

纳米纤维素/聚3,4-乙撑二氧噻吩复合薄膜的制备及电致变色性能

张思航, 何永锋, 付润芳, 蒋洁, 李晴碧, 顾迎春, 陈胜
(四川大学轻纺与食品学院, 功能高分子材料实验室, 成都 610065)

摘要 以棉浆粕为原料, 采用硫酸溶胀结合超声波处理的方法制备了纳米纤维素(NC). 在纳米纤维素的水分散液中加入3,4-乙撑二氧噻吩单体, 以过硫酸铵为氧化剂, 采用原位化学氧化法制得了纳米纤维素/聚3,4-乙撑二氧噻吩(NC/PEDOT)纳米复合物. 对NC和NC/PEDOT复合物进行扫描电镜、透射电镜和红外光谱分析. 将纳米复合物的水分散液滴涂在氧化铟锡(ITO)玻璃表面形成复合薄膜, 考察不同纳米纤维素含量对NC/PEDOT复合薄膜电致变色性能的影响. 结果表明, NC呈棒状, 平均直径为20 nm, 长度为100~300 nm; NC/PEDOT复合物中PEDOT均匀包覆在NC表面形成核壳结构, 平均直径为30 nm; 复合薄膜中当NC含量为60%时, 其电致变色性能最好, 具有最高的对比度(24.4%), 最短的响应时间(1 s), 最高的着色效率(51.8 cm²/C).

关键词 纳米纤维素; 聚3,4-乙撑二氧噻吩; 化学氧化法; 复合薄膜; 电致变色性能

中图分类号 O631; O646; TB324; TQ15 **文献标志码** A

电致变色是指在外加电压的作用下, 材料发生稳定可逆的氧化还原反应, 而使其颜色和透过率发生稳定的可逆变化^[1]. 电致变色材料在智能窗、防眩后视镜、节能显示器及智能变色织物等方面具有广阔的发展前景^[2-5]. Deb^[6]在1969年首次报道了无机氧化物WO₃和IrO₂的电致变色现象. 经过几十年的研究, 无机电致变色材料已经广泛应用于电致变色领域而且部分已经实现商业化生产^[7]. 但无机电致变色材料存在响应时间长, 驱动电压高, 制造成本高昂, 循环稳定性较差等缺点, 严重限制了其大规模生产及应用^[8,9]. 而有机电致变色材料不仅具有响应时间短, 循环稳定性好, 对比度高, 成本低廉等优点, 还可以通过分子结构设计实现丰富的颜色变化, 是很有希望实现商业化生产的一类电致变色材料^[10,11].

导电聚合物是一种经过化学或电化学掺杂形成具有大 π 共轭主链结构的导电高分子聚合物^[12,13]. 目前, 导电聚合物诸如聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等由于具有响应速度快, 对比度高, 能够实现多种颜色变化等优点而广泛应用于电致变色领域的研究^[14]. 聚3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)作为一种噻吩的衍生物具有化学稳定性好, 容易合成, 环境相容性好及单体成本较低等优点, 因而成为一种优异的电致变色材料^[15]. 由于PEDOT的共轭结构增加了分子链的刚性, 导致其难以通过溶解或熔融加工成膜, 严重限制了其在电致变色领域中的应用^[16]. 通常采用常规化学氧化法制备的PEDOT大多是黑色过氧化或者聚合不完全的产品, 其溶解性、导电性和成膜性都很差^[17]. 在PEDOT中引入另一种功能性材料形成复合材料是一种简单有效改善其加工性能和成膜性能的方法. 人们选择用有机功能质子酸进行掺杂, 有机功能质子酸同时含有非极性基团和极性基团, 一方面可以提高PEDOT的导电率, 另一方面其类似于表面活性剂的性能可改善PEDOT的溶解和分散性能. 聚苯乙烯磺酸(PSS)是一种常见的掺杂有机酸, PEDOT/PSS水溶液具有较好的成膜性^[18]. 德国Bayer AG公司的研究人员利用化学氧化聚合法最先制备出稳定的PEDOT/PSS溶液, 使其处于专利垄断地位, 其产品价格昂贵. 因此, 解决PEDOT

收稿日期: 2016-12-15. 网络出版日期: 2017-04-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51003064)和四川省科技基金(批准号: 2014JY0146)资助.

联系人简介: 陈胜, 男, 博士, 副教授, 主要从事功能高分子材料研究. E-mail: chensheng@scu.edu.cn

不溶不熔的问题并拓展其应用领域具有重要意义。

纤维素是自然界最丰富的生物资源,地球上每年纤维素的产量约为 1 万亿吨,是一种取之不尽、用之不竭的天然生物资源^[19]。由于其具有可再生性及机械性能好等优点而被广泛应用于复合材料领域。纳米纤维素(NC)来源于天然纤维素,是指至少有一维度处于纳米尺寸级别的纤维素类物质^[20]。其不仅具有天然纤维素可再生,可生物降解、可生物相容等特点,还具有超精细纳米结构、高透明性、高强度、高杨氏模量、高比表面积、易于成膜以及低热膨胀系数等优势^[21]。纳米纤维素的拉伸模量(约为 138 GPa)与凯夫拉纤维相当(131 GPa)^[22]。由于纳米纤维素丰富的氢键作用,与包括导电聚合物在内的大部分聚合物具有良好的亲和性^[23,24]。因此,纳米纤维素可以作为结构稳定及机械性能优良的载体材料、基体材料和骨架支撑材料^[25,26]。同时,纳米纤维素还具有高透明性,使其与其它电致变色材料复合不会影响复合物电致变色过程中的颜色变化和对比度。另外,纳米纤维素具有不同微观尺度的三维网络多孔结构,各种具有电致变色特性的无机和有机纳米材料可以扩散填充其中以提高其表面积^[27,28]。这种结构大大提高了复合物的导电性、电致变色响应速度以及循环稳定性^[29]。

本文利用纳米纤维素与 PEDOT 良好的分子间相互作用,将其作为基体材料,将具有电致变色性能的 PEDOT 作为功能组分,以过硫酸铵为氧化剂,在纳米纤维素的水分散液中加入 3,4-乙撑二氧噻吩单体,采用原位化学氧化法制得了 NC/PEDOT 纳米复合物。在室温下,将 NC/PEDOT 的水分散液滴涂到 ITO 导电玻璃表面,形成 NC/PEDOT 复合膜,探讨不同纤维素含量的 NC/PEDOT 复合膜的电致变色性能。当纳米纤维素含量为 60%时,NC/PEDOT 复合膜的电致变色性能最好,该复合膜在电致变色智能窗、防眩后视镜、电致变色眼镜及显示器件等领域具有潜在的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

棉浆粕,宜宾丝丽雅集团有限公司;丙酮、石油醚和无水乙醇均为分析纯,成都长联化工试剂有限公司;质量分数为 98%浓硫酸、质量分数为 37%盐酸、乙腈、过硫酸铵及无水高氯酸锂均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT,质量分数 98%),浙江扬帆新材料股份有限公司;ITO 导电玻璃,方块电阻 8 Ω ,厚度 1.1 mm,深圳华南湘城科技有限公司;232 型甘汞电极及铂电极(5 mm \times 5 mm \times 0.2 mm),徐州正浩电子科技有限公司。

JY98-III DN 超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技有限公司;80-2 离心沉淀器,金坛市医疗仪器厂;CS150 电化学工作站,武汉科思特仪器有限公司;TU-1900 双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;JSM-5900LV 扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司;Tecnia G2 透射电子显微镜,美国 FEI 公司;Tracer 100 红外光谱仪,日本 Shimadzu 公司。

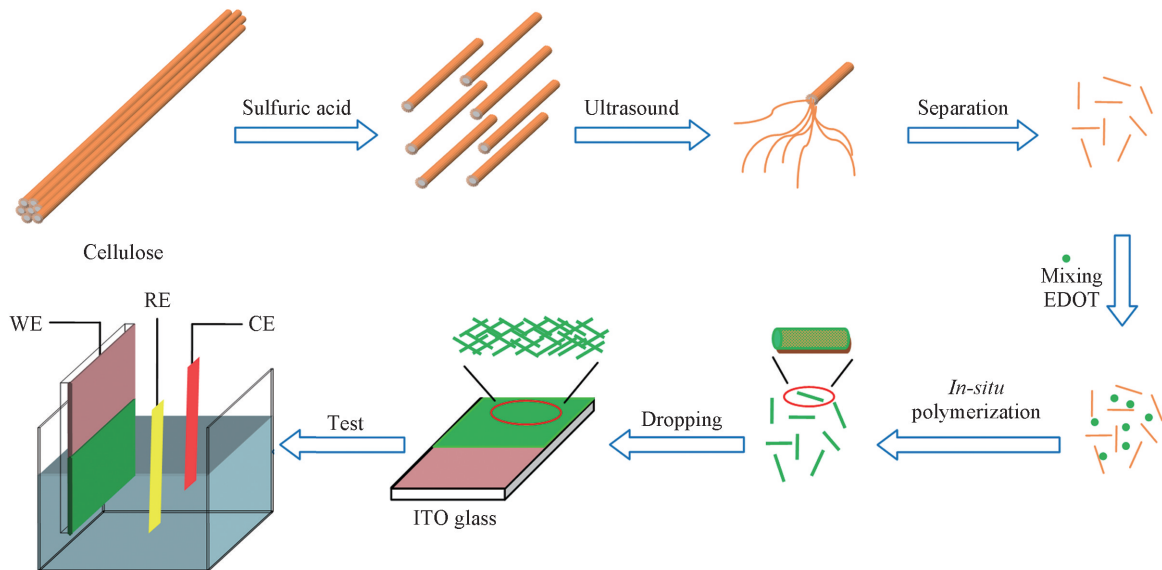
1.2 实验过程

1.2.1 纳米纤维素的制备 称取 2 g 棉浆粕和 17 mL 质量分数为 64%的浓硫酸放入三口烧瓶中,置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中,搅拌反应 25 min 后加入 200 mL 去离子水终止反应。再将其用布氏漏斗抽滤,并加入去离子水反复洗涤,抽滤,取出沉淀,加水分散,将分散液离心洗涤(4000 r/min, 15 min)至溶液呈中性。最后取出离心后的溶胀纤维素,加入 150 mL 去离子水,用超声波细胞粉碎机超声处理 30 min,超声功率 1000 W,每工作 2 s 间歇 2 s,超声过程中用冰水浴防止温度过高破坏纤维素的结构。超声后再抽滤 1 次,去除悬浮液中较大的颗粒和杂质,得到半透明纳米纤维素悬浮液。

1.2.2 NC/PEDOT 复合物的制备 将 0.25 g 质量分数为 37%的 HCl 溶液与 0.4 g 单体 EDOT 一并加入固体含量为 1.11%的 NC 水分散液中,磁力搅拌 10 min 使 EDOT 均匀分散。将 1.46 g 过硫酸铵溶于一定量的去离子水中,充分溶解后加入上述分散液中引发聚合,控制 NC 分散液和去离子水的量,保持最后溶液质量为 60 g 左右。在室温下磁力搅拌 48 h。反应完成后,将反应液以 4000 r/min 的转速离心 5 min,去掉上清液保留下层蓝黑色沉淀。按此方法分别用乙醇和去离子水离心洗涤 2 次,去掉残余单体、氧化剂和副产物,得到不同 NC 含量的 NC/PEDOT 纳米复合物。将 NC 含量为 20%,40%和 60%的 NC/PEDOT 复合物分别标记为 NPE20, NPE40 和 NPE60。以同样方法制得不含有 NC 的纯 PEDOT 标记

为 PEDOT.

将 ITO 玻璃依次用石油醚、丙酮、乙醇和去离子水超声波清洗, 烘干, 备用. 分别取 100 μL 固含量为 0.2% 的 PEDOT, NPE20, NPE40 和 NPE60 滴涂在 ITO 导电玻璃表面, 滴涂的面积为 $1\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$, 并在室温下自然干燥, 得到一系列的纯 PEDOT 和 NC/PEDOT 电致变色复合膜. 实验过程如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Schematic illustration of the experiment process

1.2.3 NC/PEDOT 复合薄膜电致变色性能测试 所有电化学测试均在室温下进行, 采用 CS150 型电化学工作站, 自制电解池大小为 $3\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 3\text{ cm}$, 以 $0.25\text{ mol/L LiClO}_4$ 乙腈溶液作为电解质溶液, 使用涂覆 NC/PEDOT 复合薄膜的 ITO 玻璃作为工作电极 (WE), 饱和甘汞为参比电极 (RE), 铂片为辅助电极 (CE) 的三电极体系. 工作电极测试区域为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$, 薄膜变色面积为 $1\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$. 循环伏安 (CV) 曲线扫描电压范围为 $-0.6 \sim 0.8\text{ V}$, 扫描速度为 100 mV/s . 光谱电化学测试采用 TU-1900 型双光束紫外-可见分光光度计测试不同电压下的紫外-可见光谱, 电压范围 $-0.6 \sim 0.8\text{ V}$ (间隔 0.2 V), 波长范围 $350 \sim 900\text{ nm}$. 在 $-0.6 \sim 0.8\text{ V}$ 方波电压 (电压维持 4 s 后切换) 下, 光源波长为 530 nm 时, 通过透过率随时间变化的曲线考察响应时间. 在 $-0.6 \sim 0.8\text{ V}$ 方波电压 (电压维持 4 s 后切换) 下, 光源波长为 530 nm , 测试了 $1 \sim 2$ 次循环方波和 $301 \sim 302$ 次循环方波时, 样品透过率随时间变化的曲线, 考察耐久性. 电致变色效率 (CE) 能够反映产生光学变化所需的电荷量, 定义为单位电荷密度的光密度变化, 公式如下:

$$\Delta\text{OD} = \lg(T_b/T_c) \quad (1)$$

$$\text{CE} = (\Delta\text{OD})/Q \quad (2)$$

式中: ΔOD 为光密度变化; T_c 和 T_b 分别表示着色态和褪色态时的透过率; Q 为单位电荷量.

2 结果与讨论

2.1 纳米纤维素的形貌分析

超声处理前后纳米纤维素分散液的紫外-可见光谱如图 1 所示. 由图 1 可知, 纳米纤维素在可见光区具有较高的透过率, 而溶胀纤维素在可见光区透过率接近零. 插图为纳米纤维素分散液的实物照片, 可见分散液后面的图标清晰, 而溶胀纤维素分散液完全看不见后面的图标. 表明经过超声波处理后得到的 NC 分散液粒径均一、分散性良好且具有良好的透明性. 0.6% 的纳米纤维素水分散液密封存放 60 d 无分层和沉淀现象, 表明其具有优良的分散稳定性.

酸溶胀结合超声波处理的方法制备的 NC 分散液的 SEM 和 TEM 照片如图 2 所示. 可以看出, NC 呈棒状结构, 直径为 $10 \sim 30\text{ nm}$, 平均直径 20 nm , 长度为 $100 \sim 300\text{ nm}$, 并且粗细均匀, 直径分布较小.

表明制备的纳米纤维素粒径均一, 分散性良好.

2.2 NC/PEDOT 复合物的形貌分析

PEDOT 和 NC/PEDOT 纳米复合物的 SEM 照片如图 3 所示. 由图 3(A) 可见, 纯 PEDOT 呈菜花状, 结构比较致密, 颗粒粒径较大. 而由图 3(B)~(D) 可见, PEDOT 与 NC 复合后, NC/PEDOT 复合物出现了一些空隙, 这是由于棒状的纳米纤维素互相交织形成有序网络结构所导致的. 而随着 NC 含量的增加, 慢慢呈现出具有核壳结构的棒状 NC/PEDOT 复合物. NPE60 平均直径为 30 nm, 大于纯 NC 的平均直径 20 nm, 表明通过化学氧化法制备了 NC/PEDOT 复合物, 且 NC/PEDOT 比纯的 PEDOT 更加疏松多孔, 这可以为电解质离子的迁移提供通道, 有利于提高电致变色响应时间. 此外, 具有核壳纳米棒状结构的 NC/PEDOT 具有非常大的比表面积, 能够使更多的 PEDOT 暴露出来. 棒状 NC/PEDOT 纳米复合物相互交织连接成片, 有利于提高成膜性和薄膜的导电性能.

NPE60 复合物的透射电镜照片如图 4 所示. 可见, 棒状的 NC 作为基体材料, PEDOT 包覆在 NC 表面, 并沿着纤维轴向方向形成长度约为 200 nm 的一维核壳结构, 说明 PEDOT 在 NC 表面覆盖形成了

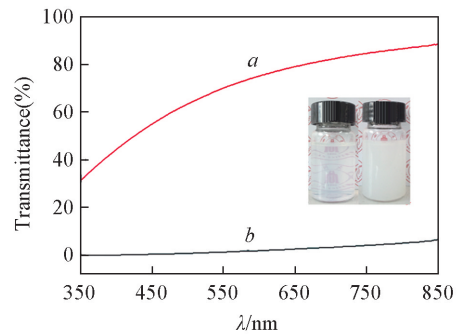


Fig.1 UV-Vis transmittance spectra of NC suspension (a) and swelling cellulose suspension (b). Insets are the images of NC suspension (left) and swelling cellulose suspension (right).

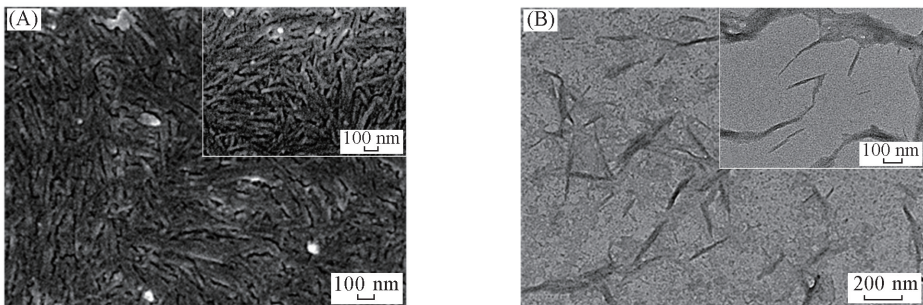


Fig.2 SEM (A) and TEM (B) images of NC

Insets are the higher magnification for clarity.

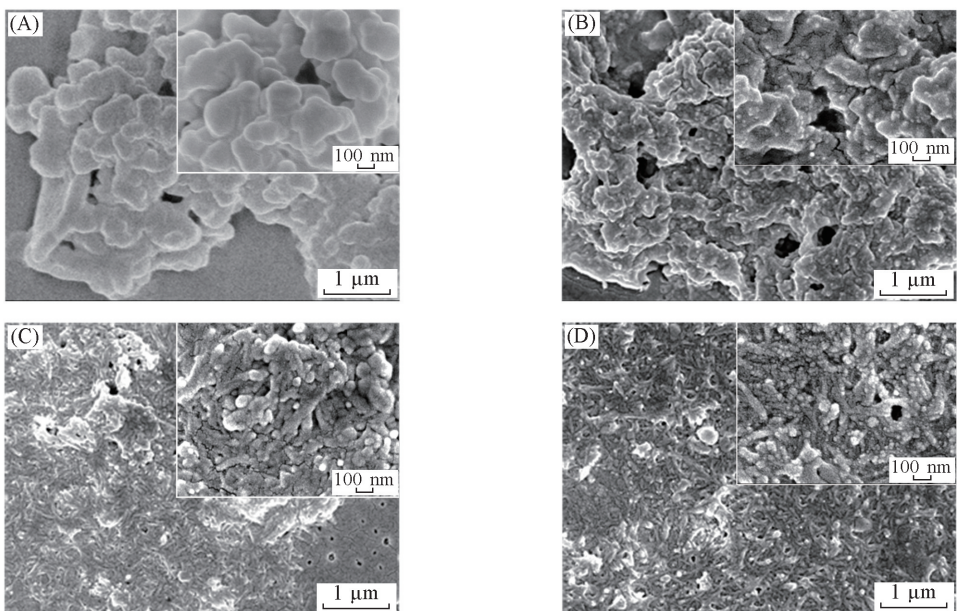


Fig.3 SEM images of PEDOT (A), NPE20 (B), NPE40 (C) and NPE60 (D)

Insets are the higher magnification for clarity.

核壳结构. 这有利于提高复合物成膜性以及促进电致变色过程中离子的注入与抽出, 从而缩短 NC/PEDOT复合膜的电致变色响应时间.

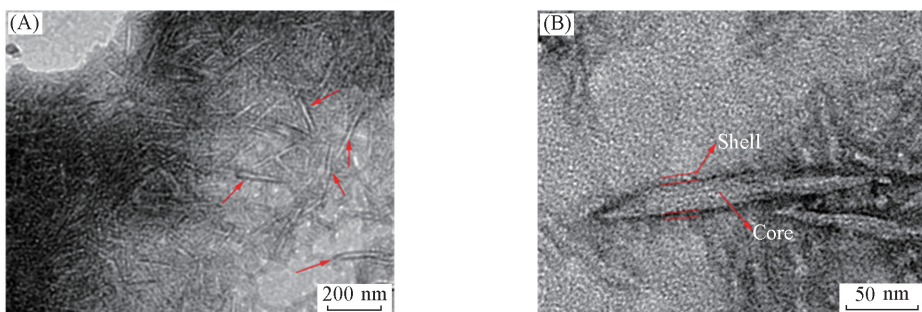


Fig.4 TEM image of NPE60(A) and the magnified TEM image(B)

2.3 NC/PEDOT 复合物的红外表征

NC, PEDOT 以及 NPE20, NPE40, NPE60 复合物的红外光谱如图 5 所示. NC 位于 3412 cm^{-1} 处有 1 个宽峰, 为羟基 O—H 键伸缩振动峰. 2900 和 1643 cm^{-1} 处各有 1 个吸收峰, 分别归属于 C—H 的非对称振动和吸附水 H—O—H 的弯曲振动. 1437 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{OCH}$ 的面内弯曲振动, 1368 cm^{-1} 对应的是 C—H 的弯曲振动, 1062 cm^{-1} 处有 1 个强吸收峰对应的是吡喃环 C—O—C 的骨架运动, 668 cm^{-1} 处吸收峰是 $-\text{OH}$ 的面外弯曲振动^[30]. 从 PEDOT 的红外光谱曲线可以看出, PEDOT 位于 1477 cm^{-1} 处的吸收峰归属于噻吩环上 $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ 的对称伸缩振动, 1358 cm^{-1} 处的吸收峰归属于噻吩环上 $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$ 的伸缩振动. PEDOT 中 C—O—C 的伸缩振动对应的特征峰位于 1204 和 1087 cm^{-1} 处. 926 和 693 cm^{-1} 处的峰归属于噻吩环上 C—S 的伸缩振动, 981 和 848 cm^{-1} 分别归属于 $\text{C}_\beta-\text{H}$ 的面内弯曲振动和面外弯曲振动. 通过对比可知, 在 NPE20, NPE40 和 NPE60 的红外光谱曲线中均同时出现了 NC 的特征峰(3412 cm^{-1}) 和 PEDOT 的特征峰($1358, 1204, 1087, 981, 926$ 和 848 cm^{-1}), 表明通过化学氧化法原位聚合的 PEDOT 与 NC 形成了 NC/PEDOT 纳米复合物.

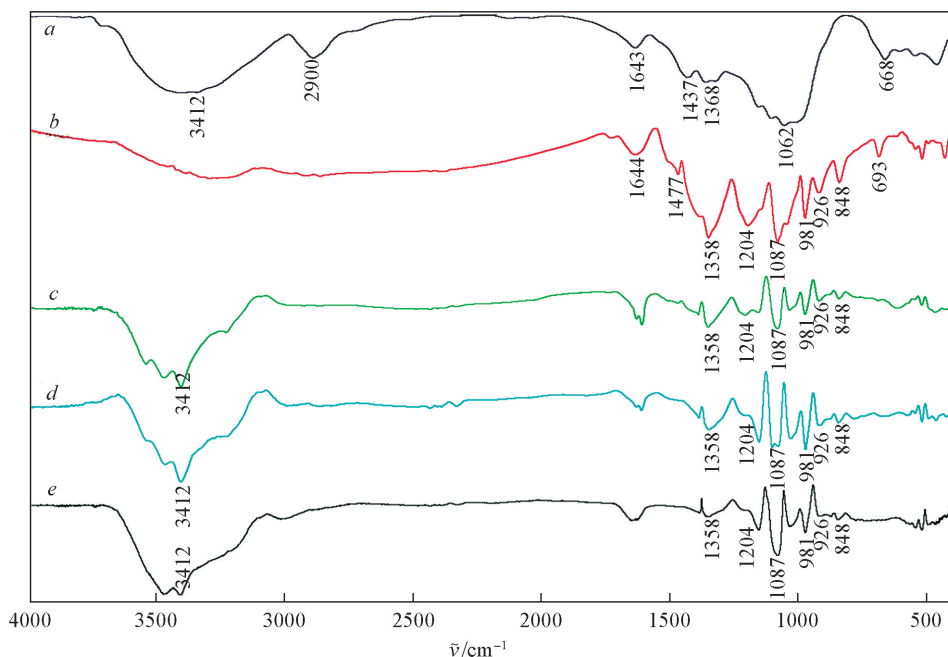


Fig.5 FTIR spectra of NC(a), PEDOT(b), NPE20(c), NPE40(d) and NPE60(e)

2.4 NC/PEDOT 纳米复合物的电化学循环伏安特性

在相同的变色面积($1\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$)和相同的聚合物质量(0.0002 g)的条件下, 纯 PEDOT, NPE20, NPE40 和 NPE60 电致变色薄膜的循环伏安曲线如图 6 所示, 扫描速率为 100 mV/s . 由于纳米纤维素不

导电, 故含有 80% 纳米纤维素的 NC/PEDOT 复合薄膜导电性很差, 基本没有电致变色性能, 所以不考虑其电致变色性能. 由图 6 可知, 纯的 PEDOT 的氧化峰电位和还原峰电位分别为 0.48 和 0.02 V, 而 NPE60 复合膜的氧化峰电位和还原峰电位为 0.41 和 0.05 V, 即复合薄膜的氧化峰电位较低而还原峰电位较高. 可能是因为 NC 形成的网络结构能够有效促进离子传输, 使 NC/PEDOT 相对于纯 PEDOT 具有略低的电压, 更容易被氧化还原. 同时, 随着 NC 含量的不断增加, 氧化还原峰电流密度呈下降趋势, 这可能是由于 NC 本身并不导电, 大量 NC 的加入会减少复合膜中活性物质的总量, 从而降低氧化还原电流. 由于 NC/PEDOT 复合物的纳米结构以及棒状的 NC/PEDOT 复合物交织形成的网络能够提供广阔的电极和电解质接触区域, 让电解质容易穿过棒状 NC/PEDOT 复合物搭接形成的间隙, 从而在氧化还原过程中迅速为聚噻吩提供掺杂与去掺杂.

2.5 NC/PEDOT 复合膜的光谱电化学分析

纯 PEDOT, NPE20, NPE40 和 NPE60 薄膜的光谱电化学曲线如图 7 所示. 可以看出, 纯 PEDOT 膜的光谱电化学曲线吸收峰并不明显, 在整个可见光波长范围内吸收都很强, 当切换电压时, 肉眼观察不到明显的颜色变化. 而 NC/PEDOT 系列薄膜施加从 -0.6 V 增加到 0.8 V 的过程中, 最大吸收峰位置发生了明显的红移, 在 530 nm 附近的吸收峰越来越弱, 在 770 nm 附近的吸收峰变强, 且在 530 nm 处 NC/PEDOT 复合薄膜的吸光度差值最大, 说明复合薄膜在 530 nm 处颜色变化最为明显. 在较低的电压 ($-0.6 \sim 0$ V) 下, 530 nm 吸收峰说明 PEDOT 和 NC/PEDOT 膜处于还原态, 显示出紫色. 在较高的电压

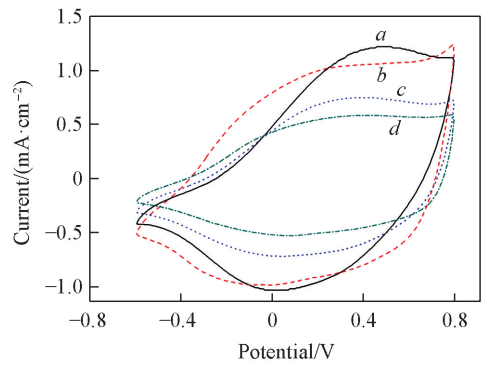


Fig.6 Cyclic voltammograms curves of PEDOT(a), NPE20(b), NPE40(c) and NPE60(d)

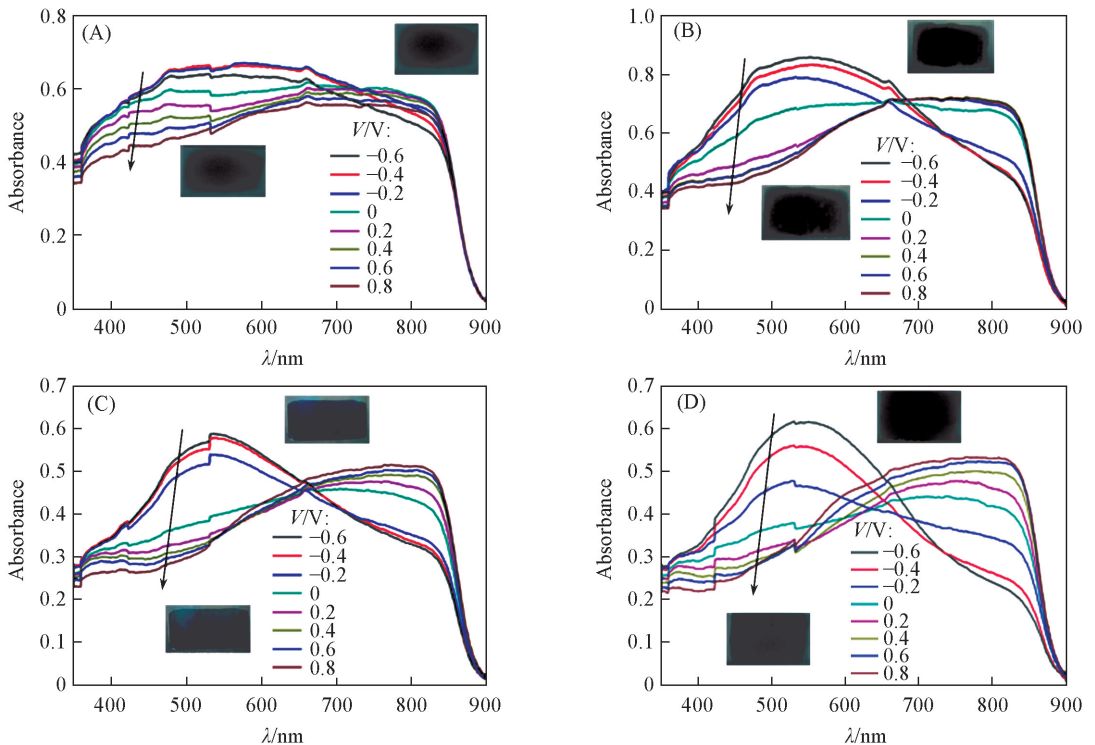


Fig.7 UV-Vis absorbance spectra of PEDOT(A), NPE20(B), NPE40(C) and NPE60(D) at different potentials

Insets: Photographic images of PEDOT(A), NPE20(B), NPE40(C), NPE60(D) films at colored state (-0.6 V) and bleached state (0.8 V).

(0~0.8 V)下,可以看到在 770 nm 处出现了 1 个特征吸收峰,对应的是 PEDOT 的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,此时 PEDOT 被氧化, PEDOT 膜和 NC/PEDOT 复合膜显示出蓝色. 这与 CV 曲线测试结果相对应.

纯 PEDOT, NPE20, NPE40 和 NPE60 复合膜在 -0.6 和 0.8 V 的变色照片如图 7 插图所示. 采用化学氧化法制备的纯 PEDOT 膜在不同的电压下虽然也有颜色变化,但是非常不明显,而且纯 PEDOT 膜成膜性很差,膜不均匀,边缘薄中间厚. 随着纳米纤维素的不断加入,复合物薄膜的成膜性逐渐变好,其中 NPE60 的成膜性和变色效果最好. 当施加 -0.6 V 电压时, NPE60 复合膜呈现出较深的紫色,在 0.8 V 呈现较深的蓝色. 颜色变化非常明显,且复合膜非常均匀,成膜性良好. 实验还发现, NC/PEDOT 复合膜的耐刮擦性能明显优于纯 PEDOT,在 ITO 导电玻璃基材上具有牢固的黏结力,表明 NC 的加入形成的三维纤维网络骨架结构有效改善了 PEDOT 的成膜性以及电致变色性能.

2.6 NC/PEDOT 复合薄膜的电致变色响应时间与循环稳定性

PEDOT, NPE20, NPE40 和 NPE60 复合薄膜循环 1~2 次和 301~302 次的响应时间曲线如图 8 所示. 用 T_c 表示着色态时的透过率, T_b 表示褪色态的透过率, ΔT 表示着色态与褪色态透过率的差值. 响应时间 τ 定义为透过率变化达到 90% 时所用的时间^[10],用 τ_c 表示着色过程的相应时间, τ_b 表示褪色过程的相应时间.

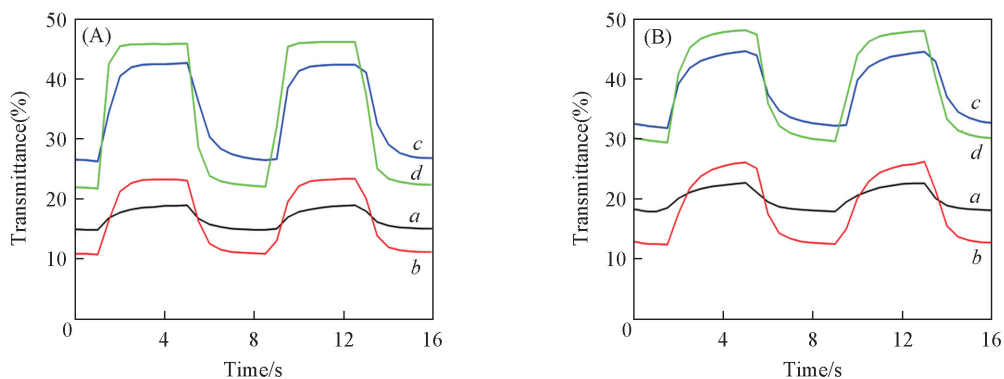


Fig.8 Transmittance variation of PEDOT (a), NPE20 (b), NPE40 (c) and NPE60 (d) for 1—2 switches (A) and 301—302 switches (B) between -0.6 V and 0.8 V

所有样品的响应时间 τ 都低于 4 s, 满足电致变色器件的基本要求 (0.1~10 s). 与纯 PEDOT 相比, NC/PEDOT 系列纳米复合物的 τ_c 和 τ_b 更低. 随着 NC 含量的增加, 响应时间逐渐减小, NPE60 的 τ 值最小. 结合 SEM 分析可知, NC/PEDOT 复合膜具有较短的响应时间是由于纳米纤维网状多孔结构促进离子的注入与抽出, 使氧化还原反应可以更快发生. 通过对比最大光学透过率和最低透过率差值 (ΔT) 可以发现, NPE60 纳米复合膜的 ΔT 可以达到 24% 以上, 在 2 个颜色状态转变时可以看到明显的颜色对比. 而纯 PEDOT 膜 ΔT 只有 4.1%, 肉眼看不到明显的颜色转变, 说明 PEDOT 包覆在 NC 表面使其表面积增大, 成膜性变好从而变色更为明显. NPE60 的 CE 值为 51.8 cm^2/C , 大于 PEDOT 的相应 CE 值 (14.9 cm^2/C). 较高的 CE 值说明了 NC/PEDOT 纳米复合膜能够在电荷传输量很小的情况下, 产生较为明显的光学变化. 在所有的样品中, NPE60 具有最高的光学透过率差值 ΔT (24.4%), 最高的着色效率 CE 值 (51.8 cm^2/C) 以及最低的响应时间 τ (1 s), 更适合作为电致变色材料.

NC/PEDOT 系列复合膜的耐久性测试结果如图 8 和表 1 所示. 通过 300 次电压切换 (-0.6~0.8 V) 后, 各样品响应时间略微变长, PEDOT 的 τ 值增大到 3 s 以上, 但 NPE60 对应的 τ 值仍最低, 保持在

Table 1 Electrochromic parameters obtained at 530 nm for 1 and 300 switches

Sample	NC content (%)	τ_c/s		τ_b/s		$T_c(\%)$		$T_b(\%)$		$\Delta T(\%)$		$Q/(\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2})$		$\text{CE}/(\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1})$	
		1	300	1	300	1	300	1	300	1	300	1	300	1	300
PEDOT	0	2.0	3.5	2.0	3.0	14.8	17.9	19.4	22.7	4.6	4.8	7.1	4.6	16.5	22.4
NPE20	20	1.5	2.0	1.5	2.5	10.8	12.8	23.4	25.1	12.6	12.3	9.4	5.8	35.7	50.4
NPE40	40	1.5	2.0	1.0	2.0	26.3	31.8	42.7	44.7	16.4	12.9	7.4	4.9	28.4	30.2
NPE60	60	1.0	2.0	1.0	1.5	21.8	29.4	46.2	48.1	24.4	18.7	6.3	4.0	51.8	53.5

2 s 以内. 经过 300 次电压切换后, 各样品的 ΔT 均有所下降, 除 PEDOT 外, 其它 NC/PEDOT 复合膜样品仍表现出较好的颜色变化和较高的对比度, NPE60 复合膜变色效果最为明显. 上述结果充分说明 NC/PEDOT 纳米复合膜较纯 PEDOT 膜具有更好的电致变色性和耐久性, 进一步验证了 NC 加入后形成的三维纳米纤维网状结构的优势.

3 结 论

以纳米纤维素为基材, 通过化学氧化法原位聚合制备了含有不同 NC 含量的 NC/PEDOT 纳米复合膜. 通过纳米纤维素与聚 3,4-乙撑二氧噻吩的复合, 使 PEDOT 包覆在 NC 表面, 形成长度为 200 nm、直径为 30 nm 的纳米棒状核壳结构, 进而形成三维纳米纤维网状结构. 这种特殊的结构提供了更大的电极与电解质界面接触区域, 促使电解质离子顺利传输, 进而保障电荷的顺利传导与电致变色过程中导电聚合物的掺杂与去掺杂. 采用化学氧化法制备的纯 PEDOT 呈黑色, 基本没有变色效果. 而 NC/PEDOT 纳米复合膜被施加不同电压(-0.6~0.8 V) 时出现可逆的氧化还原过程, 表现出显著的颜色变化(紫色-蓝色), 在不同电压下具有更大的光学对比度, 更高的着色效率和更低的响应时间. NPE60 具有最高的对比度 ΔT (24.4%), 最高的着色效率 CE 值($51.8 \text{ cm}^2/\text{C}$) 以及最低的响应时间 τ (1 s), 且施加 300 次方波电压后仍能保持较高的对比度和较低的响应时间. 因此确定 60% 为该复合材料的最佳 NC 添加量. NC 的加入使 PEDOT 的成膜加工性得到明显改善, 在 ITO 导电玻璃上形成均匀稳定的导电膜, 有利于 NC/PEDOT 薄膜的大规模生产及应用.

参 考 文 献

- [1] Rosseinsky D. R., Mortimer R. J., *Adv. Mater.*, **2001**, 13(11), 783—793
- [2] Grätzel M., *Nature*, **2001**, 409(6820), 575—576
- [3] Schawaller D., Voss M., Bauch V., Frank E., Buchmeiser M. R., *Macromol. Mater. Eng.*, **2014**, 299(3), 330—335
- [4] Deb S. K., Lee S. H., Tracy C. E., Pitts J. R., Gregg B. A., Branz H. M., *Electrochim. Acta*, **2001**, 46(13), 2125—2130
- [5] Wang X. J., Lau W. M., Wong K. Y., *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87(11), 113502—113505
- [6] Deb S. K., *Appl. Optics*, **1969**, 8(S1), 192—195
- [7] Liu S. P., Liu Y. C., Wang W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(6), 1202—1207(刘树萍, 刘益春, 王薇. 高等学校化学学报, **2015**, 36(6), 1202—1207)
- [8] Kim J., You J., Kim B., Park T., Kim E., *Adv. Mater.*, **2011**, 23(36), 4168—4173
- [9] Soliman H. M. A., Kashyout A. B., Nouby M. S. E., Abosehly A. M., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2010**, 21(12), 1313—1321
- [10] Lakshmanan R., Raja P. P., Shivaprakash N. C., Sindhu S., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2016**, 27(6), 6035—6042
- [11] Mortimer R. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 41(3), 241—268
- [12] Gerard M., Chaubey A., Malhotra B. D., *Biosens. Bioelectron.*, **2002**, 17(5), 345—359
- [13] Beaujuge P. M., Reynolds J. R., *Chem. Rev.*, **2010**, 110(1), 268—320
- [14] Liang Y., Wang B. F., Zhang Q., Bai X. D., Wang Y. Q., Ren D. C., Niu H. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(1), 149—154(梁宇, 王本福, 张茜, 白旭铎, 王艳秋, 任德才, 牛海军. 高等学校化学学报, **2016**, 37(1), 149—154)
- [15] Pei Q., Zuccarello G., Ahlskog M., Inganas O., *Polymer*, **1994**, 35(7), 1347—1351
- [16] Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J. R., *Adv. Mater.*, **2000**, 12(12), 481—494
- [17] Corradi R., Armes S. P., *Synthetic Met.*, **1997**, 84(1), 453—454
- [18] Lang U., Naujoks N., Dual J., *Synthetic Met.*, **2009**, 159(5), 473—479
- [19] Ioelovich M., *Bioresources*, **2008**, 3(4), 1403—1418
- [20] Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 50(24), 5438—5466
- [21] Ven T. G. M. V., Sheikhi A., *Nanoscale*, **2016**, 8, 15101—15114
- [22] Nishino T., Takano K., Nakamae K., *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **1995**, 33(11), 1647—1651
- [23] Johnston J. H., *Int. J. Nanotechnol.*, **2009**, 6312—6328
- [24] Richardson M. J., Johnston J. H., Bormann T., *Curr. Appl. Phys.*, **2006**, 6(3), 462—465
- [25] Khalil H. P. S. A., Bhat A. H., Yusra A. F. I., *Carbohydr. Polym.*, **2012**, 87(2), 963—979
- [26] Liu D. Y., Yuan X. W., Bhattacharyya D., Eastale A. J., *Express Polym. Lett.*, **2009**, 4(1), 26—31

- [27] Liu D. Y., Sui G. X., Bhattacharyya D., *Compos. Sci. Technol.*, **2014**, 99(4), 31—36
- [28] Chen C., Zhang T., Qi Z., Xiao C., Zhu C., Xu Y., Yang J., Jian L., Sun D., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2016**, 8(16), 10183—10192
- [29] Kateb M., Safarian S., Kolahdouz M., Fathipour M., Ahamdi V., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2016**, 145, 200—205
- [30] Morán J. I., Alvarez V. A., Cyras V. P., Vázquez A., *Cellulose*, **2008**, 15(1), 149—159

Preparation and Electrochromic Properties of Nano Cellulose/ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Composite Films[†]

ZHANG Sihang, HE Yongfeng, FU Runfang, JIANG Jie, LI Qingbi, GU Yingchun, CHEN Sheng*

(College of Light Industry, Textile and Food Engineering, Sichuan University,
Functional Polymer Materials Lab, Chengdu 610065, China)

Abstract Nano biomaterials based on renewable resources have been of growing interest due to the recent advances in the field of nano technological applications. Nano cellulose (NC) was extracted by swelling cotton pulp, following with the ultrasonic treatment. The composites of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) with NC inclusions at different loadings were prepared using *in situ* polymerization with ammonium peroxydisulfate (APS) as oxidant in nanocellulose aqueous suspension. NC and NC/PEDOT composites were characterized. The thin composite films were obtained by drop-coating the composites aqueous suspension to the surface of ITO conducting glass. The results showed that the original NC was rod-like, with average diameter of 20 nm and length range from 100 nm to 300 nm. The NC/PEDOT composites were core-shell structure with average diameter of about 30 nm and PEDOT was uniformly coated on the surface of NC. The electrochromic properties of NC/PEDOT composite films with different NC contents were studied by electrochemical test and spectrophotometry. The NC/PEDOT composite film containing 60% NC showed the highest contrast ratio of 24.4%, the shortest response time of 1 s, and the highest coloration efficiency of 51.8 cm²/C.

Keywords Nano cellulose; Poly(3,4-ethylenedioxythiophene); Chemical oxidation; Thin composite film; Electrochromic property

(Ed.: D, Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51003064) and the Sichuan Province Science and Technology Foundation, China (No. 2014JY0146).