024-06-24; 修回日期: 2024-07-23; 录用日期: 2024-08-03; 网络首发时间: 2024-08-22 13:10:07

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240821.001>

基金项目: 工业和信息化部高质量发展专项 (TC220A04A-206); 河南省重点研发专项 (231111232500); 浙江省“尖兵领雁+X”研发攻关计划 (2024C01251SD)

Ministry of Industry and Information Technology High-Quality Development Special Project (TC220A04A-206); Henan Province Key R&D Special Project (231111232500); Zhejiang Province, “Leading Goose + X” R&D Research and Development Program (2024C01251SD)

通信作者: 刘振国, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为柔性电子材料与器件 E-mail: liuzg9981@163.com

引用格式: 张强飞, 陈勇吉, 王水莲, 等. 湿法纺制 PEDOT:PSS 基纤维及其在柔性电子器件中的应用进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2392-2404. ZHANG Qiangfei, CHEN Yongji, WANG Shuilian, et al. Advances in the preparation of wet-spun PEDOT:PSS-based fibers and its application in flexible electronic devices[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2392-2404(in Chinese).

performance conductive fibers has become a current focus and challenge. By optimizing the key steps in the wet spinning process, the comprehensive performance of fibers can be effectively enhanced, thereby providing new possibilities for the application of conductive fibers in the future field of flexible electronics. In this review, we summarize the current preparation strategy of wet spinning PEDOT:PSS-based fibers, including the three key steps of spinning solution design, coagulation bath regulation and post-treatment optimization, analyze the applications and challenges of PEDOT:PSS-based fibers in the field of flexible electronic devices, and provide prospects for the performance and development direction of PEDOT:PSS-based fibers in next-generation fiber-based flexible electronic devices.

Keywords: poly(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS); wet spinning; conductive fibers; flexible electronics; composite materials; flexible sensors; supercapacitors; wearable electronics

随着柔性电子技术的快速发展，人们对传统硬质电子材料的需求已经不仅仅局限于传统的形状和功能。柔性可折叠、耐弯折等特性成为了人们日常生活中对电子产品的追求。因此，新型柔性电子材料的开发成为了当前材料研究领域的热点。在这方面，高分子材料具有多种优势，如柔性、质量轻、耐腐蚀等特性。其中，导电高分子融合了金属材料 and 聚合物材料的优异性能，具备出色的导电性和柔性，是一种含有共轭分子结构的高分子聚合物。近年来，这种材料已经广泛应用于智能纺织^[1-2]领域，实现智能化的新型纺织品，从而具备温度感知、生物监测、运动追踪等功能。在先进传感器^[3-4]领域，用于检测环境参数、生物信号等信息。在能源器件^[5-6]领域，用于存储和转换能量的电子器件，包括柔性电池、柔性超级电容器等。在电子皮肤^[7-8]领域，模拟人类皮肤的感知和反应能力，能够感知外界环境和生理信号，并做出相应的反应。

导电高分子的发现^[9]打破了人们对高分子材料是绝缘体的传统认知，其主链具有高度共轭的结构，这类共轭结构使电子能够在分子内部自由运动形成高度离域的电子云^[10]。典型的导电高分子包含聚乙炔 (PA)、聚噻吩 (PTh)、聚吡咯 (PPy) 等。PTh 为常见的导电聚合物，其衍生材料如聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)、聚(3, 4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS) 都是目前最常见的导电高分子。其中，根据导电高分子的应用形式，可分为印刷型^[11-15]、薄膜型^[16-20]、纤维型导电高分子。

由于纤维在柔性、可织造等方面有着先天的优势，近年来 PEDOT:PSS 基纤维的研究成为了柔性电子领域的热点，湿法纺丝工艺成本低、效率高，能够制备出连续可纺的纤维，是目前制备

PEDOT:PSS 基纤维的主要方法。针对湿法纺丝制备 PEDOT:PSS 纤维，由于绝缘非晶 PSS 链段包裹着导电 PEDOT 胶体颗粒，因此近年来如何在 PEDOT:PSS 纤维固化成型时除去多余的 PSS 绝缘组分受到了关注，科研人员从分子结构角度出发，开发了众多湿法纺丝工艺，通过解离 PEDOT 和 PSS，改善 PEDOT 的取向结构，促进电荷运输，实现高导电率。此外，尽可能地实现高效制备也是研究人员追求的目标。除了 PEDOT:PSS 纤维的制备，湿法纺制 PEDOT:PSS 复合纤维也成为了当下的热点，通过和其他材料复合纺制的纤维能够有效提高纤维的柔韧性和强度等其他性能。本文主要对从湿法纺丝工艺的纺丝液设计、凝固浴调控、后处理优化 3 个方面提升 PEDOT:PSS 基纤维性能的研究现状进行归纳总结，并对其未来在柔性电子等领域应用的挑战和前景进行了展望，为以后的研究提供参考。

1 PEDOT:PSS 材料

1.1 PEDOT:PSS

聚(3, 4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS)，是由 PEDOT 和 PSS 两种聚合物络合形成的，属于聚噻吩的衍生物，分子结构式如图 1 所示，PEDOT 是由乙烯二氧噻吩 (EDOT) 单体通过聚合反应得到的，主链结构是由 EDOT 单元构成的，具有共轭的 π 电子结构，由于 π 电子可以在整个共轭体系中自由运动，从而促进电子的传输和电导率的提高^[10]；主链共轭的噻吩结构，加上噻吩环上二氧桥的空间位阻作用使其呈现刚性不溶于部分有机溶剂。在聚合反应过程中，PEDOT 处于部分氧化状态，分子链带正电荷，形成共轭 π 电子体系，使 PEDOT 分子链显电正性。PSS 是由对苯乙烯磺酸发生聚合反应得到的，因为主链为可以内旋的 C—C 键，所以整个 PSS 分

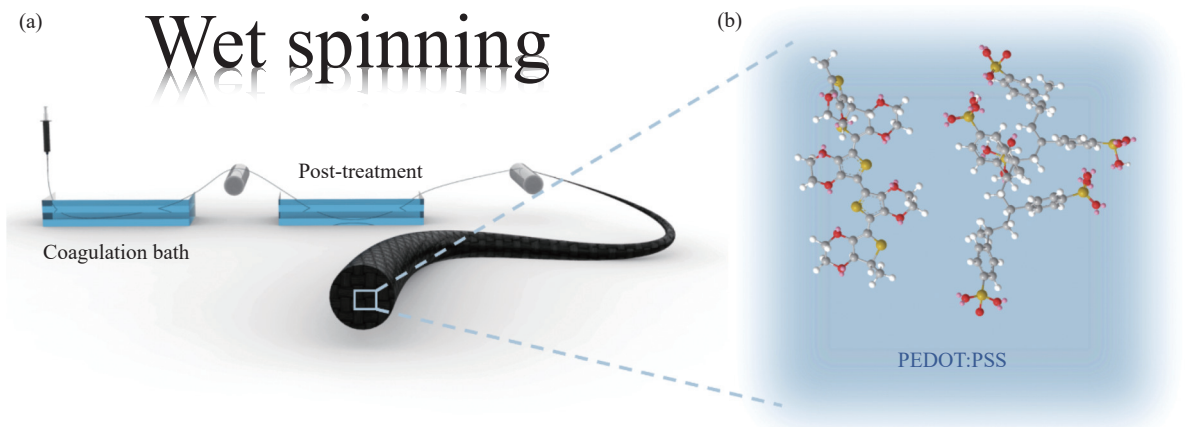


图 1 (a) 湿法纺丝连续制备聚(3, 4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS) 基纤维的工艺示意图; (b) PEDOT:PSS 分子结构式

Fig. 1 (a) Technical diagram for the continuous preparation of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)-based fibers by wet spinning; (b) Molecular structure of PEDOT:PSS

子链表现出优异的柔性，其中苯环对位取代的—SO₃H 基团具有亲水性并呈现电负性，可以与 PEDOT 发生静电相互作用，使 PEDOT 能够稳定地分散在水或者其他溶剂中，形成 PEDOT:PSS 分散液。其中 PEDOT:PSS 水分散液具有很强的环境稳定性，其电导率可以在室温下保持几年而无明显下降^[21]，这种稳定性使 PEDOT:PSS 在实际应用中更加可靠，使其在柔性电子器件领域拥有广泛的应用前景，成为了时下科研领域流行的导电高分子。

1.2 PEDOT:PSS 基纤维的制备方法

目前常见的导电纤维制造方法可分为熔融纺丝^[22]、溶液纺丝^[23]和静电纺丝^[24]等，其中溶液纺丝分为湿法纺丝^[25]和干法纺丝^[26]。对于 PEDOT:PSS 基纤维而言，由于其刚性的 PEDOT 分子主链，在快速溶剂挥发过程中无法形成均匀和连续的纤维，使 PEDOT:PSS 纤维不适用熔融纺丝和干法纺丝制备。由于 PEDOT:PSS 可以制备成水分散液，这使 PEDOT:PSS 能够运用湿法纺丝和静电纺丝来制备连续纤维以获得具有优异综合性能的 PEDOT:PSS 基纤维。

1.2.1 湿法纺丝技术

湿法纺丝技术分为纺丝液、凝固浴、后处理等工艺，工艺示意图如图 1 所示，其中，纺丝液是通过将 PEDOT:PSS 悬浮液与适当的添加剂和溶剂混合，并进行搅拌和均匀分散，以获得可纺性良好的 PEDOT:PSS 溶液；凝固浴是湿法纺丝过程中用于凝固或固化从纺丝喷头挤出的 PEDOT:PSS 溶液的一种液体介质，其成分、温度和其他工艺

参数的调节对纤维的性质具有显著影响；后处理是指对收集成连续纤维进行后续的技工处理，如溶液处理、拉伸、热处理等，以进一步改善其性能。以上各个工艺环节的调整均对制备成型的 PEDOT:PSS 基纤维性能有一定程度的影响。湿法纺丝技术可广泛应用于大规模生产连续的 PEDOT:PSS 基纤维，通过湿法纺丝制备的 PEDOT:PSS 基纤维通常呈现连续纤维的形态，其直径一般处于微米级水平。相较于其他纺丝方法，湿法纺丝技术在连续大规模制备 PEDOT:PSS 基纤维方面具有显著优势。近年来，科研人员对湿法纺丝工艺的研究充满了极大的兴趣，并正在进一步探索其在柔性电子器件领域的应用潜力。

1.2.2 其他方法

除了湿法纺丝，静电纺丝^[27]是最常用的 PEDOT:PSS 基纤维制备工艺之一。需要注意的是，静电纺丝制备的纤维丝经过辊筒缠绕后，通常以纤维膜或纤维毡的形式存在，而不是单个纤维的形态。其旨在生产具有高比表面积的功能性纤维，以提升能源器件的性能效率。此外，研究人员还开发了许多新颖的工艺来提升 PEDOT:PSS 基纤维的性能，像水热合成法^[28]、化学反应法^[29]、原位聚合^[30]等特殊方法来制备 PEDOT:PSS 基纤维。可以预见，随着研究的不断深入，制备 PEDOT:PSS 基纤维的方法也将变得更加多样化。不同的制备方法会影响 PEDOT:PSS 基纤维的形貌、结构和性能，因此选择合适的制备方法对于个性化应用的要求至关重要。

2 提升湿法纺丝 PEDOT:PSS 基纤维性能的研究

2.1 纺丝液的设计

目前，通过湿法纺丝技术制备的本征型 PEDOT:PSS 纤维的性能一般都较差，因此纺丝液的设计对于 PEDOT:PSS 基纤维最后的结构和性能有着很大的影响。在湿法纺丝过程中，一般纺丝液的设计主要从纺丝液浓度、成分选择和工艺参数等方面展开。

为了提升纤维的综合性能，研究人员通过将其其他聚合物与 PEDOT:PSS 纺丝液进行混合共纺，得到了一系列性能良好的纤维。例如，与传统的 PEDOT:PSS 纺丝液相比，如图 2(d) 所示，Gao 等^[31]在 PEDOT:PSS 纺丝液加入聚乙烯醇 (PVA) 和乙二醇 (EG) 制备出的 PVA/EG/PEDOT:PSS 复合纤维，

引入聚乙烯醇 (PVA) 和乙二醇 (EG)，通过对纺丝液中 PVA(0wt%~30wt%) 和 EG(0wt%~15 wt%) 含量的改变，纤维的拉伸强度和断裂伸长率在 20wt%PVA 和 10wt%EG 时达到最佳，最佳拉伸强度达到了 210 MPa，且断裂伸长率也能够达到 26%。此方法的缺陷是纤维导电性并未提升，这与纺丝液中加入非导电聚合物有关，此外，如图 2(a) 所示，Wang 等^[32]在 PEDOT:PSS 纺丝液中加入海藻酸钠 (SA) 凝胶作为改性剂，制备出核壳结构的 SA/PEDOT:PSS 复合纤维，提高了纤维的稳定性和耐久性。通过在纺丝液中添加不同比例的 SA，纤维的导电性和力学性能也存在差异。但是共混得到的复合纺丝液也有局限性，最主要的缺点是复合纺丝液中的非导电组分严重降低了纤维的导电性。

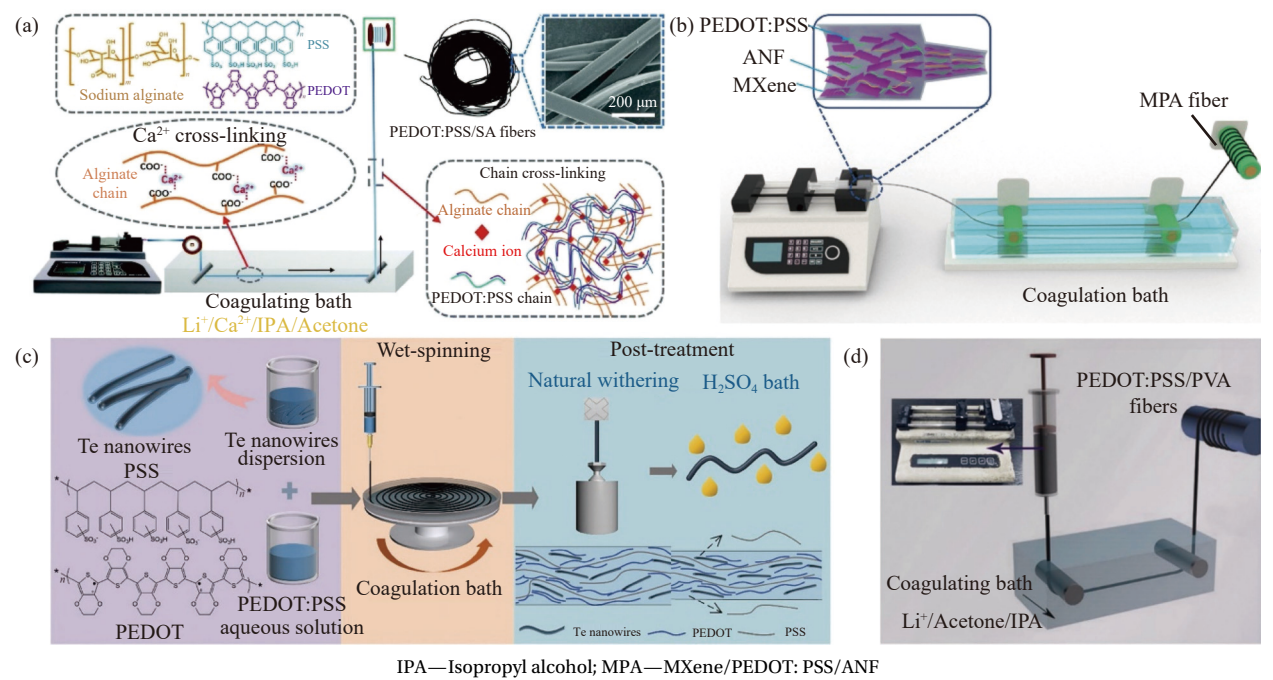


图2 不同组分纺丝液的设计: (a) 海藻酸钠 (SA)/PEDOT:PSS^[32]; (b) 过渡金属碳氮化物 (MXene)/PEDOT:PSS/芳纶纳米纤维 (ANF)^[33]; (c) 碲纳米线 (TeNWs)/PEDOT:PSS^[34]; (d) 聚乙烯醇 (PVA)/乙二醇 (EG)/PEDOT:PSS^[31]

Fig. 2 Design of spinning solutions with different components: (a) Sodium alginate (SA)/PEDOT:PSS^[32]; (b) Transition metal carbonitride (MXene)/PEDOT:PSS/Aramid nanofibers (ANF)^[33]; (c) Te nanowires (TeNWs)/PEDOT:PSS^[34]; (d) Polyvinyl alcohol (PVA)/Ethylene glycol (EG)/PEDOT:PSS^[31]

为了避免导电性能的降低，研究者们尝试向 PEDOT:PSS 纺丝液中添加导电填料来提升纤维的导电性能，例如，Xu 等^[35]通过在纺丝液中添加单壁碳纳米管 (SWCNT) 使 SWCNT/PEDOT:PSS 复合纤维的电导率提高到了 2 982 S/cm，如图 2(b) 所示，Wang 等^[33]通过引入芳纶纳米纤维

(ANF) 和过渡金属碳氮化物 (MXene) 使制备出 MXene/PEDOT:PSS/ANF 复合纤维的导电率达到了 736.8 S/cm。康鑫媛等^[36]向 PVA/PEDOT:PSS 纺丝液中中添加了 10wt% 的 EG，使 PEDOT 主特征峰红移，主链发生苯醌转变，从而导致导电性的提升。如图 2(c) 所示，Wen 等^[34]向 PEDOT:PSS 纺

丝液中加入碲纳米线 (TeNWs) 悬浮液, 使 TeNWs 均匀地分布在 Te/PEDOT:PSS 复合纤维上, 致使纤维的电导率提高到了 $1\,438\text{ S/cm}$ 。此外, Wu 等^[37] 通过向纺丝液中引入二甲基亚砷 (DMSO), 由于 DMSO 的极性基团可以和 PEDOT 链发生偶极-偶极或者偶极-电荷作用致使复合纤维的电导率达到了 $4\,464\text{ S/cm}$ 。但是这些策略均未展示出 PEDOT:PSS 优异的强导电性, 并且由于导电填料的添加, 破坏了 PEDOT:PSS 的连续结构, 从而降低了纤维的力学性能。

此外, 常见的纺丝工艺参数也会影响纤维的成型和性能, 比如对纺丝针头的大小和类型 (同轴纺丝^[38]、多轴纺丝^[39] 等), 注射的速度和角度 (水平、垂直) 等的调节。由此可见, 通过对纺丝液添加不同组分并未同时提高纤维的可拉伸性和导电性, 这也是纺丝液设计方法的缺陷, 因此需要配合后续工艺使纤维的综合性能达到最大化的提升。

2.2 凝固浴的调控

湿法纺丝制备 PEDOT:PSS 纤维的过程中, 凝固浴的调控对纤维的性能起着关键性的作用。凝固浴是指纺丝液进入后在其中发生凝固和固化的介质, 它可以通过调节化学成分、温度、时间等参数来控制纤维的形貌和性能。

目前, 研究者们对凝固浴的调控有着极大的

热情, 通过凝固浴成分设计来提升导电纤维综合性能的策略越来越普遍。当今最常见的凝固浴配方为丙酮-异丙醇 (At-IPA) 溶液、乙醇-水 (EtOH- H_2O) 溶液、硫酸 (H_2SO_4) 溶液、水-金属离子等体系。如图 3(d) 所示, Wang 等^[40] 使用 EtOH- H_2O 凝固浴并加入了 Cu^{2+} 制备出仿生绒毛阵列的 PEDOT:PSS 基纤维, 绒毛阵列的产生与浸入凝固浴的时间相关, 使其具有良好的耐久性, 并对反复的外部变形表现出优异的稳定性, 为进一步的应用提供了足够的保证。Gao 等^[41] 也利用了 EtOH- H_2O 凝固浴体系加入 Li^+ , 与 PSS 进行静电络合。有趣的是, 在 Li^+ 辅助下合成的 PEDOT:PSS 基纤维具有超过 50% 的断裂伸长率和优异的导电性, 合成的纤维显示出良好的灵敏度和高电容, 这也为可穿戴电子产品的发展提供了新的灵感。采用的 EtOH- H_2O 凝固浴的研究人员考虑到更绿色、更环保的制备方法, 为后续湿法纺丝工艺的可持续性策略开拓了新路径。Gao 等^[31] 采用 At-IPA 凝固浴体系中加入 Li^+ , 提高了纤维的强度和纺丝的连续性。如图 3(b) 所示, Zhang 等^[42] 采用 H_2SO_4 凝固浴体系, H_2SO_4 可以快速去除 PSS 非导电成分并提高 PEDOT 链的取向, 有利于有效的分子内和分子间的电荷传输, 导致电导率高达 $3\,828\text{ S/cm}$ 。此外, 如图 3(c) 所示, Gao 等^[43] 利用水和金属离子 Fe^{3+} 无溶剂凝固浴体系, 少量的

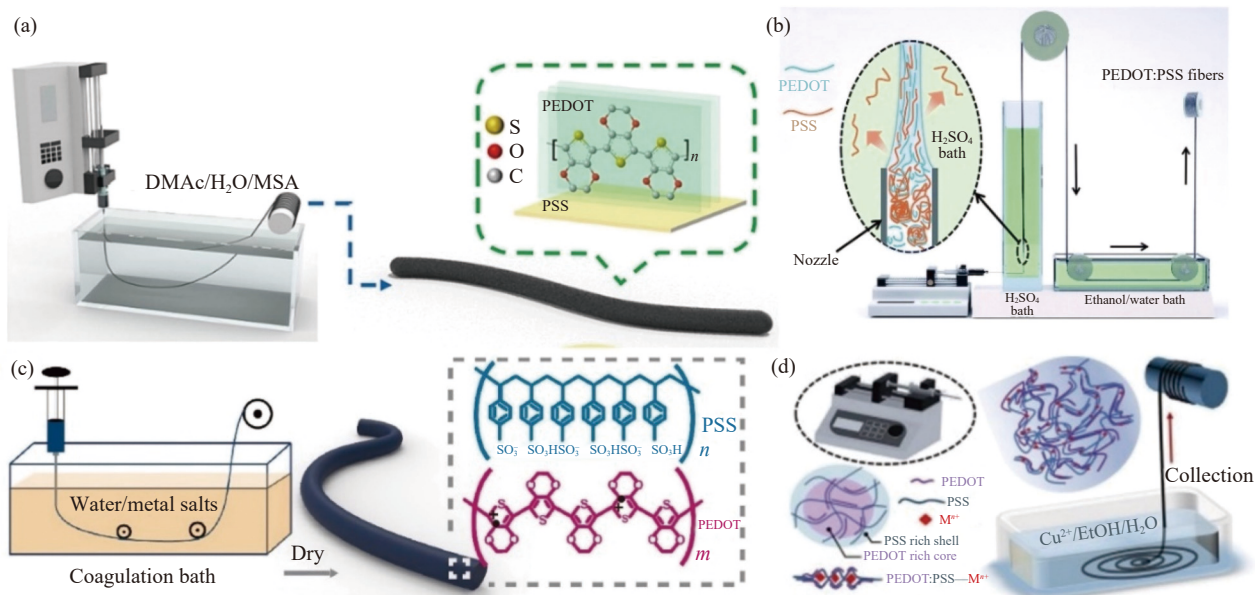


图3 不同组分凝固浴的调控: (a) N, N-二甲基乙酰胺 (DMAc)/ H_2O /甲基磺酸 (MSA)^[44]; (b) H_2SO_4 ^[42]; (c) H_2O - Fe^{3+} ^[43]; (d) EtOH- H_2O - Cu^{2+} ^[40]

Fig. 3 Regulation of coagulation baths with different components: (a) N, N-dimethylacetamide (DMAc)/ H_2O /methylsulfonic acid (MSA)^[44];

(b) H_2SO_4 ^[42]; (c) H_2O - Fe^{3+} ^[43]; (d) EtOH- H_2O - Cu^{2+} ^[40]

Fe³⁺促进纤维的固化，从而获得高强度和高拉伸性的 PEDOT:PSS 基纤维。然而，At-IPA 凝固浴使 PEDOT:PSS 纤维快速固化成型但相分离效应过于剧烈，容易造成纤维截面异形；H₂SO₄ 凝固浴制备的纤维导电性高但存在环境污染和安全问题；EtOH-H₂O 凝固浴虽然环境污染小，但是往往需要添加额外的辅助成型剂才能达到固化成型的效果；水-金属离子体系凝固浴环保且能够制备出力学性能优异的纤维，但导电性有待提高。通过研究人员不断的探索，在未来将会开发出越来越多的凝固浴。

2024 年，如图 3(a) 所示，Wang 等^[44]开发了 N, N-二甲基乙酰胺 (DMAc)/H₂O/甲基磺酸 (MSA) 凝固浴体系，复合纤维的电导率达到了 4 128 S/cm。然而，仅仅在凝固浴中添加各种添加剂和辅助成型剂，还不能同时提升复合纤维的导电性和可拉伸性等综合性能，对于柔性电子器件应用的需求仍有较大差距。针对凝固浴温度的调节尚未报道，适当的凝固浴温度有利于纤维的快速固化，从而得到致密的纤维结构，也是未来研究的热点问题。如何实现导电性和可拉伸性兼具的纤维仍是研究者们探索的问题。总而言之，合理的凝固浴可以调控纤维的形貌和微观结构，提升导电性能和力学性能等方面，仍是当今 PEDOT:PSS 基纤维最具研究热点和潜力的问题。

2.3 后处理的优化

后处理工艺是湿法纺丝 PEDOT:PSS 基纤维制备过程中的一个关键步骤，对纤维的最终性能有着决定性的影响。后处理也是提升纤维导电性最常见的策略之一，主要分为溶液处理、拉伸(取向处理)、热处理、光照刺激等方法。

2.3.1 溶液处理

溶液处理是最常见的手段，其中常见的溶液包括乙二醇 (EG)、硫酸 (H₂SO₄)、乙醇 (EtOH) 和水、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基亚砜 (DMSO) 等。采用溶液后处理优化的浓度越高，处理效果可能越明显^[44]，溶液后处理会诱导 PEDOT 的主链由苯式结构转变为醌式结构，醌式结构呈现出伸展的卷曲状结构，这种结构大大增加了分子链的局部有序性，显著降低了载流子沿 PEDOT 链迁移的势垒，有利于载流子的迁移，从而提高导电性(表 1)。

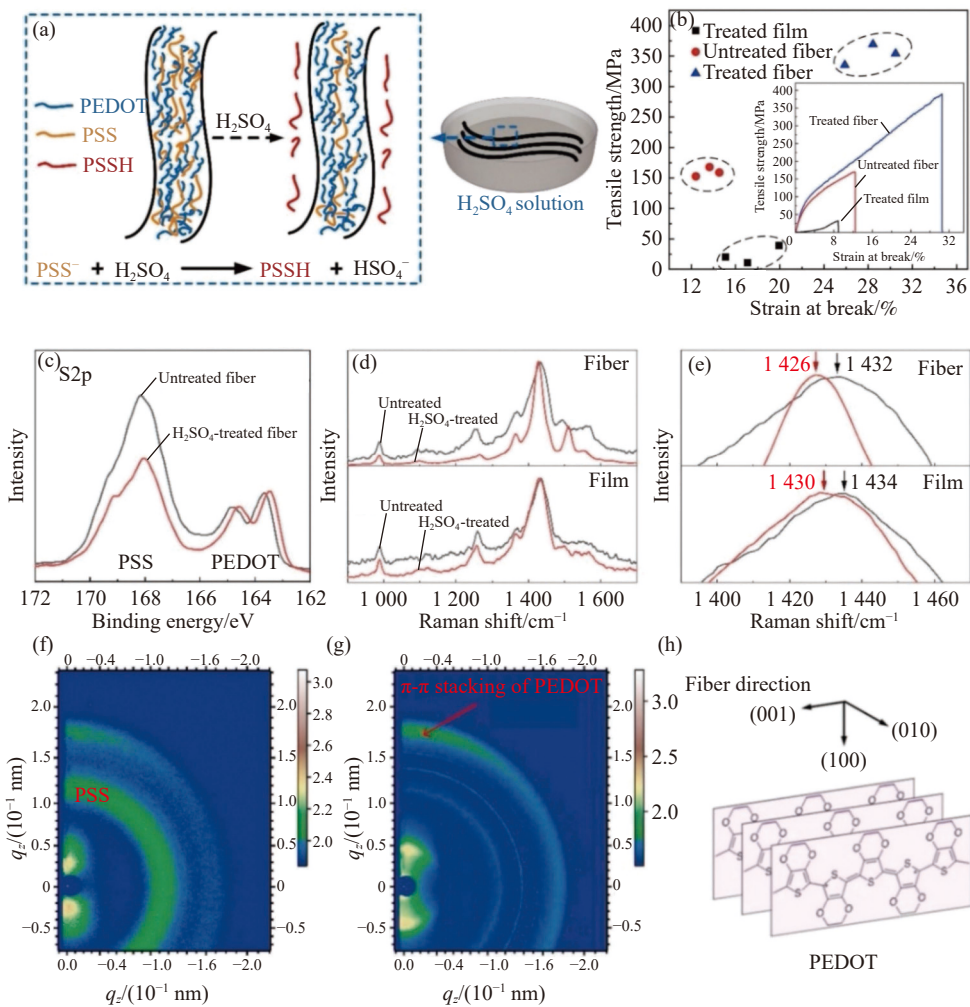
2020 年，Wen 等^[45]通过对纤维进行 H₂SO₄ 后处理，制备出了具有高强度、大断裂应变和高韧性的 PEDOT:PSS 纤维，此外，纤维的导电性达到了 4 029.5 S/cm，不可否认这与湿法纺丝硫酸后处理的工艺有关。如图 4(a)、图 4(b) 所示，在 H₂SO₄ 处理后，通过下式：



PEDOT:PSS 中的 PSS 大量耗尽。对于 PEDOT:PSS 纤维，H₂SO₄ 处理使拉伸强度和断裂应变大大提高，表现出 389.5 MPa 的高拉伸强度和 30.5% 的大断裂应变。如图 4(c) 所示，通过 PEDOT 峰归一化，PSS 的 S2p XPS 强度在 H₂SO₄ 处理后表现出显著下降。PSS/PEDOT 原子比从 2.54 降低到 1.63，表明绝缘性 PSS 链的有效去除。如图 4(d) 所示，H₂SO₄ 处理后，纤维的拉曼谱带从 1 432 cm⁻¹ 移动到 1 426 cm⁻¹，意味着 PEDOT 噻吩环从苯结构到醌结构的构象变化，醌结构的共轭长度更长，有助于电子在分子内和分子间的传输，使在 PEDOT 链中形成更多的载流子，从而进一步增强

表 1 后处理策略提升湿法纺丝纤维性能的方法和机制
Table 1 Approaches and mechanisms of post-treatment to enhance the performance of wet-spun fibers

Post-treatment strategy	Common method	Principles of performance enhancement
Solution treatment	Ethylene glycol (EG), H ₂ SO ₄ , ethanol (EtOH)/H ₂ O, N, N-dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO)	Removal of residual polymers, organic solvents, and non-conductive components of polystyrene sulfonate (PSS) to improve fiber crystallinity and surface flatness
Tensile treatment	Physical tensile	Align the main chains of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and PSS in the direction of the fiber axis, reduce defects, and improve the conductivity and thermal stability of the fibers
Heat treatment	Heating or insulation treatment	Heating promotes the orderly arrangement of fiber molecular chains, improves the intermolecular packing density, and increases the crystallinity of fibers, changing the structure and morphology of fibers
Light treatment	UV or infrared light exposure	Improvement of fiber conformation and fiber surface morphology to promote charge transport and carrier generation, further improving fiber conductivity and stability



q_z —The component of the scattering vector perpendicular to the sample surface, i.e., in the direction normal to the surface and aligned with the incident beam; q_y —The component of the scattering vector lying within the sample surface and perpendicular to the incident beam direction, typically oriented vertically

图4 H_2SO_4 处理 PEDOT:PSS 纤维增强的机制^[45]: (a) 湿法纺丝 PEDOT:PSS 纤维硫酸后处理工艺; (b) 纤维经 H_2SO_4 处理前后的应力-应变曲线; (c) H_2SO_4 处理前后 PEDOT:PSS 纤维的 S2p XPS 图谱; 在 900~1 700 cm^{-1} (d) 和 1 380~1 480 cm^{-1} (e) 波数范围内 H_2SO_4 处理前后 PEDOT:PSS 纤维的拉曼光谱; 未处理 (f) 和 H_2SO_4 处理 (g) 的 PEDOT:PSS 纤维的广角 X 射线散射 (WAXS) 图谱; (h) PEDOT:PSS 纤维中 PEDOT 链堆积排列示意图

Fig. 4 Mechanism of performance enhancement of PEDOT:PSS fiber after H_2SO_4 post-treatment^[45]. (a) Post-treatment of wet-spun PEDOT:PSS fibers with H_2SO_4 ; (b) Stress-strain curves of fibers before and after treatment with H_2SO_4 ; (c) S2p XPS spectra of the PEDOT:PSS fiber before and after H_2SO_4 treatment; Raman spectra of the PEDOT:PSS fiber before and after H_2SO_4 treatment in the wavenumber ranges of 900-1 700 cm^{-1} (d) and 1 380-1 480 cm^{-1} (e); Wide-angle X-ray scattering (WAXS) patterns of untreated (f) and H_2SO_4 -treated (g) PEDOT:PSS fibers; (h) Schematic diagram of the chain packing alignment of PEDOT in the PEDOT:PSS fiber

导电性。如图 4(f)~图 4(h) 所示, 垂直方向的散射矢量分量 $q_z = 0.116 \text{ nm}^{-1}$ 处的宽峰归属于随机分布 PSS 的无定形晕, H_2SO_4 处理前, 它在纤维中是明显的, 但在处理后变得几乎不可观察, 再次证实了由 H_2SO_4 处理诱导的 PSS 含量的显著降低。在 $q_z = 0.175 \text{ nm}^{-1}$ 处的峰归因于相邻 PEDOT 链之间的 π 电子堆积, 经 H_2SO_4 处理后, 更加光亮, 形状更佳。这些都被认为是 H_2SO_4 后处理增强纤维导电性和力学性能的关键因素。

此外, Xiao 等^[46] 通过原位聚合法制得的纺丝液进行湿法纺丝工艺, 使用 H_2SO_4 后处理后, 电导率达到了 980 S/cm。Pan 等^[47] 为了改善 PEDOT:PSS 纤维的导电性, 用 EG 和 H_2SO_4 依次处理, 除去了绝缘 PSS 链, 纤维显示出了 676.59 S/cm 的电导率。由此可见, 溶液处理通过去除残余的聚合物和有机溶剂, 并去除 PSS 非导电组分来改善纤维中 PEDOT 分子的结晶度和表面平整度, 进而提高纤维内部载流子的传输效率达到导电性能的

改善。

2.3.2 拉伸(取向处理)

拉伸处理是对 PEDOT:PSS 基纤维进行物理拉伸, 通常根据需要调控的力学性能和取向性来选择合适的拉伸范围和速度。Sarabia-Riquelme 等^[48]将通过 IPA 凝固浴的纤维在 DMSO 浴中进行拉伸处理, 其中 DMSO 诱导了 PEDOT 链之间更强的 π - π 相互作用, 施加的拉伸使 PEDOT 和 PSS 链的主链在纤维轴方向上对齐, 这种协同效应导致在室温下的电导率约为 2 000 S/cm 和约 15.5 GPa 的杨氏模量。如图 5(a)~图 5(c) 所示, PEDOT:PSS 膜的 2D WAXS 图案不显示任何优选取向的迹象, 表

明聚合物链的随机取向。然而, 在纤维的 2D WAXS 图案中, 可以观察到指示结晶平面的择优取向的特征弧, 并且在较高拉伸比下变得更加明显, 如图 5(d) 所示, 交替的 PEDOT 和 PSS 的 (100) 片层堆叠随着纤维的拉伸比提升, 该峰的强度越来越高, 表明拉伸在纤维形成期间诱导了更高的结晶有序度。如图 5(e) 所示, PEDOT 链通过重叠 π 轨道并保持平面结构而面对面地结晶堆叠。图 5(f)~图 5(g) 所示, 薄膜样品显示出平面图案, 表明没有优先取向, 而纤维样品在 0°和 180°处观察到的峰表明平行于纤维轴方向的 (100) 和 (020) 平面的择优取向。随着拉伸的增加, 峰的强大

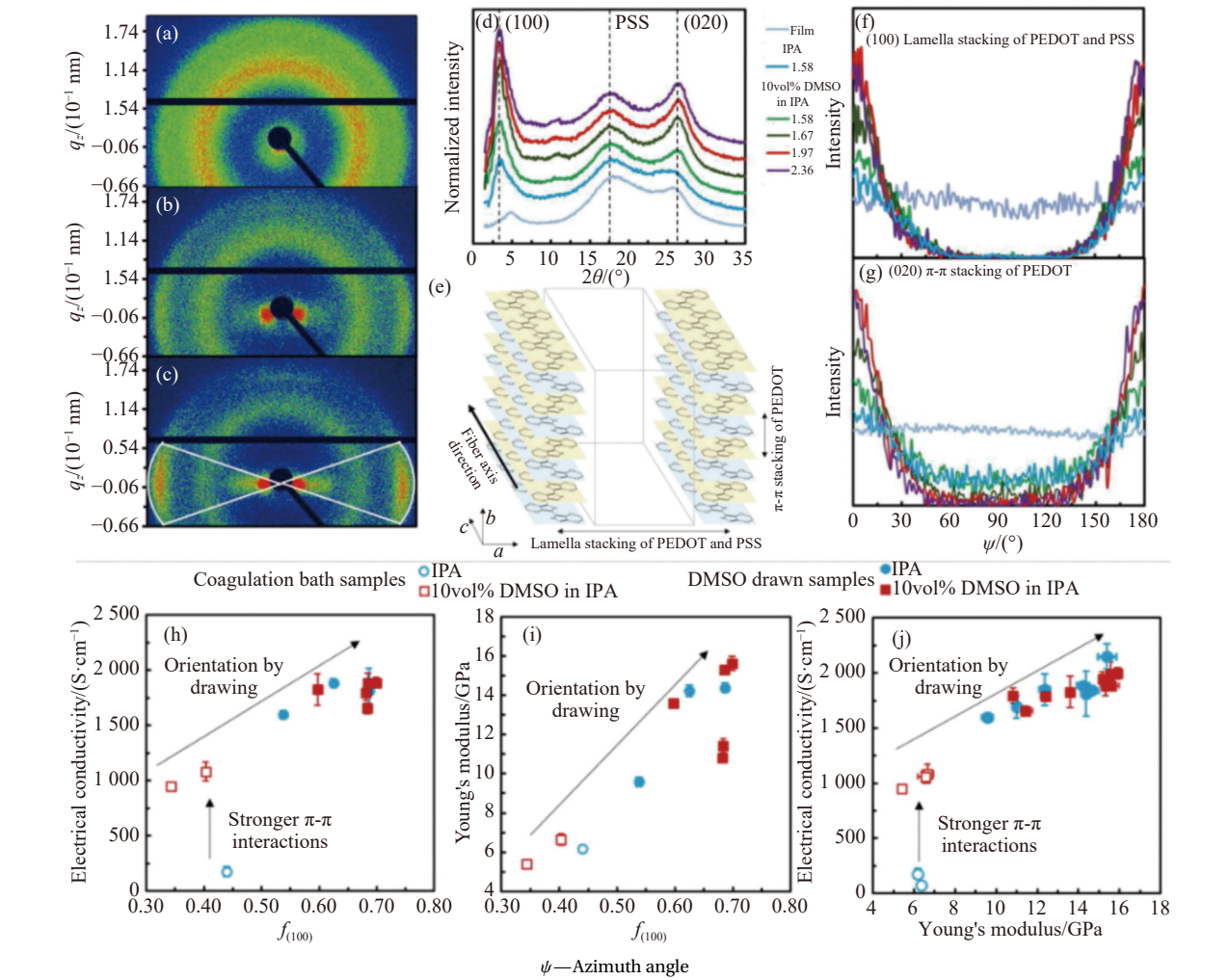


图 5 拉伸对湿纺 PEDOT:PSS 纤维性能的影响^[48]: (a) PEDOT:PSS 膜; (b) 对 PEDOT:PSS 纤维进行拉伸; (c) 进一步拉伸的 WAXS 分析; (d) 归一化强度(相对于 PSS 宽峰)与 2θ 的关系; (e) PEDOT:PSS 晶体结构的示意图; (100) 反射(f) 和 (020) 反射(g) 的方位角的函数; 电导率(h)、杨氏模量(i)与聚合物链取向的关系; (j) 电导率与杨氏模量的关系

Fig. 5 Effect of drawing on the properties of wet-spun PEDOT:PSS fibers^[48]: 2D WAXS pattern of PEDOT:PSS film (a), drawing on PEDOT:PSS fibers (b), further drawing (c), normalized intensity (concerning the PSS broad hump) versus 2θ (d); (e) Scheme of the PEDOT:PSS crystal structure intensity as a function of azimuthal angle for (100) reflections (f) and (020) reflections (g) correlation; Electrical conductivity (h) and Young's modulus (i) versus polymer chain orientation; (j) Correlation between electrical conductivity versus Young's modulus

度也增加,表明在较高的施加拉伸下更明显的取向。如图 5(h)~图 5(i) 所示,一方面,DMSO 诱导的 PEDOT 的 π - π 堆积距离的缩短增加了电导率,但没有增加凝固浴样品中的取向;另一方面,拉伸诱导的取向有效地对齐 PEDOT 和 PSS 链沿着纤维轴,导致电导率和杨氏模量相当线性的增加;同样表明通常电导率最高的纤维在拉伸时也是最硬的,见图 5(j)。同样,Wang 等^[44]将 PEDOT:PSS 纺丝液泵入 DMAc/H₂O/MSA 凝固浴体系,进行 20% 的热拉伸后制备出的纤维电导率达到了 4 128 S/cm。

拉伸处理工艺的原理就是通过施加外力来使纤维发生塑性变形,在拉伸过程中,纤维内部的分子链沿着拉伸方向取向排列,进而增加分子间的相互作用力来提高纤维的导电性和力学性能。对 PEDOT:PSS 基纤维而言,拉伸后纤维内部的分子进一步紧密排列,从而减少缺陷,改善纤维的导电性和热稳定性。

2.3.3 热处理

在湿法纺丝工艺中,热处理也是重要的后处理工艺之一,是将 PEDOT:PSS 基纤维置于一定温度下加热或者保温处理的过程。一般热处理温度为 30~50℃,保温时间需要根据调控的热稳定性和结晶度来选择合适的温度和处理时间。对纤维进行热处理的过程中,纤维受热促进了分子链的有序排列,改善了分子间的堆积密度并提高了纤维的结晶度,改变了纤维的结构和形貌。Wang 等^[49]在 EtOH-H₂O-Cu²⁺凝固浴制备具有稳定核壳结构的纤维,在 30℃ 下静置 6~12 h 后,纤维表面出现籽晶生长和纹理状结构,最终形成特殊的类织构结构。通过控制热处理温度和时间,可以使 PEDOT:PSS 纤维的晶粒尺寸和分布等变化,进而调控纤维的力学性能和导电性能。

2.3.4 光照刺激

光照刺激在湿法纺丝工艺中也是一种常见的后处理步骤,通过调节红外烘灯的温度和照射时间及样品到烘灯的距离,通常温度在 30~50℃,距离为 20~50 cm,根据需要调控热电性能和表面性质,选择合适的光照强度和照射时间。紫外光或者红外光刺激改善了 PEDOT:PSS 基纤维的构象,改变了纤维表面的形貌,促进了电荷的运输和载流子的产生,进一步改善纤维的导电性能和稳定性。

目前,通过多项后处理工艺的配合来提升纤维的电导率是更常见的,Wang 等^[50]通过 EtOH-

H₂O-Cu²⁺凝固浴体系和羟基脲溶液两步处理结束后进行保温和在红外烘灯的处理,获得了三层核壳复合结构的纤维,电导率高达 5.2×10^4 S/cm。如图 6(a)~图 6(c) 所示,温度对 PEDOT:PSS 基纤维有着显著的影响,用红外灯照射纤维,发现纤维的电阻发生了变化。同时,纤维的电阻变化随红外灯的距离而变化。除电阻变化外,纤维电阻的响应时间随红外灯的开/关而变化,此外,如图 6(d) 和图 6(e) 所示,在红外灯的周期性开关状态下,纤维的电阻信号是准确和可重复的,得益于纤维对温度的传感和响应,PEDOT:PSS 基纤维有望在仿生手臂领域表现出巨大的潜力。同时,Wang 等^[49]通过 EtOH-H₂O-Cu²⁺凝固浴制备出的复合纤维进行保温和在红外烘灯的处理下获得了具有织构的核-壳结构。其中,核壳结构纤维的相分离在凝固浴中同步完成,而晶种的产生和类织构结构的生长是在红外灯下干燥形成的,进一步的保温处理,最终形成了特殊的纹理状结构。令人惋惜的是,热处理和光照刺激的这些工艺一般只能提升纤维的导电性,而不能改善纤维的可拉伸性。这是由于 PEDOT:PSS 基纤维在纺丝过程中内部的分子链已经排列完成,很难再调整分子链的取向,只能改善分子链的结构,这是热处理和光照刺激工艺的局限性。

由此可见,通过湿法纺丝制备纤维时,纺丝液设计、凝固浴调控、后处理 3 个工艺都是至关重要的环节,通过这 3 个工艺相互配合,才能进一步提升纤维的综合性能。纺丝液设计的优化可以确保纤维本身的稳定性和可纺性,合理的凝固浴调控可以促进纤维结构的固化和成型,适当的后处理则进一步提升纤维的综合性能。只有这样,湿法纺丝纤维的性能才能够得到最大化的提升,以满足柔性电子领域的需求和应用要求,从而拓展其在柔性电子器件领域中的应用前景。

3 PEDOT:PSS 基纤维在柔性电子器件中的应用

3.1 可穿戴电子织物

随着柔性电子技术的迅速发展,PEDOT:PSS 基纤维被证明在柔性电子领域具有重要的潜在应用,可穿戴电子^[51]也成了研究的热门方向,电子织物为穿戴者提供各种功能,如健康监测^[52]、通信应用^[53]等。Gao 等^[43]采用 At-IPA-Fe³⁺凝固浴体系制备出牢固可编的 PEDOT:PSS 基纤维,通过引入铁离子,纤维的最大拉伸断裂强度为 1 263.1 MPa,

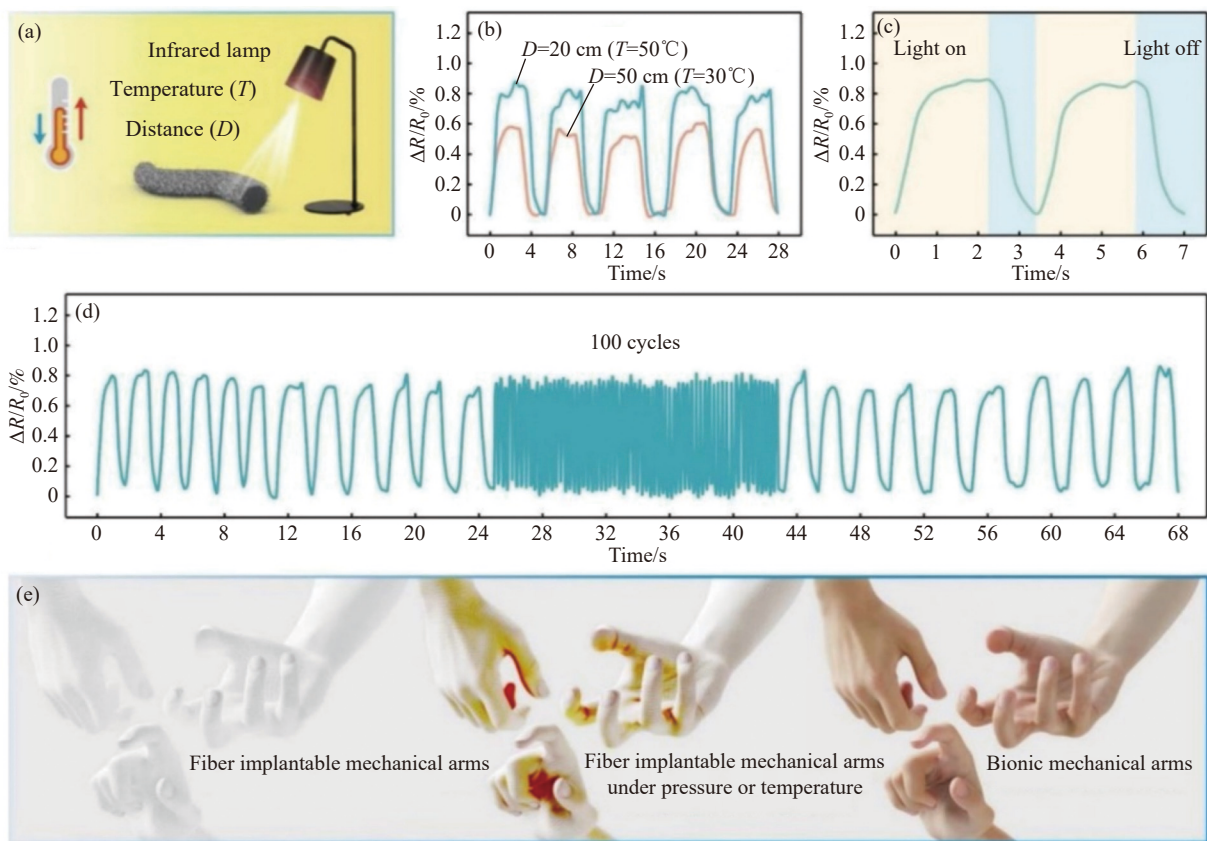


图 6 (a) 红外灯照射 PEDOT:PSS 基纤维图示；(b) 纤维在不同距离下的电阻变化 ($\Delta R/R_0$)；(c) 纤维电阻变化的响应时间；(d) 纤维在相同距离 ($D=20\text{ cm}$ 、 $T=50^\circ\text{C}$) 红外灯的 100 次周期性开/关下的传感性能；(e) 纤维用于仿生手臂感知压力和温度的概念应用^[49]

Fig. 6 (a) Demonstration of PEDOT:PSS-based fibers irradiated by infrared lamp; (b) Resistance changes ($\Delta R/R_0$) of fibers at different distances; (c) Response time of fibers resistance change; (d) Sensing performance of composite fibers during 100 lamp on-off cycles at the same distance ($D=20\text{ cm}$, $T=50^\circ\text{C}$); (e) Fibers are used for concept application of bionic arms sensing pressure and temperature^[49]

获得了高强度、高导电性的 PEDOT:PSS 基纤维，其优异的力学性能促进了其在电子织物中的应用，并使织物能够承受恶劣的机械环境，也可以用来传输信息，将其编织到织物中。Wen 等^[45]采用连续湿法纺丝工艺制备 PEDOT:PSS 基纤维，再用 H_2SO_4 一步处理。室温下功率因数达到了 $147.8\text{ }\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^{-2})$ ，塞贝克系数为 $19.2\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$ ，还表现出 389.5 MPa 的高抗拉强度和 305% 的大突发应变，使纤维在先进的可穿戴织物中的应用有很大的希望。这些方法通过优化每一步工艺制备的高拉伸导电纤维的同时，也增加了成本。

可穿戴电子织物面临的挑战是在保持高导电性的同时，要有一定的耐久性并且要降低电子织物的功耗，还要确保在使用过程的安全性。为了解决上述的问题，研究人员还需要探索材料改性的新方法，例如添加稳定的纺丝成型剂或者通过表面改性来提高 PEDOT:PSS 基纤维的稳定性和耐久性；为了避免纤维受到环境因素的影响，可以

开发新型的柔性封装技术来有效应对 PEDOT:PSS 基纤维在柔性电子织物中的挑战以促进相关领域的进一步发展。未来随着个性化需求的增加，智能化的可穿戴电子织物将成为未来重要的发展趋势。

3.2 纤维基柔性传感器

纤维基柔性传感器具有高度的柔韧性和可塑性，能够适应各种复杂的曲面结构并实现个性化应用。Chen 等^[54]利用纺丝液垂直泵入 $\text{EtOH-H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4$ 凝固浴体系制备出高度可拉伸和弹性的 PEDOT:PSS 螺旋纤维，具有较高的伸长率 ($> 950\%$)、优异的导电性 ($650\text{ S}/\text{cm}$) 和即使在变形高达 400% 时仍具有显著的弹性，使可穿戴传感器成为可能。Chen 等^[55]采用 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺 (EMM:DCA)/PEDOT:PSS (ED/P) 纺丝原液从微针挤出到异丙醇 (IPA) 凝固浴后用 H_2SO_4 后处理制备出 ED/P 复合纤维，ED/P 纤维具有更高的电导率 ($4\text{ }288\text{ S}/\text{cm}$)、拉伸强度 (956 MPa) 和更低的杨氏模量 (3.8 GPa)，功率因数达到

85.5 $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^{-2})$), 可用于热电 (TE) 器件和温度传感器, 具有优异的性能和广泛的应用前景。

纤维基柔性传感器虽然前景广阔, 但仍存在诸多问题, 如柔性传感器的灵敏度和使用的稳定性与耐久性及其他电子设备集成的兼容性。为了解决目前存在的问题, 通过调控纤维的结构和取向来改进纤维的导电性, 并对纤维和电极材料之间的界面进行优化, 减小接触电阻来提升电学性能。未来, 纤维基传感器会更加轻薄、智能、安全, 更加全面地为人们监测人体生理信号、运动参数等, 在医疗保健、工业应用等领域具有广泛的应用前景。

3.3 纤维基超级电容器

纤维基超级电容器有着高功率密度、优异的导电性能和良好的温度适应性。Wang 等^[44]将 PEDOT:PSS 纺丝液泵入 DMAc/ H_2O /MSA 凝固浴体系, 再进行 20% 的热拉伸后浸泡在 H_2SO_4 后用 DMAc 洗涤制备出的纤维, 在 $10\text{ A}/\text{cm}^3$ 时的体积电容为 $188.5\text{ F}/\text{cm}^3$, 在 $3\ 000\text{ A}/\text{cm}^3$ 时的功率密度为 $3.58\times 10^5\text{ mW}/\text{cm}^3$, 在 $1\ 000\text{ A}/\text{cm}^3$ 的超高电流密度下, 充放电循环寿命超过 200 万次, 并且经过 100 万次循环后, 电容保持率仅损失 11%, 集成的微型超级电容器阵列可以在 4.5 cm^2 的小面积内产生 134.9 V 的高输出电压。Huang 等^[56]采用湿法纺丝和溶液反应合成了镍钴层状双氢氧化物 (NiCo-LDH) 包覆水性聚氨酯 (WPU)/PEDOT:PSS 纤维的可缝合核壳纤维电极, 所制备的 LDH/PEDOT:PSS 纤维无论在干态 ($1\ 237.3\text{ S}/\text{cm}$) 还是湿态 ($1\ 018.7\text{ S}/\text{cm}$) 都具有很大的电导率, 表现出高电容 ($1\text{ A}/\text{g}$ 时为 $188.5\text{ F}/\text{g}$) 和长寿命 (10 000 次循环后电容保持率为 94%), 显示出极好的柔性, 在变形下具有稳定的电容行为。这些特性表明 LDH/PEDOT:PSS 纤维具有稳定的高性能能量存储的潜力, 以支持可穿戴电子设备。

纤维基超级电容器通常采用高表面积的纳米材料等作为电极材料, 通过纤维结构实现大表面积和灵活性的结合, 其能量密度和功率密度相对较低及在长时间使用过程中出现的电容量衰减、循环寿命下降等问题, 其稳定性和耐久性不足成为制约其商业化应用的重要因素。针对当前面临的挑战, 研究人员可以通过设计纳米结构的 PEDOT:PSS 纤维电极来增加比表面积, 提高储能能力和电荷传输速率。这种设计使超级电容器可

以与纺织品相融合, 实现柔性、轻质、舒适的特性, 从而拓展了超级电容器在可穿戴电子设备和智能纺织品中的应用潜力。

4 结论与展望

聚 (3, 4-乙烯二氧噻吩):聚 (苯乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS) 作为当下应用最广泛的导电高分子而备受科研人员的关注, 由于具有导电性高、可加工性好等特点, 被认为是未来最有发展潜力的导电高分子。本文综述了近年来湿法纺丝 PEDOT:PSS 基纤维的制备与应用。随着湿法纺丝工艺的不断改良和创新, PEDOT:PSS 基纤维在柔性电子领域的应用会极大的拓展。然而, 湿法纺丝制备的 PEDOT:PSS 基纤维存在可拉伸性差、截面不规则、导电稳定性差等问题, 无法满足柔性电子器件领域高灵敏度、快速响应等需求。在未来可以从以下几个方面展开研究:

(1) 开发更高效、更绿色的纺丝液和凝固浴及纺丝添加剂, 提升纤维性能的同时需要更加注重对环境的影响;

(2) 借助计算机模拟计算, 考虑湿法纺丝工艺参数和成本等因素, 设计研发纤维的智能化制造, 助力实现智能纺织品产业的可持续发展;

(3) 重点发展功能性纤维, 如防水、防火、抗菌等功能, 以满足未来消费者对智能穿戴产品的个性化需求。

相信在未来科研人员对湿法纺丝工艺探索的不断深入, 湿法纺丝 PEDOT:PSS 基纤维的性能将会得到全面的提升, 应用场景和领域也会进一步拓展。

参考文献:

- [1] NIU Z, QI S, SHUAIB S S A, et al. Flexible, stimuli-responsive and self-cleaning phase change fiber for thermal energy storage and smart textiles[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 228: 109431.
- [2] ALTHAGAFY K, ALOTIBI E, AL-DOSSARI M, et al. Design and construction of a flexible conductor based on a complex conductive polymer: PEDOT:PSS/polyaniline and its application as a pressure sensor[J]. *Results in Physics*, 2023, 51: 106689.
- [3] ZHANG Z, CHEN G, XUE Y, et al. Fatigue-resistant conducting polymer hydrogels as strain sensor for underwater robotics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(42): 2305705.
- [4] REN Y, QING L, LI L, et al. Facile synthesis of highly con-

- ductive polymer fiber for application in flexible fringing field capacitive sensor[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2022, 342: 113616.
- [5] FAN X, XU B, LIU S, et al. Transfer-printed PEDOT:PSS electrodes using mild acids for high conductivity and improved stability with application to flexible organic solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(22): 14029-14036.
- [6] SHEWALE P S, YUN K S. Ternary nanocomposites of PEDOT:PSS, RGO, and urchin-like hollow microspheres of NiCo_2O_4 for flexible and weavable supercapacitors[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 292: 116404.
- [7] RUAN L, ZHAO Y, CHEN Z, et al. A self-powered flexible thermoelectric sensor and its application on the basis of the hollow PEDOT:PSS fiber[J]. *Polymers*, 2020, 12(3): 553.
- [8] LIM T, KIM Y, JEONG S M, et al. Human sweat monitoring using polymer-based fiber[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 17294.
- [9] 王荣顺, 孟令鹏. 聚乙炔掺杂导电的双向机制 [J]. 化学学报, 1991(1): 26-31.
- WANG Rongshun, MENG Lingpeng. Bidirectional mechanism of polyacetylene doping for electrical conductivity[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1991(1): 26-31(in Chinese).
- [10] 熊泽宇, 张强, 魏士文, 等. 导电聚合物在气体传感器中的研究进展 [J]. 包装工程, 2023, 44(5): 41-50.
- XIONG Zeyu, ZHANG Qiang, WEI Shiwen, et al. Research progress of conductive polymers in gas sensor[J]. *Packaging Engineering*, 2023, 44(5): 41-50(in Chinese).
- [11] SU Y, XUE H, FU Y, et al. Monolithic fabrication of metal-free on-paper self-charging power systems[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(24): 2313506.
- [12] YAN B, LIU S, YUAN Y, et al. Polymer-regulating MXene@dopamine electroactive gel-inks for textile-based multi-protective wearables[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(36): 2401097.
- [13] LI J, CAO J, LU B, et al. 3D-printed PEDOT:PSS for soft robotics[J]. *Nature Reviews Materials*, 2023, 8(9): 604-622.
- [14] WANG P, SUN G, YU W, et al. Wearable, ultrathin and breathable tactile sensors with an integrated all-nanofiber network structure for highly sensitive and reliable motion monitoring[J]. *Nano Energy*, 2022, 104: 107883.
- [15] LI Z, RUIZ V, MISHUKOVA V, et al. Inkjet printed disposable high-rate on-paper microsupercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(1): 2108773.
- [16] LEE W, LEE S, KIM H, et al. Organic thermoelectric devices with PEDOT:PSS/ZnO hybrid composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 128935.
- [17] ZHANG J, YE C, WEI G, et al. Polaron interfacial entropy as a route to high thermoelectric performance in DAE-doped PEDOT:PSS films[J]. *National Science Review*, 2024, 11(3): nwae009.
- [18] YANG Y, XU B, HOU J. Mixed-addenda dawson-type polyoxometalates as high-performance anode interlayer materials for efficient organic optoelectronic devices[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(14): 2204228.
- [19] WANG J, YU Z, ASTRIDGE D D, et al. Carbazole-based hole transport polymer for methylammonium-free tin-lead perovskite solar cells with enhanced efficiency and stability[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(10): 3353-3361.
- [20] QU S, MING C, QIU P, et al. High-performance n-type Ta_3SiTe_4 /polyvinylidene fluoride (PVDF)/graphdiyne organic-inorganic flexible thermoelectric composites[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(12): 6586-6594.
- [21] 田国强. 高弹性和电阻稳定的 PEDOT:PSS 导电纤维的制备与性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- TIAN Guoqiang. Preparation and properties of the highly elastic and resistance stable PEDOT:PSS fibers[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018(in Chinese).
- [22] ZHANG S, MENG C, WU Y, et al. Efficient production of copolymerized PA6-based polymer fibers: Oligomer control and direct melt spinning[J]. *Polymer*, 2024, 296: 126762.
- [23] AL-QAHTANI S D, AL-SENANI G M. Preparation of photo-responsive lanthanide aluminate-immobilized nanofibers from recycled bioplastic via solution blowing spinning for optical authentication labeling[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2024, 451: 115525.
- [24] XU C, YUE C, YAO Y, et al. 3D cotton-like phase change fibers via electrospinning for thermal management of textile[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 84: 110991.
- [25] YANG K, WU Y, WANG W, et al. Stretchable, flexible fabric heater based on carbon nanotubes and water polyurethane nanocomposites by wet spinning process[J]. *Nanotechnology*, 2024, 35(12): 125706.
- [26] XIA Z, DAI H, CHANG J, et al. Rheology engineering for dry-spinning robust N-doped MXene sediment fibers toward efficient charge storage[J]. *Small*, 2023, 19(48): 2304687.
- [27] GARRUDO F F, FILIPPONE G, RESINA L, et al. Production of blended poly(acrylonitrile):poly(ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) electrospun fibers for neural applications[J]. *Polymers*, 2023, 15(13): 2760.
- [28] ZHOU Q, TENG W, JIN Y, et al. Highly-conductive PEDOT:PSS hydrogel framework based hybrid fiber with high volumetric capacitance and excellent rate capability[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 334: 135530.
- [29] LIU L, CHEN J, LIANG L, et al. A PEDOT:PSS thermoelectric fiber generator[J]. *Nano Energy*, 2022, 102: 107678.
- [30] 李昕, 许英涛, 郑一平, 等. 原位聚合制备 PEDOT-PSS/PVA 电磁波吸收功能复合导电织物 [J]. 高分子学报, 2017(4): 661-668.
- LI Xin, XU Yingtao, ZHENG Yiping, et al. Preparation of PEDOT-PSS/PVA electromagnetic wave-absorbing composite conductive fabrics by insitu polymerization[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(4): 661-668(in Chinese).
- [31] GAO Q, WANG M, KANG X, et al. Continuous wet-spin-

- ning of flexible and water-stable conductive PEDOT: PSS/PVA composite fibers for wearable sensors[J]. *Composites Communications*, 2020, 17: 134-140.
- [32] WANG M, GAO Q, GAO J, et al. Core-shell PEDOT:PSS/SA composite fibers fabricated via a single-nozzle technique enable wearable sensor applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(13): 4564-4571.
- [33] WANG S, GUO X, LIAO S, et al. Aramid nanofiber-reinforced MXene/PEDOT:PSS hybrid fibers for high-performance fiber-shaped supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 466: 143062.
- [34] WEN N, GUAN X, ZUO X, et al. Investigations of morphology and carrier transport characteristics in high-performance PEDOT:PSS/tellurium binary composite fibers produced via continuous wet-spinning[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(27): 2315677.
- [35] XU C, YANG S, LI P, et al. Wet-spun PEDOT:PSS/CNT composite fibers for wearable thermoelectric energy harvesting[J]. *Composites Communications*, 2022, 32: 101179.
- [36] 康鑫媛, 高强, 王明序, 等. 乙二醇添加量对 PEDOT: PSS/PVA 复合纤维形貌和性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2020, 38(5): 806-810.
- KANG Xinyuan, GAO Qiang, WANG Mingxu, et al. Effect of ethyleneglycol on morphology and properties of PEDOT: PSS/PVA composite fibers[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2020, 38(5): 806-810(in Chinese).
- [37] WU T, SHI X L, LIU W D, et al. High thermoelectric performance and flexibility in rationally treated PEDOT:PSS fiber bundles[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2024, 6(4): 607-608.
- [38] CAI S, HUANG T, CHEN H, et al. Wet-spinning of ternary synergistic coaxial fibers for high performance yarn supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(43): 22489-22494.
- [39] DOGANAY D, DEMIRCIÖGLÜ O, CUGUNLULAR M, et al. Wet spun core-shell fibers for wearable triboelectric nanogenerators[J]. *Nano Energy*, 2023, 116: 108823.
- [40] WANG P, WANG M, ZHU J, et al. Surface engineering via self-assembly on PEDOT:PSS fibers: Biomimetic fluff-like morphology and sensing application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131551.
- [41] GAO Q, WANG P, WANG M, et al. Metal salt modified PEDOT:PSS fibers with enhanced elongation and electroconductivity for wearable e-textiles[J]. *Composites Communications*, 2021, 25: 100700.
- [42] ZHANG J, SEYEDIN S, QIN S, et al. Fast and scalable wet-spinning of highly conductive PEDOT:PSS fibers enables versatile applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(11): 6401-6410.
- [43] GAO Q, ZHANG Y, WANG P, et al. Robust and knittable wet-spun PEDOT:PSS fibers via water[J]. *Composites Communications*, 2023, 40: 101623.
- [44] WANG P, ZENG H, ZHU J, et al. Micro-supercapacitors based on ultra-fine PEDOT:PSS fibers prepared via wet-spinning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 484: 149676.
- [45] WEN N, FAN Z, YANG S, et al. Highly conductive, ultra-flexible and continuously processable PEDOT:PSS fibers with high thermoelectric properties for wearable energy harvesting[J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105361.
- [46] XIAO Q, ZHANG X, TAN P, et al. Thermoelectric energy conversion using poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) fibers based on low-temperature in situ polymerization and the freeze-thaw method[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(3): 1772-1780.
- [47] PAN Y, SONG Y, JIANG Q, et al. Solvent treatment of wet-spinning PEDOT:PSS fiber towards wearable thermoelectric energy harvesting[J]. *Synthetic Metals*, 2022, 283: 116969.
- [48] SARABIA-RIQUELME R, SHAHI M, BRILL J W, et al. Effect of drawing on the electrical, thermoelectrical, and mechanical properties of wet-spun PEDOT:PSS fibers[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(8): 2157-2167.
- [49] WANG Y, GAO C, ZHAO C, et al. Engineering PEDOT: PSS/PEG fibers with a textured surface toward comprehensive personal thermal management[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(13): 17175-17187.
- [50] WANG Y, ZHU J, SHEN M, et al. Three-layer core-shell Ag/AgCl/PEDOT:PSS composite fibers via a one-step single-nozzle technique enabled skin-inspired tactile sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136270.
- [51] ZHANG Y F, ZHOU J, ZHANG Y, et al. Elastic fibers/fabrics for wearables and bioelectronics[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(35): 2203808.
- [52] REID D O, SMITH R E, GARCIA-TORRES J, et al. Solvent treatment of wet-spun PEDOT:PSS fibers for fiber-based wearable pH sensing[J]. *Sensors*, 2019, 19(19): 4213.
- [53] NURAMDHANI I, JOSE M, SAMYN P, et al. Charge-discharge characteristics of textile energy storage devices having different PEDOT:PSS ratios and conductive yarns configuration[J]. *Polymers*, 2019, 11(2): 345.
- [54] CHEN J, ZHU J, WEI Z, et al. Highly stretchable and elastic PEDOT:PSS helix fibers enabled wearable sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(39): 13358-13369.
- [55] CHEN H, XU H, LUO M, et al. Highly conductive, ultra-strong, and flexible wet-spun PEDOT:PSS/ionic liquid fibers for wearable electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(16): 20346-20357.
- [56] HUANG H, ZHANG Y, ZHAO Y, et al. Sewable high-performance poly(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)/layered double hydroxide core-shell fiber electrodes for flexible supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 570: 233055.