聚合物基导电复合薄膜的制备及其光电响应性能研究

李晓丽[1]，苑东明[2]，王署光[1]

（1.河南林业职业学院智能制造与装备学院，河南 洛阳 471002；
2.周口理工职业学院智能制造学院，河南 周口 466000）

摘　要：以聚偏氟乙烯（PVDF）为基体，以聚3，4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸（PEDOT∶PSS）为导电组分，以氧化锌（ZnO）纳米粒子为光活性填料，采用溶液浇铸法制备PVDF/PEDOT∶PSS/ZnO导电复合薄膜，系统研究PEDOT∶PSS和ZnO含量对复合薄膜晶相结构、热学性能、力学性能、导电性能及光电响应性能的影响。结果表明：PEDOT∶PSS的引入促进了PVDF由α相向β相的转变。薄膜体积电导率随PEDOT∶PSS含量的增加而大幅提升，当PEDOT∶PSS质量分数为15%时，体积电导率达到8.5×10^{-4} S/cm。进一步掺入ZnO纳米粒子后，复合薄膜在365 nm紫外线下呈现明显光电响应。当ZnO质量分数为3%时，光响应度达到97.2 mA/W，探测率为3.02×10^{10} cm·$Hz^{1/2}$/W，光响应上升时间和恢复时间分别为1.4 s和2.2 s。该复合薄膜兼具良好的力学柔韧性与光电功能性，在柔性光电探测领域具有应用潜力。

关键词：聚偏氟乙烯；导电复合薄膜；聚3，4-乙烯二氧噻吩；氧化锌纳米粒子；光电响应

中图分类号：TB383.2　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1005-3360（2026）08-0028-08

DOI：10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.08.006

Study on Preparation and Photoelectric Response Properties of Polymer-based Conductive Composite Films

LI Xiaoli[1], YUAN Dongming[2], WANG Shuguang[1]

(1. College of Intelligent Manufacturing and Equipment, Henan Vocational University of Forestry, Luoyang 471002, China;
2.School of Intelligent Manufacturing, Zhoukou Polytechnic Vocational College, Zhoukou 466000, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) was used as the matrix, poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) (PEDOT：PSS) was used as the conductive component, and zinc oxide (ZnO) nanoparticles were used as the photoactive filler. A series of PVDF/PEDOT：PSS/ZnO conductive composite films were prepared via solution casting. The effect of PEDOT：PSS and ZnO content on crystalline phase structure, thermal properties, mechanical properties, electrical conductivity, and photoresponse performance of the composite films were systematically investigated. The results showed that the incorporation of PEDOT：PSS promoted the transformation of PVDF from α-phase to β-phase. The volume electrical conductivity increased substantially with increasing PEDOT：PSS content, reaching 8.5×10^{-4} S/cm at a PEDOT：PSS mass fraction of 15%. Upon further incorporation of ZnO nanoparticles, the composite films exhibited a pronounced photoresponse under 365 nm ultraviolet irradiation. At a ZnO mass fraction of 3%, the photoresponsivity reached 97.2 mA/W, the specific detectivity was 3.02×10^{10} cm·$Hz^{1/2}$/W, and the rise and recovery times were 1.4 s and 2.2 s, respectively. The composite films demonstrated good mechanical flexibility combined with photoelectric functionality, indicating their potential for application in flexible photodetection.

Keywords: PVDF; Conductive composite film; PEDOT; ZnO nanoparticles; Photoelectric response

随着柔性可穿戴电子技术的快速发展，具有优异电学及光电性能的聚合物基复合薄膜逐渐成为材料科学领域的研究热点[1-2]。柔性光电探测器因其质轻、可弯折、易于大面积制备等突出优势，在健康监测、环境传感、光通信

收稿日期Submitted date 2026-01-16；修回日期Revised date 2026-02-12；录用日期Accepted date 2026-03-22
基金项目：河南省科技攻关计划项目（232102210037）
联系人，114189465@qq.com
引用本文：李晓丽，苑东明，王署光．聚合物基导电复合薄膜的制备及其光电响应性能研究[J]．塑料科技，2026，54(8)：28-35.
Citation：LI X L, YUAN D M, WANG S G. Study on preparation and photoelectric response properties of polymer-based conductive composite films[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(8): 28-35.

及可穿戴设备等领域展现出广阔的应用前景[3-4]。相较于无机半导体器件，聚合物基柔性光电器件的制备工艺更为简便，成本更低，且与卷对卷加工技术相容性好，因而受到广泛关注[2,5]。

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种半结晶性含氟聚合物，具有优异的化学稳定性、耐热性、介电性及力学柔韧性，是柔性功能薄膜的理想基体材料[6-7]。PVDF存在α、β和γ等多种晶相，其中β相具有最强的自发极化效应，是实现压电、铁电及热释电等功能的关键相结构[8]。通过引入适当的导电或极性填料，可有效促进α相向β相的转变，进而提升薄膜的电学及机电响应性能[9-10]。然而，PVDF薄膜本身为绝缘体，其电导率低于10^{-13} S/cm，严重制约其在光电器件中的直接应用[11]。

导电高分子聚3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸(PEDOT∶PSS)薄膜因其优良的透光性、水溶液可加工性及生物相容性，成为有机电子领域应用最广泛的导电材料之一[12-13]。PEDOT∶PSS薄膜的电导率在适当处理后可达数百至数千S/cm，与聚合物基体具有良好的相容性[14]。将PEDOT∶PSS与PVDF复合可在不显著牺牲力学柔韧性的前提下大幅提升复合薄膜的电导率，从而为制备柔性电极及功能薄膜奠定基础[15-16]。

氧化锌(ZnO)是一种宽禁带(~3.37 eV) n型半导体，具有较高的激子结合能(60 meV)、丰富的缺陷态及优良的光电转换特性，是构建紫外光电探测器的重要材料[17-19]。ZnO在近紫外波段(320~380 nm)具有强烈的本征吸收，光激发产生的电子-空穴对可显著改变材料的导电性，形成明显的光电导效应[20]。在聚合物基体中引入ZnO纳米粒子不仅可以提供光生载流子，其极性表面的羟基还能与PVDF的C—F偶极产生静电相互作用，进一步诱导PVDF β相的生成[21-22]。

目前，将ZnO与导电聚合物复合制备光电薄膜的研究较多，但多数工作聚焦于有机太阳能电池或有机场效应晶体管领域[23-24]，系统研究PVDF/PEDOT∶PSS/ZnO三元复合薄膜制备工艺及其综合光电响应性能的报道尚不多见[25-26]。此外，溶液浇铸法制备的复合薄膜中PEDOT∶PSS与ZnO之间的协同效应，尤其是二者对PVDF晶相调控及光电导机制的共同作用仍有待深入探究[27-28]。纳米填料的分散状态、相界面特性以及导电网络的形成对复合薄膜光电响应的影响规律，也是值得关注的科学问题[29]。

因此，本研究以PVDF为基体，PEDOT∶PSS为导电组分，ZnO纳米粒子为光活性填料，采用溶液浇铸法制备一系列PVDF/PEDOT∶PSS/ZnO导电复合薄膜，系统表征复合薄膜的结构与性能，探究PEDOT∶PSS和ZnO含量对薄膜结构演变、热力学性能、导电性能及光电响应性能的影响规律，以期为高性能柔性光电功能材料的开发提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVDF，HSV900级，重均分子量(M_w)为180 000 g/mol，美国Arkema公司；PEDOT∶PSS，水溶液，固含量1.3% (质量分数)，Clevios PH1000，德国Heraeus公司；ZnO纳米粉末，平均粒径约30 nm，质量分数≥99.9%，上海麦克林生化科技股份有限公司；N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙二醇(EG)、异丙醇(IPA)，分析纯，上海阿达玛斯试剂有限公司；去离子水，电阻率≥18.2 MΩ·cm，自制。

1.2 仪器与设备

X射线衍射仪(XRD)，SmartLab SE，日本理学株式会社；傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，TENSOR 27，德国布鲁克公司；紫外-可见分光光度计(UV-Vis)，Lambda 950，美国珀金埃尔默公司；综合热分析仪(TG/DSC)，TGA/DSC 3+，瑞士梅特勒-托利多公司；电子万能材料试验机，Z010，德国兹威克公司；数字源表，2636B，美国吉时利仪器公司；紫外LED光源(中心波长365 nm，光功率连续可调)，PLS-LED100B，北京精仪科教仪器公司；光功率计，PM100D，德国索雷博公司；超声细胞破碎仪，JY92-IIDN，宁波新芝生物科技股份有限公司；精密分析电子天平，ME204E，瑞士梅特勒-托利多公司；真空干燥箱，DZF-6050，上海精宏实验设备有限公司；匀胶机，KW-4A，中国科学院微电子研究所。

1.3 样品制备

1.3.1 PVDF/PEDOT∶PSS复合薄膜的制备

将PVDF粉末溶解于DMF中，于60 ℃下磁力搅拌4 h，配制成质量分数为8%的均一PVDF/DMF溶液。将适量EG (占PEDOT∶PSS固含量的5%，体积分数)加入至PEDOT∶PSS水溶液，超声分散30 min。按照PVDF与PEDOT∶PSS固含量质量比(分别为100∶5、100∶10、100∶15、100∶20)，将PEDOT∶PSS/EG混合液逐滴加入PVDF/DMF溶液中，于室温下磁力搅拌12 h，得到均匀的PVDF/PEDOT∶PSS铸膜液。将铸膜液倒入清洁的玻璃培养皿中，置于60 ℃鼓风烘箱中，挥发12 h，再经120 ℃真空干燥4 h，完全去除残余溶剂。冷却后从培养皿上剥离，得到厚度约为45~55 μm的自支撑复合薄膜。按上述PEDOT∶PSS质量分数(相对于PVDF)将样品分别命名为PP5、PP10、PP15和PP20。纯PVDF薄膜按同法制备，命名为P0。

1.3.2 PVDF/PEDOT∶PSS/ZnO复合薄膜的制备

以PP15组分配比为基础，取适量ZnO纳米粉末，加入IPA中，超声处理30 min (功率400 W，间歇式，每工作3 s间隔2 s)，得到稳定分散的ZnO/IPA悬浮液。按ZnO质量分数(相对于PVDF)分别为1%、3%和5%，将ZnO/IPA悬浮液逐渐滴入已配制好的PP15铸膜液中，继续超声处理30 min后磁力搅拌6 h，使ZnO均匀分散于铸膜液中。后续成膜工艺与1.3.1节相同，所得薄膜分别命名为PP15/

Z1、PP15/Z3和PP15/Z5。表1为复合薄膜的组成及厚度。

表1 复合薄膜的组成及厚度

Tab.1 Composition and thickness of composite films

样品编号	$w_{PEDOT:PSS}$/%	w_{ZnO}/%	薄膜厚度/μm
P0	0	0	51.2±2.1
PP5	5	0	48.6±1.8
PP10	10	0	49.3±2.4
PP15	15	0	50.5±2.2
PP20	20	0	52.1±3.0
PP15/Z1	15	1	50.8±1.9
PP15/Z3	15	3	51.4±2.3
PP15/Z5	15	5	52.6±2.7

1.4 性能测试与表征

XRD测试：采用Cu Kα辐射源(λ=0.154 06 nm)，管电压40 kV，管电流40 mA，扫描范围10°~80°，扫描速度5 (°)/min，步长0.02°。将薄膜样品裁成15 mm×15 mm的正方形片，直接粘贴于载玻片上进行测试。利用Scherrer公式计算ZnO晶粒平均尺寸(D)。

$$D=0.9\lambda/(\beta\cdot\cos\theta) \tag{1}$$

式(1)中：D为晶粒平均尺寸，nm；0.9为Scherrer常数(球形晶粒取0.9)；λ为X射线波长(Cu Kα辐射)，取0.154 06 nm；β为衍射峰的半高宽，rad；θ为布拉格衍射角，(°)。

FTIR测试：采用衰减全反射(ATR)模式，测试范围400~4 000 cm^{-1}，分辨率4 cm^{-1}，扫描次数32次，样品直接压于ATR晶体上进行测试。利用840 cm^{-1} (β相特征峰)和764 cm^{-1} (α相特征峰)处的吸光度，计算薄膜中β相质量分数(F_β)。

$$F_\beta=\frac{A_\beta}{1.26A_\alpha+A_\beta} \tag{2}$$

式(2)中：F_β为PVDF薄膜中β相的质量分数；A_β为840 cm^{-1}处的吸光度(β相特征峰)；A_α为764 cm^{-1}处的吸光度(α相特征峰)；1.26为α相与β相摩尔吸收系数之比(K_β/K_α)。

UV-Vis测试：将薄膜裁剪后直接置于积分球附件夹具中，测试波长范围200~900 nm，扫描速度240 nm/min，以空白玻璃片为参比。

TG测试：以10 ℃/min的升温速率在N_2气氛下从室温升至600 ℃，N_2流量50 mL/min。取薄膜样品约8~10 mg置于铝坩埚中进行测试，记录TG曲线及微分热重(DTG)曲线。

DSC测试：在N_2气氛下(流量50 mL/min)，以10 ℃/min的速率从-80 ℃升温至200 ℃。保温5 min后，以10 ℃/min的速率降温至-80 ℃，再以相同升温速率升至200 ℃，记录第二次升温曲线，样品质量约5~8 mg。PVDF结晶度(X_c)计算公式为：

$$X_c=\frac{\Delta H_m}{(\Delta H_m^0\times w_{PVDF})}\times 100\% \tag{3}$$

式(3)中：X_c为PVDF组分的结晶度，%；ΔH_m为样品实测熔融焓，J/g；ΔH_m^0为100%结晶PVDF的理论熔融焓，取103.8 J/g；w_{PVDF}为样品中PVDF的质量分数，%。

力学性能测试：按照GB/T 1040.2—2022进行薄膜拉伸测试，哑铃形试样(标距50 mm，宽10 mm)，拉伸速度100 mm/min，每组样品测试5个平行样品，取平均值与标准偏差。

电导率测试：将薄膜裁成20 mm×5 mm的长条状，采用四探针法，探针间距为5 mm。由数字源表施加直流电流并测定相应电压，计算薄膜方块电阻，结合薄膜厚度换算为体积电导率。每个样品测量5个不同位置，取平均值。

光电响应测试：以导电银浆在薄膜表面(25 mm×10 mm)两端制备银电极(电极间距20 mm)，固化后在数字源表施加2 V恒定偏压条件下测试暗电流及光电流。以365 nm紫外LED为激发光源，光功率密度固定为1 mW/cm^2 (由光功率计校准)，开关周期为10 s开灯、10 s关灯，共测试5个完整周期，记录电流-时间曲线，见式(4)。上升时间(τ_{rise})和恢复时间(τ_{fall})分别定义为光电流从10%升至90%及从90%降至10%所需的时间，见式(5)。

$$R=\frac{I_{光}-I_{暗}}{P_\lambda\times A} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} I(\tau_{rise}):0.1I_{max}&\rightarrow 0.9I_{max}\\ I(\tau_{fall}):0.9I_{max}&\rightarrow 0.1I_{max}\end{aligned} \tag{5}$$

式(4)~式(5)中：R为光响应度，A/W或mA/W；$I_{光}$为光照时的光电流，A或μA；$I_{暗}$为无光照时的暗电流，A或μA；P_λ为入射光功率密度，取1 mW/cm^2；A为器件有效受光面积，取0.25 cm^2；τ_{rise}为上升时间，s；τ_{fall}为恢复时间，s；I_{max}为稳定光照下光电流最大值，A或μA。

$$D^*=R\times A^{1/2}/(2qI_{暗})^{1/2} \tag{6}$$

式(6)中：q为元电荷量，取1.6×10^{-19} C；D^*为比探测率，cm·$Hz^{1/2}$/W。

2 结果与讨论

2.1 复合薄膜的XRD分析

图1为复合薄膜的XRD谱图。从图1可以看出，PVDF (P0)薄膜在2θ为17.7°、18.4°和26.6°处出现明显衍射峰，分别对应α相的(100)、(020)和(021)晶面特征衍射。同时，在2θ为20.0°处存在α/β混合相的衍射宽峰，表明溶液浇铸所得P0膜中α相为主导晶相。随着PEDOT:PSS含量的增加，α相特征衍射峰强度逐渐降低，而2θ为20.0°附近的宽峰向高角度方向略微偏移，并逐渐与β相的(110)/(200)晶面特征衍射峰(理论位置20.3°)重叠。这表明PEDOT:PSS的引入对PVDF的α相有明显抑制作用，同时促进了β相的生成。这一现象与PEDOT:PSS中PSS链段的磺酸根阴离子(—SO_3^-)与PVDF偶极的静电诱导效应

密切相关。极性磺酸根基团对PVDF链段极化排列的诱导作用降低了β相成核势垒,促使成膜过程中形成更多的全反式(TTT)构象,即β相有序结构。在PP15/Z3样品中,除上述PVDF晶相特征外,还在2θ为31.8°、34.4°、36.3°、47.6°、56.6°和62.9°处出现明显衍射峰,与ZnO六方纤锌矿结构的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)和(103)晶面标准衍射峰完全吻合,证实ZnO以纯纤锌矿相存在于复合薄膜中。利用ZnO的(101)晶面衍射峰(2θ为36.3°,β=0.36°),由谢乐公式计算得到ZnO的D约为24.1 nm,与原料规格基本相符。值得注意的是,PP15/Z3中PVDF的衍射峰整体进一步向β相方向演变,说明ZnO纳米粒子极性表面的羟基(—OH)与PVDF偶极之间的氢键及静电相互作用进一步协助诱导了PVDF的β相转变。

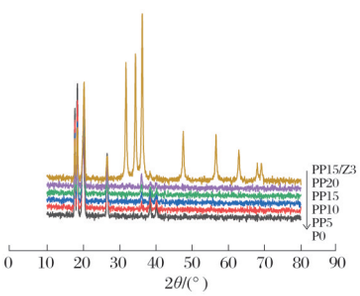


图1 复合薄膜的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of composite films

2.2 复合薄膜的FTIR分析

图2为复合薄膜的FTIR谱图。其中,局部放大区域为840 cm^{-1}和764 cm^{-1}处特征峰的对比,以直观呈现β相含量变化趋势。从图2可以看出,P0在764 cm^{-1}处出现PVDF α相的CF_2弯曲振动特征峰;796 cm^{-1}和976 cm^{-1}处分别为α相的CH_2面内摇摆振动峰和CH_2扭曲振动峰;840 cm^{-1}处为PVDF β相CH_2面内摇摆与CF_2反对称伸缩振动的耦合峰;1 172 cm^{-1}和1 400 cm^{-1}处分别归属于C—F伸缩振动与CH_2面外摇摆振动。引入PEDOT:PSS后(PP15),谱图中新增了1 510 cm^{-1}处的噻吩环C=C对称伸缩振动峰、1 340 cm^{-1}处的C—C键间伸缩振动峰以及1 201 cm^{-1}和1 089 cm^{-1}处的乙二氧基(C—O—C)反对称及对称伸缩振动峰;1 180 cm^{-1}和1 035 cm^{-1}处则分别对应PSS组分的磺酸根S=O反对称与对称伸缩振动。这些吸收峰的出现证实PEDOT:PSS已成功引入PVDF基体。与P0相比,PP15的764 cm^{-1}处吸收峰(α相)强度明显减弱,而840 cm^{-1}处(β相)吸收峰强度相对增大。定量计算得PP15的F_β由P0的35.2%提升至58.6%,与XRD结果高度吻合。在PP15/Z3的谱图中,460 cm^{-1}附近出现宽而强的Zn—O伸缩振动特征吸收峰,同时3 400 cm^{-1}附近O—H伸缩振动峰强度略有增加,反映ZnO表面存在丰富的羟基官能团。对比不同ZnO含量的样品,PP15/Z3在840 cm^{-1}处(β相)的相对吸光度最高,计算可得F_β达到64.3%。这说明ZnO纳米粒子的加入进一步促进了PVDF β相的生成,与XRD分析一致。

随着ZnO质量分数从1%增至5%,Zn—O吸收峰强度递增,而PVDF各晶相峰的相对强度变化趋势表明,F_β先升后趋于稳定,这与ZnO粒子在基体中的分散状态及有效诱导接触面积有关。此外,PEDOT:PSS的C=C特征峰在ZnO引入后出现约3~5 cm^{-1}的红移,推测是ZnO表面羟基与PEDOT噻吩环之间形成了弱配位作用或氢键,使PEDOT共轭链段的电子云密度稍有变化,该相互作用有利于提升PEDOT:PSS与ZnO的界面相容性。

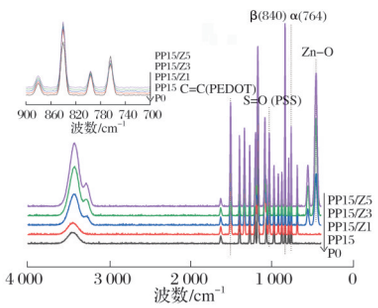


图2 复合薄膜的FTIR谱图

Fig.2 FTIR spectra of composite films

2.3 紫外-可见吸收光谱分析

图3为复合薄膜及ZnO的UV-Vis吸收光谱。从图3可以看出,P0薄膜在300 nm以上可见光区透过率高,在250 nm以下才出现明显吸收,反映了PVDF本身在可见光区无明显吸收,具有良好的光学透明性。PP15薄膜则在400~900 nm范围内引入了宽而平缓的吸收带,该吸收特征源于PEDOT:PSS中共轭主链(PEDOT)的极化子及双极化子跃迁,典型吸收带中心位于800 nm,与PEDOT:PSS本征光谱特征一致。ZnO在波长低于380 nm处呈现陡峭的吸收边,对应ZnO带隙的本征吸收,而在可见光范围内几乎无吸收,表明其具有良好的可见光透明性。对于PP15/Z3复合薄膜,UV-Vis谱图同时呈现PEDOT:PSS在可见区的宽带吸收及ZnO在近紫外区(<380 nm)的强烈本征吸收,说明两种组分的光吸收特性均被保留于复合体系中。ZnO吸收边的存在使复合薄膜在365 nm紫外线照射下能有效激发电子跃迁,产生光生载流子,是后续光电响应功能的光学基础。随着ZnO含量的增加,365 nm附近的吸光度显著增强,表明光子捕获能力随ZnO含量的增大而增强,但过量ZnO (PP15/Z5)会导致薄膜对可见光的散射增加,透明性有所下降。

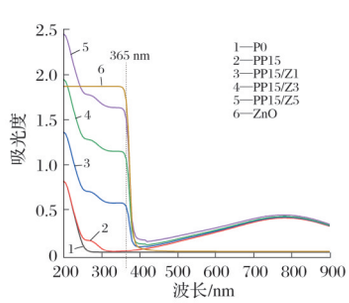


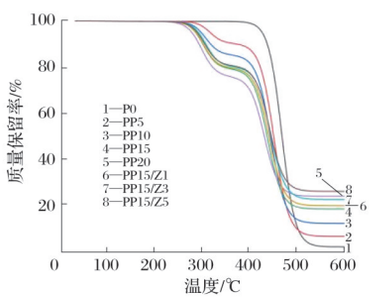
图3 复合薄膜及ZnO的UV-Vis吸收光谱

Fig.3 UV-Vis absorption spectra of composite films and ZnO

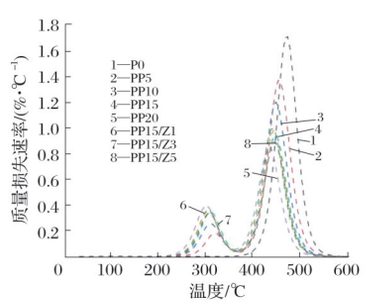
2.4 复合薄膜的热学性能分析

图4为复合薄膜的TG和DTG曲线，图5为复合薄膜的DSC二次升温曲线，表2为复合薄膜的热学性能参数。从图4a可以看出，P0薄膜的起始分解温度($t_{5\%}$)高达415 ℃，表明PVDF具有优异的热稳定性。引入PEDOT:PSS后，复合薄膜的$t_{5\%}$随着PEDOT:PSS含量的增加而逐渐降低，PP20的$t_{5\%}$降至276 ℃。这主要是因为PEDOT:PSS在较低温度(约200~350 ℃)即开始发生主链及磺酸根基团的热分解，导致复合薄膜整体$t_{5\%}$提前。从图4b可以看出，各薄膜均表现出双失重台阶特征，低温峰(270~350 ℃)对应PEDOT:PSS的热分解，高温峰(440~480 ℃)对应PVDF主链的脱氟氢反应及降解。随着PEDOT:PSS含量的增加，低温DTG峰面积增大，高温峰面积相对减小，两峰的相对强度比与样品组成定量吻合。掺入ZnO纳米粒子后，PP15/Z3的$t_{5\%}$和最大降解速率温度(t_{max})较PP15分别提高9 ℃和6 ℃。这归因于ZnO无机粒子在有机基体中的“热障效应”，ZnO纳米粒子吸附于PVDF及PEDOT:PSS链段周围，可阻碍热量向有机相传导，延缓挥发性热解小分子的逸出，从而在一定程度上提升复合薄膜的热稳定性。600 ℃残炭率随ZnO含量增加而单调递增(由PP15的18.6%增至PP15/Z5的26.3%)，与ZnO不参与有机热解且以无机氧化物形式残留相符。

从图5可以看出，P0薄膜在-38.5 ℃出现明显的玻璃化转变台阶，在136 ℃和172 ℃分别出现冷结晶放热峰与熔融吸热峰，与PVDF的典型热转变相符。引入PEDOT:PSS后，玻璃化转变温度(t_g)变化不显著，而冷结晶温度(t_c)随着PEDOT:PSS含量的增加逐渐降低，PP20较P0降低约12 ℃。这说明PEDOT:PSS作为异相成核剂，降低了PVDF的结晶活化能，有助于PVDF在较低温度下完成结晶，与XRD、FTIR分析中β相增多的结论相互印证。熔融温度(t_m)随PEDOT:PSS含量的增加仅略有下降(最大下降约5 ℃)，说明PVDF晶体的完整性受影响程度有限。PVDF的X_c从P0的41.2%逐渐降低至PP20的26.6%，反映了PEDOT:PSS对PVDF结晶过程的稀释及物理阻碍效应。加入ZnO后，t_c进一步小幅降低，且X_c在PP15/Z3时达到31.9%，高于PP15的29.7%。推测ZnO的异相成核效应在一定程度上补偿了PEDOT:PSS对PVDF结晶的抑制作用，促使部分PVDF分子链在ZnO表面发生重排并有序堆叠，从而诱导了具有电活性β相的形成，在客观上提升了薄膜整体的X_c，与FTIR中PP15/Z3的F_β最高的结果一致。



(a) TG曲线



(b) DTG曲线

图4 复合薄膜的TG和DTG曲线

Fig.4 TG and DTG curves of composite films

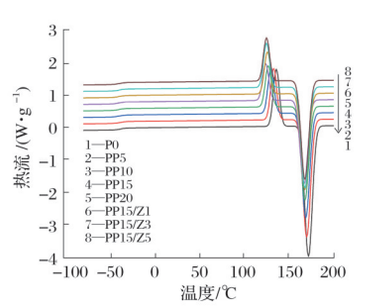


图5 复合薄膜的DSC二次升温曲线

Fig.5 DSC second heating curves of composite films

表2 复合薄膜的热学性能参数

Tab.2 Thermal property parameters of composite films

样品	t_g/℃	t_c/℃	t_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%	$t_{5\%}$/℃	t_{max}/℃	残炭率(600 ℃)/%
P0	-38.5	136	172	42.8	41.2	415	468	2.3
PP5	-39.2	133	170	38.6	37.2	308	452	6.8
PP10	-39.8	130	169	34.4	33.1	295	445	12.4
PP15	-40.3	127	168	30.8	29.7	284	438	18.6
PP20	-40.9	124	167	27.6	26.6	276	431	24.2
PP15/Z1	-40.1	126	168	31.5	30.3	288	441	20.1
PP15/Z3	-39.8	125	168	33.2	31.9	293	444	22.8
PP15/Z5	-40.0	125	168	32.5	31.3	290	442	26.3

2.5 复合薄膜的力学性能分析

表3为复合薄膜的力学性能。从表3可以看出，P0薄膜表现出较高的拉伸强度(44.8 MPa)和断裂伸长率(30.6%)，体现了PVDF良好的力学韧性。随PEDOT∶PSS含量的增加，薄膜的拉伸强度和弹性模量呈现单调下降趋势，PP20的拉伸强度(35.2 MPa)和弹性模量(1 228 MPa)较P0分别下降21.4%和21.7%。这主要归因于两方面：其一，PEDOT∶PSS作为分散相嵌入PVDF晶区间，对PVDF晶体的连续性产生物理扰动，降低了薄膜的X_c，从而导致弹性模量和拉伸强度下降；其二，PSS分子链段中含有大量亲水性磺酸根基团，在潮湿空气中对PVDF基体起到一定的增塑作用，使断裂伸长率也随之下降(PP20为20.8%)，但下降幅度小于拉伸强度。这表明PEDOT∶PSS对PVDF断裂韧性的削弱效果有限，薄膜整体仍保持较好的柔韧性。加入ZnO纳米粒子后，力学性能有所改善，PP15/Z3的拉伸强度回升至41.4 MPa，弹性模量增至1 404 MPa，断裂伸长率保持在22.8%，均优于PP15。这一改善源于ZnO纳米粒子对PVDF基体的增强效应。ZnO表面的羟基可与PVDF链段及PEDOT∶PSS的磺酸根形成氢键，提升界面结合强度。同时，纳米粒子的弥散分布能够有效传递应力，抑制裂纹扩展。然而，当ZnO质量分数提升至5%时，拉伸强度略有下降(40.2 MPa)。可能是因为过量ZnO纳米粒子在基体中出现轻微团聚，引入应力集中点，导致强度增益减弱。总体而言，所有复合薄膜均保持大于20%的断裂伸长率，展现出满足柔性器件弯折要求的力学柔韧性。

表3 复合薄膜的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of composite films

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa
P0	44.8±1.5	30.6±2.3	1 568±51
PP5	42.3±1.8	27.9±2.7	1 487±63
PP10	39.7±2.1	25.4±3.1	1 398±57
PP15	37.8±1.9	23.6±2.8	1 312±72
PP20	35.2±2.4	20.8±3.5	1 228±68
PP15/Z1	39.1±1.7	23.2±2.6	1 358±55
PP15/Z3	41.4±1.6	22.8±2.4	1 404±49
PP15/Z5	40.2±2.0	22.1±3.0	1 381±64

2.6 复合薄膜的电学性能分析

图6为复合薄膜的体积电导率。从图6可以看出，P0薄膜的体积电导率极低(<10^{-13} S/cm)，属于典型的绝缘高分子。随着PEDOT∶PSS含量的增加，薄膜体积电导率显著提升，呈现出典型的渗滤行为特征。PP5的体积电导率(1.8×10^{-6} S/cm)较P0约提升7个数量级；PP10进一步提升至7.4×10^{-5} S/cm；而PP15和PP20的体积电导率分别达到8.5×10^{-4} S/cm和2.1×10^{-3} S/cm；PP15~PP20之间体积电导率的提升幅度趋于平缓，暗示在PP10~PP15范围内已完成导电逾渗网络的初步贯通，此后的体积电导率增益主要来源于导电路径数量的增加及接触电阻的降低，而非新的渗滤跳跃。加入EG作为PEDOT∶PSS的二次掺杂溶剂，有助于PSS从PEDOT∶PSS中部分分离，使PEDOT链段间的π-π堆叠更为紧密，进一步提升了导电性。加入ZnO后，PP15/Z1、PP15/Z3和PP15/Z5的体积电导率较PP15略有下降，分别为8.2×10^{-4}、7.9×10^{-4}、7.6×10^{-4} S/cm，降幅较小。这说明ZnO的引入对PEDOT∶PSS导电网络的连续性影响有限，复合薄膜仍保持充足的暗态电导以支持器件工作。综合来看，PP15在导电性与力学性能、加工稳定性之间取得较为理想的平衡。因此，以PP15组分为基础开展ZnO光活性填料的进一步优化。

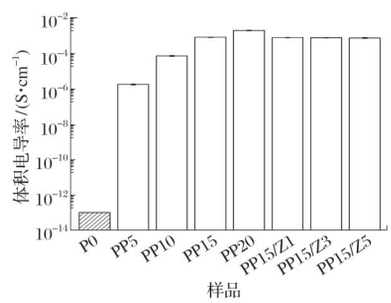


图6 复合薄膜的体积电导率

Fig.6 Volume electrical conductivity of composite films

2.7 复合薄膜的光电响应性能分析

图7为复合薄膜在365 nm紫外线周期性照射下的电流-时间曲线，表4为复合薄膜的光电响应参数，图8为复合薄膜的R和D^*。从图7和表4可以看出，各薄膜在紫外线照射下电流迅速增大，遮光后电流逐渐恢复至暗态值，呈现出可重复的光电导开关响应行为。PP15薄膜在无ZnO时亦存在微弱的光响应，这来源于PEDOT∶PSS中PEDOT组分在近紫外区的弱光吸收引起的少量光生载流子，但响应幅度较小(开关电流比仅为1.33)。随着ZnO含量的增加，光电流显著增大，开关电流比($I_{光}/I_{暗}$)逐渐提升，在PP15/Z3时达到最大值(4.00)，说明ZnO是复合薄膜光电响应的主要贡献来源。ZnO纳米粒子在365 nm紫外线激发下，价带电子越过3.24 eV的带隙跃迁至导带，产生大量自由电子-空穴对。由于ZnO为n型半导体，光生电子是主要载流子，其浓度的增加使薄膜电导率显著提升，形成明显的正光电导效应。此外，ZnO表面预先吸附的O_2分子在暗态下通过捕获ZnO表面的自由电子形成受主型O_2^-，对薄膜导电性产生抑制。光照后O_2^-与光生空穴复合，导致表面耗尽层变薄，进一步释放更多自由电子参与导电，这一“氧解吸附”机制对增强净光电流贡献显著，也是ZnO基光电导器件中光电流幅度超过单纯带-带跃迁预期的重要原因。当ZnO质量分数进一步增至5%时，$I_{光}/I_{暗}$和R有所下降(R=55.6 mA/W)，分析认为ZnO粒子在较高含量时产生轻微团聚，一方面减少了有效的光生载流子激发面积，另一方面增加了晶粒间势垒，使光生电子迁移效率有所降

低，导致净光电流增益下降。

从响应速度看，各样品的τ_{rise}和τ_{fall}均随ZnO含量的增加先缩短后延长。PP15/Z3的τ_{rise}为1.4 s，τ_{fall}为2.2 s，是本系列中响应最为迅速的样品，其光生载流子产生/复合速率最为均衡，与上述导电网络的最优化分散状态一致。τ_{fall}普遍大于τ_{rise}，反映了ZnO表面缺陷态对光生空穴的俘获效应。光激发停止后，被缺陷态(尤其是表面氧空位)捕获的空穴需要经过一定时间的热弛豫及与O_2的重新吸附过程才能完全恢复暗态电导，导致恢复过程慢于上升过程，这是ZnO基光电导器件的普遍现象。

从图8和表4可以看出，PP15/Z3在365 nm紫外线(光功率密度1 mW/cm^2)照射下的R为97.2 mA/W，D^*为3.02×10^{10} cm·Hz$^{1/2}$/W，综合光电响应性能最优。PP15/Z3的暗电流($I_{暗}$=8.1 μA)保持在较低水平，有利于降低器件噪声，维持高信噪比。这与PEDOT:PSS在ZnO表面的修饰作用有关。PEDOT:PSS中的PSS链段能在ZnO表面形成薄层包覆，减少ZnO体相缺陷与外界环境的接触，抑制暗态漏流的波动，客观上提升了探测率。综合力学、电学及光电响应等各项性能，PP15/Z3为本研究的最优组合。

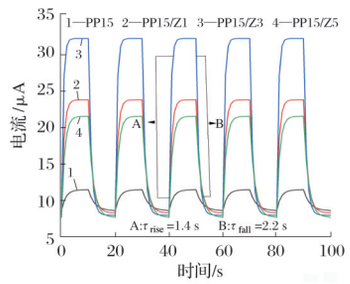


图7 复合薄膜在365 nm紫外线周期性照射下的电流-时间曲线

Fig.7 Current-time curves of composite films under periodic 365 nm UV illumination

表4 复合薄膜的光电响应参数

Tab.4 Optoelectronic response parameters of composite films

样品	$I_{暗}$/μA	$I_{光}$/μA	$I_{光}/I_{暗}$	R/(mA·W^{-1})	D^*/(10^{10} cm·Hz$^{1/2}$·W^{-1})	τ_{rise}/s	τ_{fall}/s
PP15	8.5	11.3	1.33	11.2	0.34	3.8	6.2
PP15/Z1	8.3	17.6	2.12	37.2	1.14	2.6	4.1
PP15/Z3	8.1	32.4	4.00	97.2	3.02	1.4	2.2
PP15/Z5	8.0	21.8	2.73	55.6	1.74	1.9	3.1

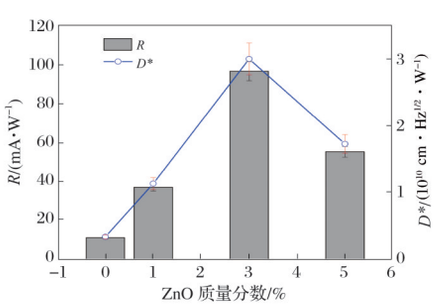


图8 复合薄膜的R和D^*

Fig.8 R and D^* of composite films

3 结论

本研究以PVDF为基体，以PEDOT:PSS为导电组分，以ZnO纳米粒子为光活性填料，采用溶液浇铸法系统制备PVDF/PEDOT:PSS/ZnO导电复合薄膜，深入研究各组分对薄膜结构演变及性能的影响规律。结果表明：PEDOT:PSS的引入有效促进了PVDF由α相向β相的转变，随着PEDOT:PSS含量的增加，$F_β$从35.2%提升至58.6%(PP15)，主要机制为PSS磺酸根阴离子对PVDF偶极的极性诱导效应。进一步加入ZnO纳米粒子，异相成核及表面氢键作用使PP15/Z3的$F_β$达到64.3%，有助于薄膜压电功能化。随着PEDOT:PSS含量的增加，复合薄膜的体积电导率呈渗滤规律增大，PP15的体积电导率为8.5×10^{-4} S/cm，较PVDF提升约9个数量级。ZnO纳米粒子的引入对导电网络干扰较小，薄膜的体积电导率小幅降低，$I_{暗}$可维持在较低水平(≤8.5 μA)，有利于光电器件的信噪比优化。热学分析表明，PEDOT:PSS的加入降低了薄膜$t_{5\%}$，但PVDF主链降解峰温受影响有限；ZnO纳米粒子通过热障效应将PP15/Z3的$t_{5\%}$提升至293 ℃，将t_{max}提升至444 ℃。力学测试显示，所有薄膜均保持大于20%的断裂伸长率，具备柔性器件要求的机械可靠性。光电响应性能表征表明，ZnO纳米粒子通过带-带激发产生光生载流子及表面氧解吸附效应协同增强光电流。PP15/Z3综合性能最优，在365 nm紫外线(光功率密度1 mW/cm^2)照射下，R为97.2 mA/W，D^*为3.02×10^{10} cm·Hz$^{1/2}$/W，τ_{rise}和τ_{fall}分别为1.4 s和2.2 s，呈现出良好的紫外线电探测性能，在柔性光电传感领域具有进一步开发应用的潜力。

参考文献

[1] 陈星帆, 李斌, 李学铭, 等. 量子点-聚合物纳米复合材料的光电器件研究进展[J]. 红外与激光工程, 2022, 51(5): 406-420.

[2] 张超, 马迅, 王静静, 等. 柔性电子聚合物表面金属化工艺的研究进展[J]. 功能材料, 2023, 54(7): 7080-7092.

[3] 庹涛. 低维度硒化物材料混合异质结光电探测器[D]. 成都: 电子科技大学, 2025.

[4] 刘睿丰, 陈猛, 王迎新, 等. 柔性光热电探测器研究进展[J]. 中国激光, 2023, 50(23): 1-22.

[5] 郭晶晶, 郭校言, 脱佳霖, 等. 柔性有机聚合物光子器件及其生物医

学应用[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(13): 211-229.

[6] 陶穆楠, 谷雯惠, 焦体峰. 氧化石墨烯基复合薄膜材料的制备技术及应用进展[J]. 石油化工高等学校学报, 2023, 36(6) 13-23.

[7] 朱世东, 赵乾臻, 王星海, 等. 石墨烯/高分子功能复合材料制备与应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 489-501.

[8] 周毛毛, 蒋阳, 谢于辉, 等. 纳米二氧化钛的制备、改性及其在聚合物基复合材料中的应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2089-2105.

[9] 林之鸣, 包志伟, 李泽锟, 等. PVDF基储能电介质的设计及性能调控相关进展[J]. 功能高分子学报, 2024, 37(3): 262-276.

[10] 张静茹, 张志昂, 韩笑, 等. 提高PVDF基有机-无机柔性复合膜储能密度的研究新进展[J]. 材料导报, 2021, 35(23): 23162-23170.

[11] 陆澎, 王欣雨, 梁环, 等. 聚偏氟乙烯基复合材料及其在储能器件中的应用[J]. 复合材料学报, 2023,40(9): 4943-4957.

[12] 杜永, 郭思思, 秦杰, 等. 柔性PEDOT：PSS修饰Te纳米棒/PEDOT纳米线复合薄膜的制备及热电性能[J]. 应用技术学报, 2024, 24(1): 43-47.

[13] 刘福伟, 高璐瑶, 杜雨晴, 等. PEDOT：PSS/Fe_3O_4复合薄膜的制备及其超电容性能研究[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2024, 37(1): 24-29.

[14] ALY K A, ISMAIL Y A M, SALMAN S ALSULAMI Z, et al. Effect of Sn nanoparticles on the optical properties of PEDOT：PSS thin films [J]. Frontiers in Physics, 2024, 12: 1331133.

[15] WANG L B, CAO S H, SUN K L, et al. Photovoltaic performance improvement of PEDOT： PSS/n-Si hybrid solar cells via device structural optimization[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1036: 182054.

[16] KONDRATENKO O S, MAMYKIN S V, LUNKO T S, et al. Optical characterization of hybrid PEDOT： PSS/Si heterostructures by spectroscopic ellipsometry[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2021, 717(1): 92-97.

[17] 朱建华, 容萍, 任帅, 等. ZnO纳米棒/Bi_2S_3量子点异质结的制备及光电探测性能研究[J]. 光学精密工程, 2022, 30(16): 1915-1923.

[18] 吴苗, 彭嘉隆, 江金豹, 等. 等离子体增强型ZnO基纳米线异质结阵列光电探测器[J]. 红外与激光工程, 2024, 53(3): 201-210.

[19] 王志彬, 侯占峰, 刘显贞, 等. 核壳结构氧化锌对天然橡胶胶料性能的影响及其在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2025, 72(2): 115-120.

[20] 尚续衡, 李亚平, 樊志琴. MoS_2/ZnO异质结及其在光电探测器中的研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2023, 29(1): 1-11.

[21] 袁兆林, 胡宇杰, 吕季辉, 等. ZnO纳米线阵列/PVK异质结紫外线探测器特性[J]. 光学学报, 2022, 42(22): 15-20.

[22] 王源坤, 王伟, 龙腾飞, 等. 基于ZnO掺杂的P(VDF-TrFE)柔性摩擦电压力传感器[J]. 新疆大学学报(自然科学版中英文), 2023, 40(6): 691-696.

[23] BEHBOODIAN R. ZnO-PEDOT: PSS nanocomposites as high-performance inorganic/organic hybrid UV photodetectors[D]. Sydney: Macquarie University, 2023.

[24] VAVILAPALLI D S, ROSEN J, SINGH S. Immobilization of a TiO_2-PEDOT： PSS hybrid heterojunction photocatalyst for degradation of organic effluents[J]. RSC Advances, 2023, 13(5): 3095-3101.

[25] MASOUMI S, ZHUSSUPBEKOV K, PROCHUKHAN N, et al. A comprehensive investigation into thermoelectric properties of PEDOT：PSS/$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ composites[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2024, 12(36): 14314-14329.

[26] 樊家铭. 基于ZnO纳米颗粒掺杂的PEDOT：PSS薄膜的透明有机忆阻器件阻变机理与突触性能探究[D]. 天津: 天津理工大学, 2024.

[27] SUN L, AO D W, HWANG J, et al. Realizing high thermoelectric performance flexible free-standing PEDOT： PSS/$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ composite films for power generation[J]. Rare Metals, 2024, 43(11): 5985-5993.

[28] FU J, ZHANG S L, CHEN G M. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)-based thermoelectric composite films[J]. Composites Communications, 2024, 51: 102069.

[29] SONG J H, JEONG J, CHOI Y, et al. Recent advances in engineering electronic and thermal properties of PEDOT： PSS for efficient thermoelectric energy conversion[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2025, 13(28): 14144-14167.