

DOI:10.13475/j.fzxb.20200801206

用低温界面聚合法制备多功能核壳结构热电织物

张雪飞¹, 李婷婷^{1,2}, 许炳铨³, 林佳弘^{1,2,4,5}, 楼静文^{1,3,6}

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 先进复合材料教育部重点实验室, 天津 300387; 3. 闽江学院 海洋学院, 福建 福州 350108; 4. 逢甲大学 纤维与复合材料学系, 台湾 40724; 5. 中国医药大学 中医学系, 台湾 40402; 6. 亚洲大学 生物信息与医学工程学系, 台湾 41354)

摘要 为制备导电率高且柔性的多功能热电织物,采用低温原位聚合法制备了对甲苯磺酸离子掺杂聚(3,4-乙炔二氧噻吩)(PEDOT:Tos)包覆聚丙烯纤维的核壳结构热电织物。借助扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、红外热成像仪对热电织物的结构和性能进行表征与分析。结果表明:热电织物兼具织物优异柔韧性和 PEDOT:Tos 良好的导电性,电导率可达 2.1 S/cm;当在热电织物两端施加 10 V 的电压时,其表面温度提高近 20 °C,具有良好的电热性能,可将电能有效地转化为热能;由热电织物所构建的热电转化装置处在温差为 20 °C 的温度梯度场中时,可持续输出 0.3 mV 的电压。

关键词 热电织物;聚(3,4-乙炔二氧噻吩);低温原位界面聚合;甲苯磺酸离子;热电转化装置;聚丙烯非织造布
中图分类号:TQ 342.83 **文献标志码**:A

Preparation of multifunctional core-shell structure thermoelectric fabrics by low-temperature interfacial polymerization

ZHANG Xuefei¹, LI Tingting^{1,2}, SHIU Bingchiuan³, LIN Jiahong^{1,2,4,5}, LOU Chingwen^{1,3,6}

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Key Laboratory of Advanced Textile Composite, Ministry of Education, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. Ocean College, Minjiang University, Fuzhou, Fujian 350108, China; 4. Department of Chemistry and Materials, Feng Chia University, Taiwan 40724, China; 5. School of Chinese Medicine, China Medical University, Taiwan 40402, China; 6. Department of Bioinformatics and Medical Engineering, Asia University, Taiwan 41354, China)

Abstract In order to prepare high-conductivity, flexible, and multifunctional thermoelectric fabrics, a low-temperature in-situ interfacial polymerization method was proposed to fabricate core-shell thermoelectric textile with p-toluenesulfonic acid ion-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT:Tos) coated with polypropylene(PP) fibers. The structure and performance of thermoelectric fabrics were characterized and analyzed by scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectrometer, and infrared thermal imager. The results show that the prepared thermoelectric fabrics have excellent flexibility as a textile materials, and good conductivity due to PEDOT:Tos with conductivity reaching 2.1 S/cm. When a voltage of 10V is applied to both ends of a thermoelectric fabric, the surface temperature increases by about 20 °C, indicating good electric heating performance and effective conversion of electric energy into heat energy. When the thermoelectric conversion device constructed using the thermoelectric fabric is placed in a temperature gradient field with a temperature difference of 20 °C, it can continuously output a voltage of 0.3 mV.

Keywords thermoelectric fabric; poly(3,4-ethylenedioxythiophene); low-temperature interfacial polymerization; p-toluenesulfonic acid ion; thermoelectric conversion device; polypropylene nonwoven fabric

收稿日期:2020-08-03 修回日期:2020-11-11

获奖说明:本文荣获中国纺织工程学会颁发的第21届陈维稷优秀论文奖

基金项目:国家自然科学基金项目(51503145,11702187);福建省自然科学基金项目(2018J01505,2018J01504)

第一作者:张雪飞(1992—),男,博士生。主要研究方向为热电纺织复合材料的结构及性能。

通信作者:楼静文(1972—),女,教授。研究方向为防护复合材料,生物医用复合材料结构及性能。E-mail: cwlou@asia.edu.tw。

有机热电聚合物材料(如聚吡咯(PPy)^[1]、聚苯胺(PANI)^[2]、聚噻吩(PTh)^[3]及聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)^[4]等)因具有良好的柔韧性及热电性,且产品质轻、易加工的特点^[5-6],可更加契合柔性和轻质便携式热电产品的要求,在智能可穿戴领域具有良好的应用前景。其中,PEDOT材料因其优异的导电性(导电率可达1 000 S/cm)^[7-8]和热电性能(塞贝克系数可达200 $\mu\text{V}/\text{K}$)^[9]而备受关注。同时,由PEDOT所制备的产品还兼具无毒性和环境稳定性,因此,能够长期稳定地保持自身的优异性能^[5-6]。

将纺织品和热电聚合物PEDOT进行复合,结合纺织品轻质柔软可裁剪的特性,和PEDOT高导电、高塞贝克系数的特点,使PEDOT柔性材料在智能纺织品领域中独具优势。PEDOT与纺织品的结合方式主要有:采用功能涂层的方式将PEDOT和胶质物质混合后粘附到织物上,但该方式使织物表面柔软性降低,且胶质物质的添加会阻碍载流子的流通降低织物导电率^[10-12];在高温环境中采用印染方式使织物纤维吸附PEDOT粒子,该方法所得织物柔软,但成本较高,且吸附粒子有限,其导电率较低^[13];采用原位聚合法直接将织物作为聚合反应的芯材,通过聚合反应生成的PEDOT可更好沉积在纤维表面上形成导电网络。目前,常用的方法有气相沉积法^[14]和电化学沉积法^[15],但这2种方法对实验条件或纤维基体导电性有严格的要求,所以其应用受到一定限制。

综上所述,本文采用低温原位界面聚合方法制备纤维基多功能柔性热电材料。利用对甲苯磺酸离子掺杂聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT:Tos)作为功能材料,聚丙烯(PP)非织造布作为基材,通过低温原位界面聚合使大量的PEDOT:Tos沉积在PP纤维表面形成壳核结构得到PP/PEDOT热电织物。然后在PP/PEDOT热电织物的两端附加不同电压以观察其电发热性能;此外通过构建包含PP/PEDOT热电织物的热电转化装置测试PP/PEDOT热电织物的热电性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT),阿达玛斯贝塔化学试剂有限公司;过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、无水乙醇,天津市风船化学试剂科技有限公司;聚对苯磺酸(TsOH),天津市光复精细化工研究所;PP非织造布,面密度为40 g/m^2 ,天津特达过滤有限公司。

1.2 热电织物的制备

称取0.719 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和0.190 g TsOH溶解在10 mL水溶液中,将尺寸为4 cm×4 cm的非织造布在溶液中进行浸压,使非织造布完全浸湿。然后将其放入5 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保持10 min。之后,将非织造布取出放入培养皿(直径为9 cm)中,将溶解在10 mL氯仿溶液中的EDOT单体缓慢地添加到上述织物培养皿中,直至完全浸湿。随后将培养皿用保鲜膜密封,放入-13 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中静置96 h。最后取出非织造布并用蒸馏水和乙醇交替洗涤几次,悬挂在通风处至干燥,得到PP/PEDOT热电织物。

1.3 性能测试

化学结构测试:采用iS10型傅里叶变换红外仪(美国NICOLET公司)测试PP和PP/PEDOT热电织物的表面官能团,扫描范围为5 000~400 cm^{-1} 。

表面形貌观察:用Sigma 300 VP型场发射扫描电子显微镜(德国Zeiss公司)观察包覆PEDOT:Tos前后PP非织造布的外观。

电学性能测试:采用ST2253型四点探针(苏州精格电子有限公司)对PP/PEDOT热电织物电导率进行测试,非织造布(1.5 cm×1.5 cm)的厚度通过千分尺进行测量。

塞贝克系数测试:采用PTM-3型便携式塞贝克系数测试仪(武汉市焦耳游艇技术有限公司)表征PP/PEDOT热电织物的塞贝克系数。

电学稳定性测试:采用ST2253型四点探针(苏州精格电子有限公司)模拟电阻模式测试PP/PEDOT热电织物在弯曲和超声清洗后的电阻变化。其中:弯曲测试是将PP/PEDOT热电织物裁剪成矩形条(3 cm×0.5 cm)进行反复弯曲折叠之后测试其电阻变化;超声清洗测试是将PP/PEDOT热电织物裁剪成1 cm×1 cm规格,然后装入带有适量去离子水的玻璃瓶中,在300 W超声清洗机中进行清洗,测试其电阻变化。

温度可视化测试:采用FLIR TG165型手持式红外热成像仪(美国菲尔力公司)观察PP/PEDOT热电织物表面温度变化。

热电转化测试:制备2条PP/PEDOT热电织物矩形条和3条铜丝组成的热电转化装置,其中PP/PEDOT热电织物矩形条作为P极,铜丝作为N极,P-N极间隔设置。同时在装置中使用铜箔固定和贴合P、N极,尽可能地降低接触不良。在实验时,将热电转换装置与万用表连接,用以监控其输出电压变化。同时设置热电转换装置加热端(热端)和未加热端(冷端)的温度监控点,以分析温差对热电转换效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 PP/PEDOT 热电织物表面形貌分析

PP 非织造布和 PP/PEDOT 热电织物的表观形貌如图 1 所示。可以看出,未经处理的 PP 非织造布(见图 1(a))展现出纺织品固有的良好的柔韧性,同时 PP 非织造布纤维表面光滑,无任何附着物。而 PEDOT:Tos 在 PP 非织造布上沉积之后,PP 纤维表面由光滑变成粗糙(见图 1(b))。同时大量的 PEDOT:Tos 沉积在 PP 纤维上,并完全包覆 PP 纤维形成壳核结构(见图 1(c))。由此可知,低温界面聚合使得 PEDOT:Tos 大量地沉积在 PP 纤维上,且形成壳核结构。

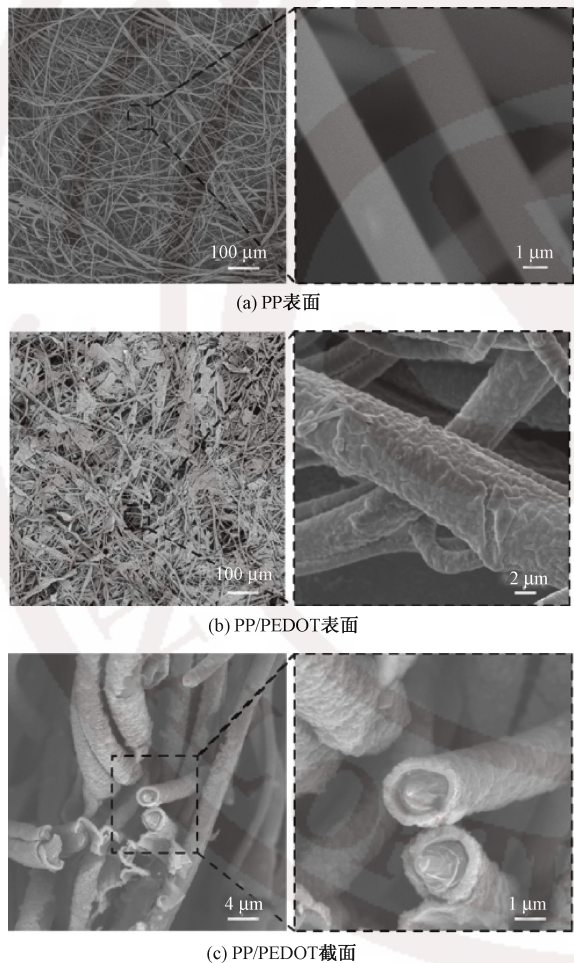


图 1 PP 非织造布和 PP/PEDOT 热电织物的微观扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of PP nonwoven and PP/PEDOT thermoelectric fabric. (a) Surface of PP; (b) Surface of PP/PEDOT; (c) Cross-section of PP/PEDOT

PP 非织造布和 PP/PEDOT 热电织物的傅里叶变换红外光谱如图 2 所示。可以发现,PP 非织造布在 2 950~2 838 cm^{-1} 之间有明显的“四指”特征峰,

且在 1 452 和 1 375 cm^{-1} 处也存在强烈的 C—H 振动吸收特征峰。PP/PEDOT 热电织物红外光谱中也存在相同的强烈的特征峰,这意味着 PP/PEDOT 热电织物中存在 PP 非织造布基底;同时在 PP/PEDOT 热电织物红外光谱中还能观察到 1 510、1 305 和 672 cm^{-1} 处 PEDOT 中噻吩环上的 C=C、C—C 和 C—S 振动吸收特征峰,以及 1 044 cm^{-1} 处 EDOT 单体结构上的 C—S—C 键振动吸收特征峰^[16-17]。由此可以说明 PEDOT:Tos 成功沉积在 PP 非织造布上。

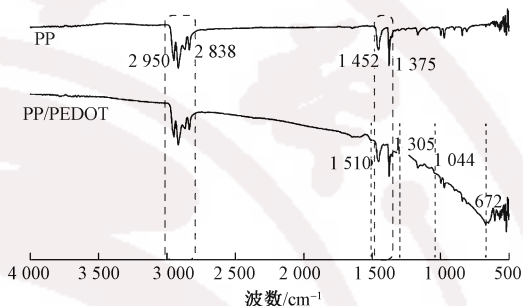


图 2 PP 和 PP/PEDOT 热电织物傅里叶变换红外光谱图

Fig.2 Fourier transform infrared spectra of PP nonwoven and PP/PEDOT thermoelectric fabric

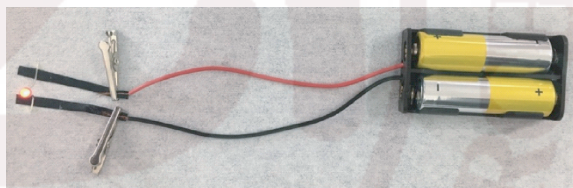


图 3 PP/PEDOT 热电织物导电测试图

Fig.3 Conductivity test of PP/PEDOT thermoelectric fabric

为验证 PP/PEDOT 热电织物的导电性,将 PP/PEDOT 热电织物裁剪成织物矩形条(4 $\text{cm} \times 0.5 \text{ cm}$)并接入到一个带有 LED 灯的回路中,如图 3 所示。可以看出,电路中的 LED 灯被点亮,说明 PP/PEDOT 热电织物具备导电性。这也证明 PEDOT:Tos 在 PP 纤维上形成的外壳能使织物整体形成导电网络。

此外,为验证所制备热电织物的电学稳定性,弯曲后的织物矩形条电阻变化,如图 4 所示。可以看出,织物矩形条在 400 次弯曲后仍能保持一个较低的电阻值,意味着织物矩形条在一定机械作用力下能保持稳定的电学性能。换言之, PEDOT:Tos 能牢固地包覆在 PP 纤维表面。同时将 PP/PEDOT 热电织物裁剪成 1.5 $\text{cm} \times 1.5 \text{ cm}$ 规格,在四点探针上测试得到 PP/PEDOT 热电织物的电导率为 2.1 S/cm 。相较于不导电的 PP 非织造布, PP/PEDOT 热电织物的导电性良好。

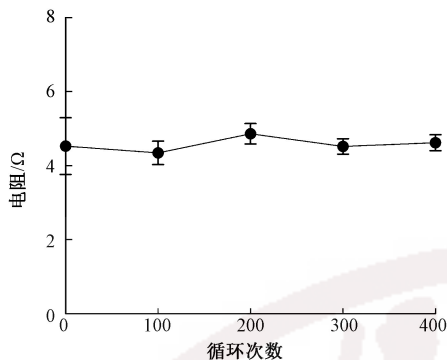


图 4 PP/PEDOT 热电织物电阻变化
Fig.4 Resistance changes of PP/PEDOT thermoelectric fabric

PP/PEDOT 热电织物在超声后的实物图如 5 图所示。可观察到,超声 0.5 h 后玻璃瓶的底部会有一些黑色物质,同时样品的电阻有明显上升,如图 6 所示。这表明 PP/PEDOT 热电织物中有少量 PEDOT:Tos 掉落;随着超声时间的增加,玻璃瓶中底部没有黑色物质沉积,且 PP/PEDOT 热电织物电阻趋于稳定,保持在较小值。由此可知 PEDOT:Tos 与 PP 非织造布结合较为牢固,并具有一定的耐水洗性。结合弯曲测试和超声测试可知,PEDOT:Tos 与 PP 纤维形成的壳核结构可较为稳固地抵抗一定的外部作用,使热电织物保持较好电学稳定性。

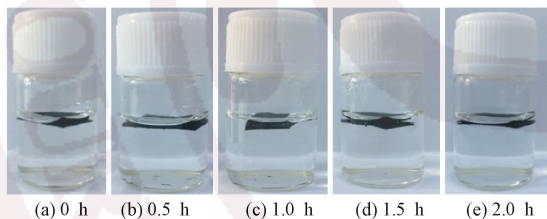


图 5 PP/PEDOT 热电织物超声清洗后的外观
Fig.5 Appearance of PP/PEDOT thermoelectric fabric after ultrasonic cleaning

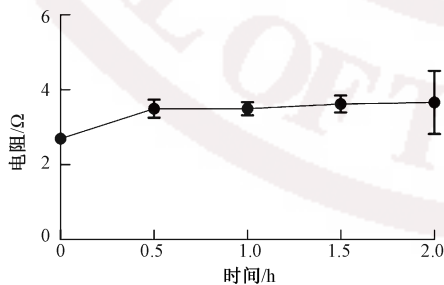


图 6 PP/PEDOT 热电织物在超声清洗测试下电阻变化
Fig.6 Resistance changes of PP/PEDOT thermoelectric fabric under ultrasonic cleaning test

2.2 PP/PEDOT 热电织物电发热性分析

在实验中,热电织物具有良好的电发热特性。图 7 示出 PP/PEDOT 热电织物在不同电压下的红

外热成像图像。可以观察到,当 PP/PEDOT 热电织物两端不添加电压时,PP/PEDOT 热电织物无温度变化(见图 7(a)),其温度与室温(26 °C)相同;而当 PP/PEDOT 热电织物两端附加 3 V 电压时,PP/PEDOT 热电织物表面温度上升,且局部温度达到 28 °C,如图 7(b)所示;当继续增大 PP/PEDOT 热电织物两端附加电压后,PP/PEDOT 热电织物辐射出来的热量增加,织物表面的温度(ΔT)上升幅度增大,局部温度达到 56 °C,如图 7(c)所示。图 8 示出不同负载电压下 PP/PEDOT 热电织物表面温度的变化。

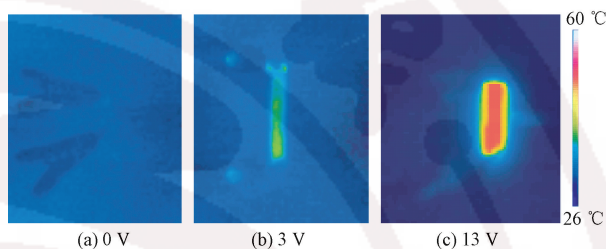


图 7 不同电压下 PP/PEDOT 热电织物的红外热成像图

Fig.7 Infrared thermal imaging of PP/PEDOT thermoelectric fabric at different voltages

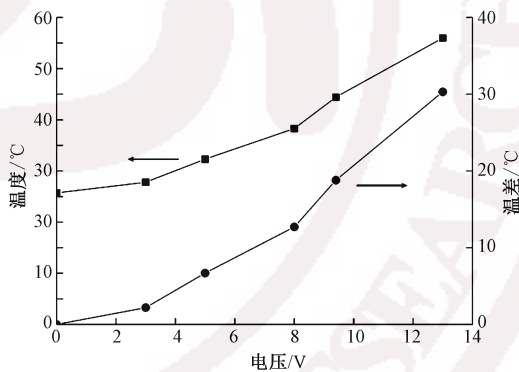


图 8 PP/PEDOT 热电织物电热曲线
Fig.8 PP/PEDOT thermoelectric fabric electric heating curve

由图可知,随着负载到 PP/PEDOT 热电织物两端电压的升高,PP/PEDOT 热电织物所产生的热能辐射也会增加。而 PP/PEDOT 热电织物辐射出的热能是焦耳热($Q = U^2t/R$,其中: U 为附加电压, V ; t 为加电压时间, s ; R 为导电织物电阻, Ω),故而当 PP/PEDOT 热电织物自身电阻 R 固定时,PP/PEDOT 热电织物的热辐射量与附加电压成正相关关系。

2.3 PP/PEDOT 热电织物热电性能分析

PEDOT:Tos 是一种良好的热电材料,具有良好的热电效应,能够直接将热能转化为电能。为验证

所制备的 PP/PEDOT 热电织物的热电转换效果,实验构建热电转换装置进行热电转化测试,如图 9 所示。通过图 9(a)和图 9(b)的对比,可观察到提供热源前后转换装置的电压输出和温差变化。从图 9(a)可以观察到,当冷热端温差 ΔT 为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,热电转化装置的输出电压趋近于 0。当给热端提供热源时(见图 9(b)),冷热端温差为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,热电转换装置的输出电压大幅度增加,达到 0.3 mV 。实验中还可观察到,当热源热能稳定输出时所输出电压也是稳定输出;而随着热源热能辐射的衰弱,所输出电压则逐步减弱。由此可知,热电转换装置的电压输出与热源热能辐射的密度与大小密切相关。由此也可证明,实验制备的 PP/PEDOT 热电织物具有热电转换效能。同时由弯曲实验可知,PP/PEDOT 热电织物兼具的柔韧特性使得其能够被应用于智能可穿戴领域。

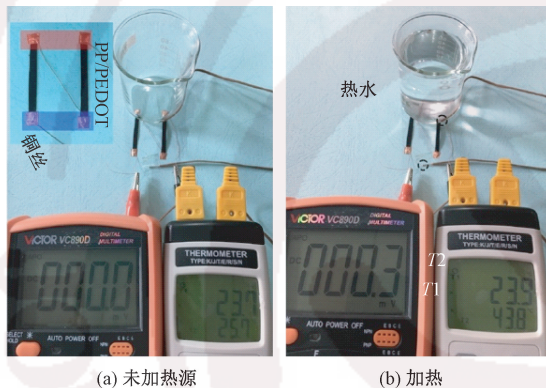


图 9 纺织热电装置热电转换测试

Fig.9 Thermoelectric conversion test of textile thermoelectric device. (a) Without heating; (b) With heating

3 结 论

本文采用低温原位界面聚合方法成功地在聚丙烯(PP)非织造布表面沉积大量的对甲苯磺酸离子掺杂聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT:Tos),制备得到具有壳核结构的 PP/PEDOT 热电织物,其具有良好柔韧性和导电性,电导率可达 2.1 S/cm 。此外,PP/PEDOT 热电织物还具有热电和电热性能。当在 PP/PEDOT 热电织物的两端附加 10 V 的电压,可将织物表面的温度升高近 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当将所构建的热电转化装置放置在温差为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度梯度场中时,其能持续输出 0.3 mV 的电压。本文通过低温原位界面聚合方法成功制备出兼具热电和电热转化特性的柔性导电织物,为生产柔性多功能导电织物提供了一种可行的方式。同时,所制备的导电织物

在智能可穿戴及智能服装领域将有良好的应用前景。

FZXB

参考文献:

- [1] BHARTI M, SINGH A, SAMANTA S, et al. Flexo-green polypyrrole-silver nanocomposite films for thermoelectric power generation [J]. Energy Conversion & Management, 2017, 144:143-152.
- [2] LI J, TANG X, LI H, et al. Synthesis and thermoelectric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline[J]. Synthetic Metals, 2010, 160(11/12): 1153-1158.
- [3] YUE R, CHEN S, LU B, et al. Facile electrosynthesis and thermoelectric performance of electroactive free-standing polythieno[3,2-b]thiophene films[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011, 15(3):539-548.
- [4] HU X, CHEN G, WANG X, et al. Tuning thermoelectric performance by nanostructure evolution of a conducting polymer [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(42): 20896-20902.
- [5] YAO Q, CHEN L, ZHANG W, et al. Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyaniline hybrid nanocomposites [J]. ACS Nano, 2010, 4(4):2445-2451.
- [6] YU C, KIM Y S, KIM D, et al. Thermoelectric behavior of segregated-network polymer nanocomposites [J]. Nano Letters, 2008, 8(12):4428-4432.
- [7] JIA Y, SHEN L, LIU J, et al. An efficient PEDOT-coated textile for wearable thermoelectric generators and strain sensors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019,7(12):3496-3502.
- [8] LIU J, JIA Y, JIANG Q, et al. Highly conductive hydrogel polymer fibers toward promising wearable thermoelectric energy harvesting [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(50):44033-44040.
- [9] BUBNOVA O, KHAN Z U, MALTI A, et al. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)[J]. Nature Materials, 2011, 10(6): 429-433.
- [10] WU Q, HU J. A novel design for a wearable thermoelectric generator based on 3D fabric structure[J]. Smart Materials and Structures, 2017,26(4): 045037.
- [11] GHOSH S, GANGULY S, REMANAN S, et al. Fabrication and investigation of 3D tuned PEG/PEDOT; PSS treated conductive and durable cotton fabric for superior electrical conductivity and flexible electromagnetic interference shielding [J]. Composites Science and Technology, 2019,181: 107682.
- [12] HYLAND M, HUNTER H, LIU J, et al. Wearable thermoelectric generators for human body heat harvesting[J]. Applied Energy, 2016,182:518-524.
- [13] RYAN J D, MENGISTIE D A, GABRIELSSON R, et

- al. Machine-washable PEDOT; PSS dyed silk yarns for electronic textiles [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(10):9045-9050.
- [14] ANDREW T L, ZHANG L, CHENG N, et al. Melding vapor-phase organic chemistry and textile manufacturing to produce wearable electronics [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(4):850-859.
- [15] TAGGART D K, YANG Y, KUNG S C, et al. Enhanced thermoelectric metrics in ultra-long electrodeposited PEDOT nanowires [J]. *Nano Letters*, 2010, 11(1):125-131.
- [16] SINGH K, OHLAN A, SAINI P, et al. Poly (3,4 - ethylenedioxythiophene) γ - Fe_2O_3 polymer composite-super paramagnetic behavior and variable range hopping 1D conduction mechanism-synthesis and characterization [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 19(3):229-236.
- [17] LI C, IMAE T. Electrochemical and optical properties of the poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) film electropolymerized in an aqueous sodium dodecyl sulfate and lithium tetrafluoroborate medium [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(7):2411-2416.

(上接第 173 页)

- [7] 皇甫志杰, 郝尚, 张维. 复合无氟修饰与碱刻蚀协同制备涤纶织物超疏水表面 [J]. *印染*, 2019, 45(11): 11-16, 42.
HUANGFU Zhijie, HAO Shang, ZHANG Wei. Composite fluorine-free modification combined with alkali etching to prepare superhydrophobic surface of polyester fabric [J]. *China Dyeing & Finishing*, 2019, 45(11): 11-16, 42.
- [8] 李倩, 徐丽慧, 张健国, 等. 碱刻蚀涤纶织物构筑超疏水表面 [J]. *上海纺织科技*, 2015, 43(9): 39-43.
LI Qian, XU Lihui, ZHANG Jianguo, et al. Alkali etching of polyester fabrics and preparation of the superhydrophobic surface [J]. *Shanghai Textile Science & Technology*, 2015, 43(9): 39-43.
- [9] 盛宇, 徐丽慧, 孟云, 等. 用 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶制备超疏水光催化防紫外线织物 [J]. *纺织学报*, 2019, 40(7): 90-96.
SHENG Yu, XU Lihui, MENG Yun, et al. Preparation of superhydrophobic, photocatalytic and UV-blocking textiles based on $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ composite aerogels [J]. *Journal of Textile Research*, 2019, 40(7): 90-96.
- [10] 张维, 邢红立, 皇甫志杰. 基于层层自组装技术构筑棉织物超疏水表面 [J]. *针织工业*, 2019(10): 23-27.
ZHANG Wei, XING Hongli, HUANGFU Zhijie. Construction of super-hydrophobic cotton fabric based on layer-by-layer self-assembly technology [J]. *Knitting Industries*, 2019(10): 23-27.