

纳米纤维素/环氧树脂复合物用作 柔性有机太阳能电池基底

王瑞平¹, 余煌¹, 袁长龙¹, 汪加胜², 唐舫成², 陶劲松^{1*}

(1. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 广州鹿山新材料股份有限公司, 广东 广州 510530)

摘要: 为了解决柔性有机太阳能电池基底热膨胀系数大、基底热稳定性不佳的问题, 采用纳米纤维素透明薄膜浸渍环氧树脂制得了复合材料, 将该复合材料用作柔性有机太阳能电池基底。对其热学、光学、力学性能进行了表征和测试。结果表明: 与纯环氧树脂相比, 复合膜的热膨胀系数由 $4.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 下降至 $1.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 透光率可达 89%, 表面平滑 (粗糙度 2.15 nm), 机械性能良好。在该基础上, 在复合基底上制备聚(3,4-乙撑二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸盐导电电极, 将制得的电极分别在 70 °C 和 -15 °C 环境下放置 3 h, 然后对其进行了表面形貌、电导率等测试, 结果表明, 温度变化时电极材料与基底结合良好无开裂, 电导率稳定 (829~872 S/cm)。

关键词: 纳米纤维素; 环氧树脂; 热学性能; 基底复合膜; 柔性有机太阳能电池; 有机电化学与工业

中图分类号: TQ352.77 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)03-0499-07

Nanocellulose/Epoxy Resin Composites as Flexible Organic Solar Cell Substrates

WANG Rui-ping¹, YU Huang¹, YUAN Chang-long¹, WANG Jia-sheng²,
TANG Fang-cheng², TAO Jin-song^{1*}

(1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. Guangzhou Lushan New Material Co., Ltd., Guangzhou 510530, Guangdong, China)

Abstract: In order to solve the problem of high expansion coefficient and poor thermal stability of the flexible organic solar cell substrates, cellulose nanofibrils reinforced epoxy resin composite as a flexible substrate of organic solar cell was prepared. The thermal, optical and mechanical properties of the composite were characterized and tested. The results showed the thermal expansion coefficient of the composite film was $1.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, lower than that of pure epoxy resin ($4.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). The composite film had outstanding light transmittance (89%), smooth surface (roughness 2.15 nm), and good mechanical properties. Subsequently, poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate conductive electrode was deposited on the composite substrate. The prepared electrodes were placed at 70 °C and -15 °C for 3 h, respectively, and then tested for surface morphology, electrical conductivity, etc. The results proved that the electrode material was well combined with the substrate without cracking when the temperature changed, and the conductivity remained stable (829~872 S/cm).

Key words: cellulose nanofibrils; epoxy resin; thermal performance; nanocomposite substrate; flexible organic solar cells; electro-organic chemistry and industry

Foundation items: Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (2017A010103006); Guangzhou Municipal Science and Technology Program (201804010368); Guangzhou Development Zone

收稿日期: 2018-07-30; 定用日期: 2018-12-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180563

基金项目: 广东省科技计划项目 (2017A010103006); 广州市科技计划项目 (201804010368); 广州市开发区国际科技合作项目 (2017GH35)

作者简介: 王瑞平 (1994—), 女, 硕士生, E-mail: wangruiping08@163.com。联系人: 陶劲松 (1976—), 男, 副研究员, E-mail: jstao@scut.edu.cn。

International Scientific and Technological Cooperation Project (2017GH35)

柔性有机太阳能电池 (Organic solar cell, OSC) 是利用光伏效应将太阳能直接转换成电能的装置^[1-2]。相对于传统的晶硅太阳能电池, 柔性有机太阳能电池可以通过卷对卷印刷生产工艺在聚合物基底上制备, 质量轻, 便携, 可以折叠、卷曲, 易于大面积生产, 且其制备及封装工艺得到了简化, 生产成本也随之降低^[3-6], 其有利于缓解全球能源与环境问题, 是最有前景的器件之一。在 OSC 的制作中, 基底材料的选取至关重要, 基底对有机太阳能电池起支撑和保护作用, 是实现柔性的关键。

目前, 可用于有机太阳能电池柔性基底的材料有不锈钢、铝等金属薄板和高分子聚合物等^[7-8]。其中聚合物透明性好, 质量轻, 易于制备, 是一种具有广阔应用前景的基底材料, 最常见的有聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)、聚酰亚胺 (PI)、环氧树脂等^[9-12]。但聚合物材料作为有机太阳能电池基底仍存在问题, 如: 聚合物不耐高温, 热膨胀系数 (Coefficient of thermal expansion, CTE) 高, 热稳定性差^[13-14]。常用的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的 CTE 为 $3.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 容易发生热变形, 此外, 其玻璃化温度较低, 用作柔性 OSC 基底, 当温度高于玻璃化温度时, 其 CTE 会急剧增大导致器件性能不稳定^[15-17]; PI 耐高温性能良好, 玻璃化温度可达 350°C 左右, CTE 在 $(2.0\sim 4.5) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 但 PI 通常是黄色, 导致其透光率较低, 一般在 $40\%\sim 70\%$, 而且价格昂贵, 不适用于用作 OSC 的基底材料^[18-20]。以上基底存在不够透明或热膨胀系数大的问题。对于柔性 OSC, 基底透明才能制成效率更高的倒置结构, 而低热膨胀系数对基底材料则更为重要。这是因为柔性 OSC 使用时长期暴露在室外, 部分地区昼夜温差较大, 过高的 CTE 会使得基底在环境温度变化中与器件的其他连接层如电极层脱落, 从而导致器件损坏, 使用寿命缩短。因此, 开发一种低成本、透明、热膨胀系数低并且机械性能好的基底材料对于柔性 OSC 研发非常关键。

在常用聚合物中, 环氧树脂成本低、透明、物理机械性能和电绝缘性能优良、固化方便, 在 OSC 基底材料中具有巨大的应用潜力。然而, 其具有韧性不足、耐热性能不高的缺点, 这在一定程度上限制了其在工程上的应用。有研究人员在环氧树脂中引入细微的刚性无机粒子对环氧树脂进行改性, 如纳米无机填料二氧化钛、碳酸钙、硅酸盐等^[21-22], 这主要是利用刚性粒子产生的拉伸应力来有效抑制基体树脂裂纹的扩展, 在机械性能方面起增韧作用,

对热性能影响不大。固化后的改性环氧体系两相相容性差, 界面作用力较弱, 改性效果并不明显。虽然有研究人员用纳米纤维素对环氧树脂进行了改性^[23-27], 也是研究机械性能的较多^[28-30], 而专门针对柔性太阳能电池基底的改性报道还很少。

纳米纤维素 (Cellulose nanofibrils, CNF) 是通过化学、机械、酶解法等不同方法对天然纤维素进行处理得到的高结晶度产物^[31-33]。相比于天然纤维素, CNF 具有极大的长径比、较小的密度以及较高的结晶度, 较大的比表面积和界面比, 还具有良好的成膜性, 由其制得的薄膜透光率可达 90% 以上^[34-36], 热稳定性良好, CTE 可低至 $2.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 机械性能优异, 其抗张强度和杨氏模量分别可达 233 MPa 和 6.9 GPa ^[37-40], 此外, CNF 还具有表面粗糙度低、柔韧性好、氧气阻隔性能好等特点^[41-42]。CNF 的这些特性使其成为一种良好的聚合物增强材料, 能有效改善聚合物的热学性能, 降低聚合物的 CTE。

本文采用 CNF 膜与双酚 A 型环氧树脂 (Epoxy) 复合得到一种高透明、低热膨胀系数的柔性 OSC 基底材料, 并对材料的热学、光学、力学性能进行了表征与测试。在此基础上, 以复合材料为基底制作柔性 OSC 的阳极, 检测在温度变化中, 电极的表面形态及电导率。本文结果有望解决目前柔性有机太阳能电池基底热膨胀系数大的问题, 可提高器件的使用寿命, 获取一种低成本、透明和热性能良好的柔性 OSC 基底新材料。

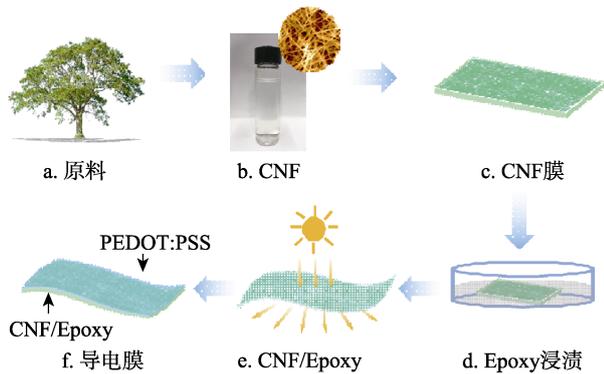
1 实验部分

1.1 原料和试剂

漂白亚硫酸盐针叶木浆板, 广州造纸集团有限公司; 双酚 A 型环氧树脂 (Epoxy)、固化剂 (HZ-01), 北亚化工有限公司; 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基 (TEMPO), AR, 美国 Sigma-Aldrich 公司; Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NaBr 、 NaOH , AR, 天津市诺克科技发展有限公司; HCl , AR, 广州化学试剂厂; NaClO , 有效氯质量分数 $\geq 7.5\%$, 天津市富宇精细化工有限公司; 聚 (3,4-乙撑二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS), AR, 北京酷尔化学科技有限公司; 十二烷基苯磺酸, AR, 南京化学试剂股份有限公司。

1.2 制备

纳米纤维素与环氧树脂制备透明导电 OSC 基底示意图如下所示。



纤维素原料 (a) 首先经过化学处理制得浆板, 然后采用 TEMPO/NaCl/NaClO 氧化体系将纤维素 C-6 伯羟基转化为羧基制得 CNF 悬浮液 (b), 氧化后得到尺寸分布均一, 且具有极大长径比的纳米纤维素悬浮液 (b 中放大图), 再将其抽滤、干燥制成 CNF 薄膜 (c)。采用浸渍法将 CNF 膜与 Epoxy 浸渍复合 (d), 得到柔性、透明的 CNF/Epoxy 复合膜 (e)。在复合膜上加工制备一层导电的聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) 薄膜制得透明导电的阳极材料 (f), 以此为基础电极便可以进一步制作柔性 OSC 器件。

1.2.1 CNF 制备

取 4 g 绝干针叶木浆板粉碎, 分别配制 0.1 mol/L 碳酸钠和 0.1 mol/L 碳酸氢钠溶液并按体积比 3 : 2 配制缓冲液, 取 300 mL 倒入盛有碎浆板的烧杯中, 用手持式搅拌机充分分散。分别称量 0.064 g TEMPO 和 0.4 g NaBr 并溶解倒入针叶木浆液中, 磁力搅拌。量取 40 mL 有效氯质量分数 $\geq 7.5\%$ 的 NaClO 溶液倒入到浆液中, 用 2 mol/L 氢氧化钠调节 pH 在 10.0~11.0。待溶液颜色消失, pH 不再变化时, 持续搅拌 12 h。反应完毕, 用去离子水充分抽滤, 洗涤。然后用 1 mol/L 的 HCl 溶液酸化, 在不断搅拌下调节溶液 pH 为 1, 用去离子水抽滤洗去残余的 HCl, 经过超高压纳米均质机均质后制成纳米纤维素的悬浮液, 在 4℃ 下储存, 备用。

1.2.2 CNF 膜制备

取制得的固含量 0.75% 的 CNF 悬浮液于砂芯漏斗中, 通过相连的真空泵抽滤成膜, 并在烘箱中 45℃ 干燥 24 h, 制得 CNF 膜。

1.2.3 CNF/Epoxy 复合膜制备

将环氧树脂及其脂肪胺固化剂按质量比 2 : 1 混合并除气, 取出干燥后的 CNF 膜称重。将称重后的 CNF 膜浸渍在配制的环氧树脂中 10 min, 取出后放在两个聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 膜中间并在 0.09 MPa 下固化 24 h, 制得 CNF/Epoxy 复合膜。称取复合膜的质量, 计算出 CNF 的质量分数为 20%。

1.2.4 PEDOT:PSS 导电层制备

将常温固化后的 CNF/Epoxy 复合膜浸入 PEDOT:PSS 分散液中 10 min 后将薄膜取出, 80℃ 干燥 20 min。将十二烷基苯磺酸 (DBSA) 配制为浓度 3 mol/L 的水溶液, 将其在加热磁力搅拌器上加热, 50℃ 下搅拌 24 h。将 DBSA 溶液滴在薄膜上, 80℃ 下干燥, 15 min 后停止加热, 用去离子水对薄膜表面的 DBSA 进行清洗, 然后 80℃ 继续加热干燥 10 min, 制得 PEDOT:PSS 导电层。

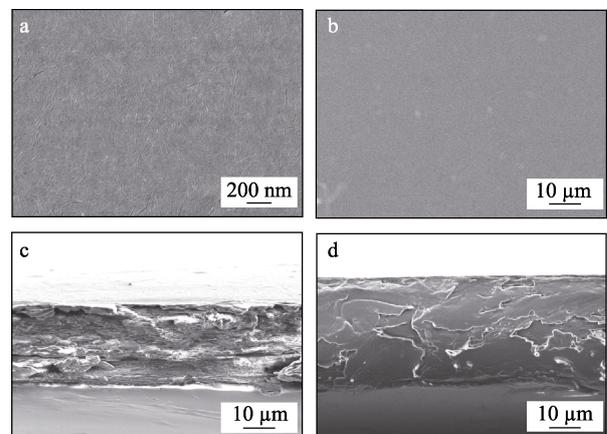
1.3 结构表征与性能测试

采用德国 Zeiss 公司 EVO18 扫描电子显微镜 (SEM) 在 10 kV 加速电压下观察复合膜表面的微观结构; 采用德国 Bruker 公司 VERTEX 70 红外光谱 (FTIR) 仪在分辨率为 4 cm^{-1} 时测试物质官能团; 采用美国 TA Instrument 公司 Q500 热重分析仪以 10℃/min 的升温速率在氮气流中升温到 600℃ 测试热分解温度; 采用热机械分析仪在氮气环境中以 5℃/min 的升温速率测试玻璃化温度、热膨胀系数; 采用北京普析通用仪器有限责任公司 TU-1810 紫外-可见分光光度计测试波长 200~1000 nm 的透光率; 采用 Instron5565 万能材料试验机在拉伸速率为 10 mm/min 时测试膜的机械性能; 采用 HPS2523 型镀膜方块电阻测试仪测 PEDOT:PSS 薄膜的方块电阻并计算其电导率; 采用德国 Bruker 公司 Multimode 8 原子力显微镜 (AFM) 观测薄膜的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 基底材料表面及内部微观结构分析

基底的表面结构对柔性 OSC 的性能有重要的影响, 平滑的表面有利于下一步器件的堆叠制作。基底材料的表面及内部微观结构见图 1。



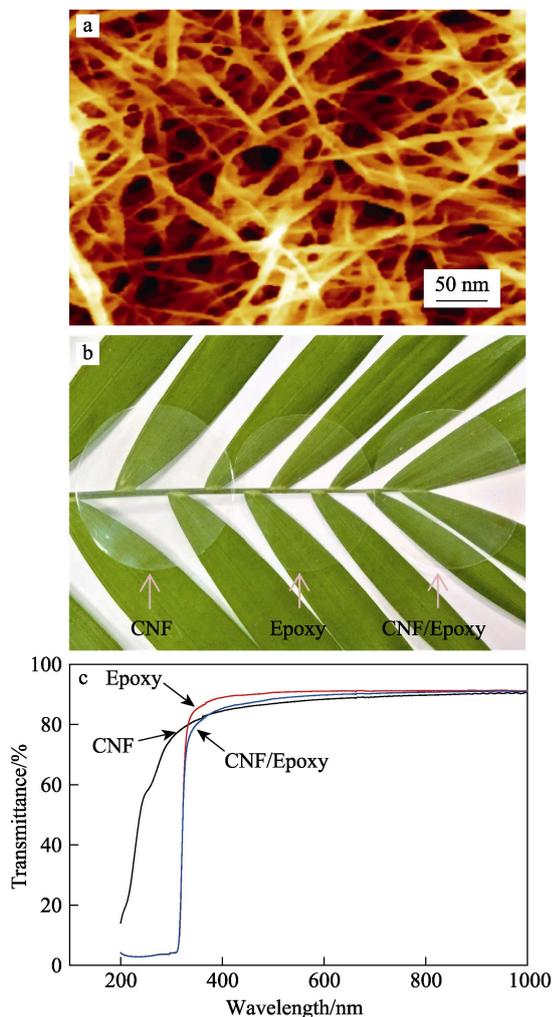
a—CNF 膜; b—CNF/Epoxy 复合膜; c—CNF 膜断面图; d—CNF/Epoxy 复合膜断面图

图 1 不同基底材料表面及内部微观结构的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of the surface and internal microstructure of the substrate materials

图 1a 是 CNF 膜的 SEM 图, 可以看到, 纳米纤维素相互交织、均匀分布, 表面平滑, 此性能有利于与 Epoxy 复合形成平滑的基底。图 1b 是 CNF/Epoxy 复合膜的 SEM 图, 可以看到, 复合膜表面较为平整。图 1c 是 CNF 的截面图, 可以看出 CNF 内部是由纤维状物质堆积而成具有孔隙结构的薄膜; 在图 1d CNF/Epoxy 复合膜的截面图中, 几乎看不到纤维状物质, 截面较平滑, 说明 Epoxy 浸渍到了 CNF 中, 与 CNF 产生了良好的界面结合。

2.2 光学性测试

透光率是柔性 OSC 基底材料的一个重要指标, 对器件的效率有重要影响。图 2 为基底材料 CNF 以及 CNF/Epoxy 的光学性能分析。



a—CNF 的 AFM 图; b—膜材料光学图片; c—透光率

图 2 纳米纤维素的形态及膜材料光学性能

Fig. 2 Morphology of CNF and optical properties of film materials

从图 2a 可以看出, CNF 薄膜组成纤维的直径约 20 nm, 且具有较大的长径比, 尺寸均一。因为其纳米纤维直径小于可见光波长 (380~760 nm) 的 1/10, 因此光线能几乎无损失的衍射通过, 从而具有良好

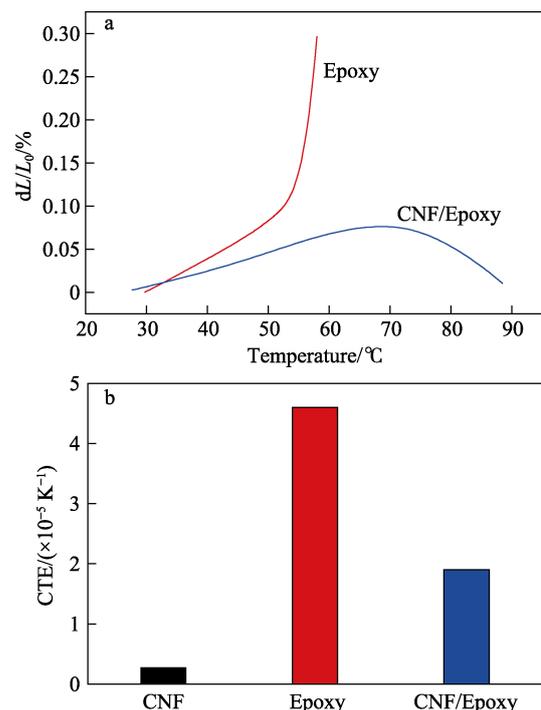
的透光性^[43]。图 2b 自左而右分别是 CNF 膜、Epoxy 膜、CNF/Epoxy 膜, 可以看出, CNF 膜具有高度的透明性, 可见纳米纤维对可见光的散射极低, 从而使其具有高透光率。从图 2b 也可以看出, 纯 Epoxy 形成的薄膜较透明, 与 CNF 复合后, 复合薄膜依然具有较高的透明性。CNF 薄膜、Epoxy 薄膜和 CNF/Epoxy 薄膜宏观观察透明度比较接近, 表面平滑, 薄膜均匀性较好, 这也印证了图 1 的相关微观结构结论。

为了进一步定量分析基底材料的光学性能, 对其进行了透光性分析。图 2c 是 CNF 膜、Epoxy 膜和 CNF/Epoxy 复合膜在波长 200~1000 nm 处的透光率曲线。可以看出, CNF 膜在 600 nm 处的透光率为 88%, Epoxy 薄膜透光率较高, 为 91%, 与 CNF 复合后薄膜的透光率为 89%。与 Epoxy 膜相比, 复合膜的透光率虽然略有降低, 但仍能满足柔性 OSC 基底材料透光率高于 85% 的要求^[44-45]。

2.3 热性能测试

无论是在器件的制备还是使用过程中基底材料的热稳定性对于柔性 OSC 都至关重要, 热稳定性差的基底材料会损坏器件, 降低 OSC 使用寿命, 图 3 是基底材料的热性能分析结果。

图 3a 是 Epoxy 膜和 CNF/Epoxy 复合膜的热机械分析 (TMA) 测试曲线, 纵坐标表示样品长度的相对变化量。从图中可以得到 Epoxy 的玻璃化转变温度 (T_g) 约为 52.7 °C, 复合膜的 T_g 升高了 36%, 达到 71.8 °C。这是由于 CNF 的加入, 降低了 Epoxy 分子链的柔顺性和规整性, 减缓了 Epoxy 的热运动, 阻碍了环氧树脂高分子链段的松弛过程, 从而导致

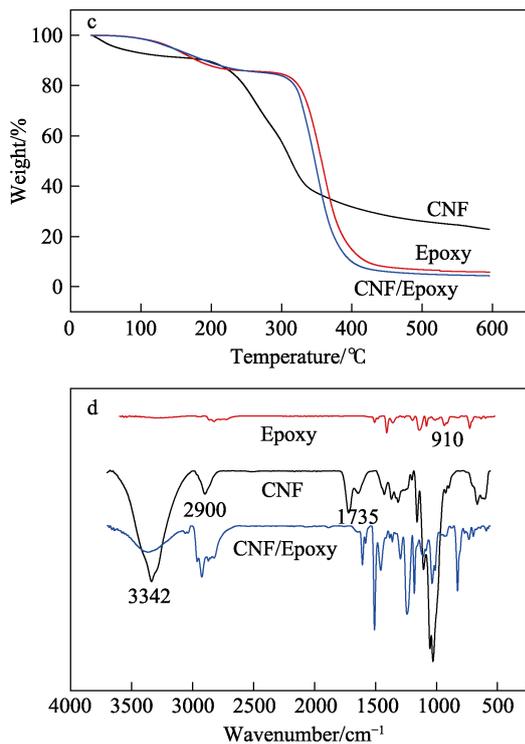


a—CNF 的 AFM 图; b—膜材料光学图片; c—透光率

图 2 纳米纤维素的形态及膜材料光学性能

Fig. 2 Morphology of CNF and optical properties of film materials

从图 2a 可以看出, CNF 薄膜组成纤维的直径约 20 nm, 且具有较大的长径比, 尺寸均一。因为其纳米纤维直径小于可见光波长 (380~760 nm) 的 1/10, 因此光线能几乎无损失的衍射通过, 从而具有良好



a—TMA 分析; b—热膨胀系数分析; c—热分解温度分析; d—CNF、Epoxy、CNF/Epoxy 的红外谱图

图 3 不同基底材料的热性能分析及红外光谱图

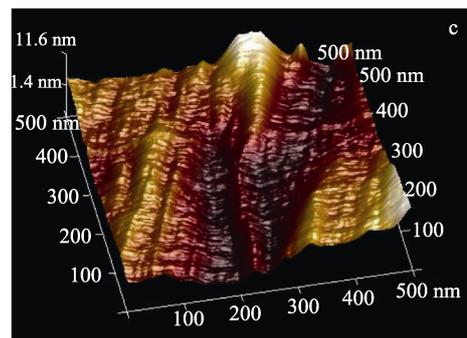
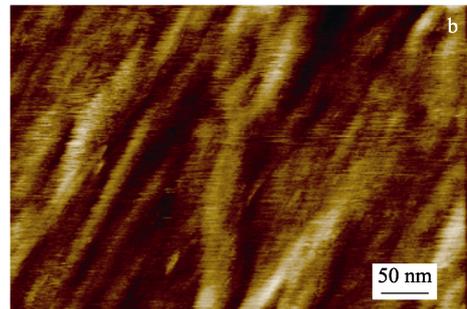
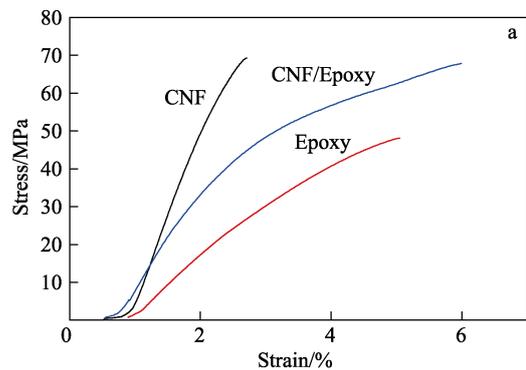
Fig. 3 Thermal performance analysis results and FTIR spectra of different substrate materials

Epoxy 玻璃化温度提高。从图 3a 中可以看到, 当温度低于玻璃化温度时, 曲线变化缓慢, 样品尺寸变化较小, 随着温度的升高, 当高于玻璃化温度后曲线变化明显, 样品尺寸变化增大, 热变形程度增加。图 3b 是 Epoxy 和 CNF/Epoxy 复合膜的热膨胀系数。从图中可以看出, Epoxy 的热膨胀系数为 $4.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, CNF 的添加显著降低了 Epoxy 的热膨胀系数, 复合后薄膜的热膨胀系数降低了 58.6%, 为 $1.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。热膨胀系数的降低是由于添加了热膨胀系数为 $2.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 的 CNF, 使浸渍后的 CNF/Epoxy 复合薄膜能够有效抑制环氧树脂分子的高热膨胀系数, 保留了 CNF 的优良热稳定性; 另外, 由于 CNF 的添加, 降低了 Epoxy 在热作用下分子的松弛作用, 从而减缓了复合膜的热变形进程, 提高了尺寸稳定性。图 3c 是 CNF、Epoxy 和复合膜的热分解温度曲线。从图中可以看到, CNF 的初始分解温度在 220 °C 左右, Epoxy 的初始分解温度较高, 在 340 °C 左右, 复合后初始分解温度略有降低, 但从图中可以看到在初始分解阶段, 复合膜和 Epoxy 的失重率差别较小, 所以 CNF 对 Epoxy 热分解温度基本没有影响。图 3d 是 CNF、Epoxy 和复合膜红外光谱图。CNF 的红外谱图中, 3342 cm^{-1} 处是羟基的伸缩振动吸收峰, 2900 cm^{-1} 处是 C—H 的伸缩振动峰, 1735 cm^{-1}

处是羧酸基团中 C=O 的伸缩振动峰。Epoxy 的红外光谱图中, 910 cm^{-1} 处是环氧基团的吸收峰。从复合膜的谱图中可以看到并没有新的特征峰产生, 说明 CNF 膜与 Epoxy 之间是物理交联, 并没有产生化学结合, 复合膜的谱图可以看做是 CNF 和 Epoxy 谱图的叠加。因此, CNF 对 Epoxy 热性能的影响可能是 CNF 在 Epoxy 网络中物理交联穿插造成的。

2.4 机械性能和表面平整度测试

柔性 OSC 因为经常卷曲, 同时基底材料对器件起支撑和保护作用, 因此要求基底具有良好的机械性能。复合膜的力学性能和表面性能测试见图 4。



a—应力-应变曲线; b—AFM 图; c—三维 AFM 图

图 4 CNF/Epoxy 复合膜的力学性能和表面性能

Fig. 4 Mechanical properties and surface properties of CNF/Epoxy composite film

图 4a 是 CNF、Epoxy 和 CNF/Epoxy 复合膜的应力-应变曲线。与 Epoxy 膜相比, 复合膜的抗张强度和杨氏模量分别提高了 43.9% 和 45.7%。说明 CNF 在 Epoxy 中起到了明显的增强效果, 提高了 Epoxy 的机械性能。这是由于纳米尺寸的 CNF 通过氢键形

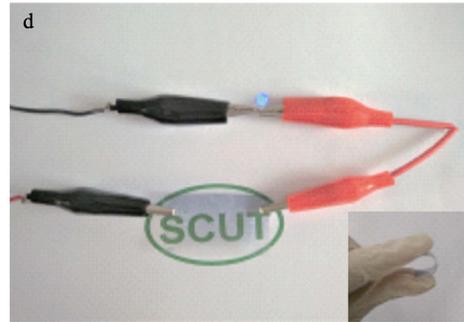
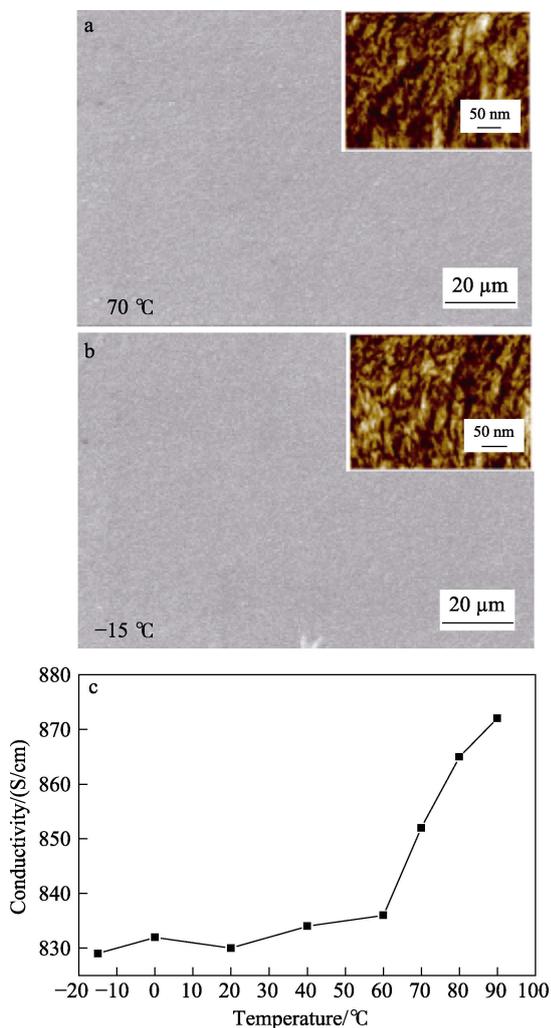
成的网状结构使其具有较高的机械强度，复合过程中机械性能良好的 CNF 与 Epoxy 的紧密结合增强了 Epoxy 的强度。

柔性 OSC 器件制作是采用层叠式，基底的不平整会反映到阳极材料上。不平整的基底会造成不平整的阳极，从而容易击穿而造成黑点，因此要求基底具有平滑的表面。图 4b 和 4c 分别是 CNF/Epoxy 复合膜的 AFM 平面图和三维 AFM 高度图，从图 4b 可以看到，复合膜表面平整，膜厚度起伏较小，从图 4c 可以计算出 CNF/Epoxy 复合膜的表面粗糙度为 2.15 nm，可以用来沉积器件的导电层。

2.5 耐热性能及导电性测试

柔性 OSC 基底要求能经受环境的高低温要求。CNF/Epoxy 复合膜上镀导电层后的 SEM、AFM 图及电导率测试见图 5。

图 5a、b 是将基底镀 PEDOT:PSS 导电层后的薄膜分别在 70 °C 和 -15 °C 环境下放置 3 h 后的 SEM 图和局部 AFM 图。由图 5a、b 可以看到，分别在不同温度下处理的薄膜均具有平整的表面，导电层并未出现开裂，结合良好，这与基底良好的热稳定性相关。



a—70 °C 时 SEM (AFM 插图); b—-15 °C 时 SEM (AFM 插图); c—电导率; d—器件实物图

图 5 复合膜上镀导电层后的 SEM、AFM 图及电导率
Fig. 5 SEM, AFM images and conductivity of the composite film after plating a conductive layer

图 5c、d 是采用聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) 在基底上制备阳极后的导电性分析。图 5c 是在不同温度下薄膜对应的电导率。从图中可以看出，在 90 °C 时电导率最大，为 872 S/cm，不同温度下电导率都高于 800 S/cm，说明制备的导电阳极具有良好的导电性，且最大电导率接近周世杰^[15]等人在硬质玻璃基底上镀 PEDOT:PSS 导电层的电导率 (868 S/cm)，说明即使温差较大时，柔性复合膜基底依然具有良好的导电性。图 5d 是导电基底的实物图，可以看到将镀有导电 PEDOT:PSS 的 CNF/Epoxy 复合膜接入连接发光二极管的线路后，发光二极管依然保持较高的亮度，进一步说明基底具有良好的导电性。从图 5d 可以看出，制得的阳极材料具有良好的柔韧性。在温度变化环境下，导电阳极材料具有良好的表面性能、导电性和柔软性，具备了以此为基础，在上面进一步沉积功能层和阴极等材料来制作 OSC 器件的可行性。后续研究工作中，为了更大程度地增强复合膜的热稳定性，需要继续优化 CNF 与环氧树脂的结合，在此基础上进一步降低其热膨胀系数，提高基底热稳定性，实现器件性能的提升。

3 结论

采用 CNF 膜浸渍 Epoxy 的方法得到了热学性能良好的透明复合膜，并以复合膜为基底制备了透明导电阳极材料。与 Epoxy 相比，透明、低热膨胀系数的 CNF 添加使 CNF/Epoxy 复合膜的热膨胀系数降低了 58.6%、玻璃化转变温度提高了 19 °C 左右、抗张强度和杨氏模量分别提高了 43.9% 和 45.7%，同时 CNF/Epoxy 复合膜的透光率可达 89%，表面粗糙度低。而且其在 70 °C 和 -15 °C 下依然保持良好的贴合性能和良好的导电性。在复合膜上制备的 PEDOT:PSS 导电层的电导率可达 872 S/cm。结果表

明, CNF 与 Epoxy 复合之后的薄膜透明, 热学性能稳定, 适合用作器件的基底材料, 这为制备低 CTE、高透光率复合膜, 解决柔性 OSC 基底热稳定性差的问题提供了新思路, 也为进一步获取低成本、透明和热性能良好的柔性 OSC 基底新材料、提高器件的工作效率及使用寿命提供了理论基础。

参考文献:

- [1] Rudolph Melanie, Yoshida Tsukasa, Miura Hidetoshi, *et al.* Improvement of light harvesting by addition of a long-wavelength absorber in dye-sensitized solar cells based on ZnO and indoline dyes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(3): 1298-1311.
- [2] Lungenschmied Christoph, Dennler Gilles, Neugebauer Helmut, *et al.* Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, 91(5): 379-384.
- [3] Bao Yunna (鲍允娜). Zinc-plated photoanode for the fabric-type dye-sensitized solar cells[D]. Chongqing: Chongqing University (重庆大学), 2015.
- [4] Hanada Toru, NegishiTuyoto, Shiroishi Isao, *et al.* Plastic substrate with gas barrier layer and transparent conductive oxide thin film for flexible displays[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(11): 3089-3092.
- [5] Sun Mingxuan, Cui Xiaoli. Needle-shaped 3D dye-sensitized solar cells using anodized Ti wire and Pt nanoparticle/carbon fiber electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 223: 74-78.
- [6] Li Ming (李明), Mi Yiming (泌一鸣), Yan Zhi (言智). Solar cells prepared on different flexible substrates[J]. *Chinese Journal of Power Sources (电源技术)*, 2013, 37(8): 1385-1387.
- [7] Kim Se Hwan, Cheon Jun Hyuk, Kim Eung Bum, *et al.* High-performance hydrogenated amorphous silicon TFT on flexible metal foil with polyimide planarization[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354: 2529-2533.
- [8] Chen Yuanfu, Mei Yongfeng, Kaltofen Rainer, *et al.* Towards flexible magnetoelectronics: buffer-enhanced and mechanically tunable GMR of Co/Cu multilayers on plastic substrates[J]. *Advanced Materials*, 2010, 20(17): 3224-3228.
- [9] Yagyu Hitomi, Saito Tsuguyuki, Isogai Akira, *et al.* Chemical modification of cellulose nanofibers for the production of highly thermal resistant and optically transparent nanopaper for paper devices [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(39): 22012-22017.
- [10] Chen Jinbo (陈进波). Design and preparation of new flexible high transparent paper material and its application research[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2016.
- [11] Fang Zhiqiang, Zhu Hongli, Yuan Yongbo, *et al.* Novel nanostructured paper with ultrahigh transparency and ultrahigh haze for solar cells[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 765-773.
- [12] Zhang Yingchen (张迎春), Wu Hongyan (吴红艳). Flexible or thin-film solar cells with epoxy resin base film and its preparation method: CN103897339A[P]. 2014-07-02.
- [13] Weerasinghe Hasitha C, Huang Fuzhi, Cheng Yibing. Fabrication of flexible dye sensitized solar cells on plastic substrates[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(2): 174-189.
- [14] Ko Seung Hwan, Chung Jaewon, Pan Heng, *et al.* Fabrication of multilayer passive and active electric components on polymer using inkjet printing and low temperature laser processing[J]. *Sensors & Actuators A: Physical*, 2007, 134(1): 161-168.
- [15] Zhou Shijie (周世杰). The modification of PEDOT: PSS films and its application in flexible organic light-emitting diodes and organic solar cells[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2014.
- [16] Zardetto Valerio, Brown Thomas M, Reale Andrea, *et al.* Substrates for flexible electronics: a practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties [J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2011, 49(9): 638-648.
- [17] Park Yong Seok, Kim Han Ki, Jeong Soon Wook, *et al.* Highly flexible indium zinc oxide electrode grown on PET substrate by cost efficient roll-to-roll sputtering process[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(11): 3071-3074.
- [18] Choi Myeon Cheon, Hwang Jae Chul, Kim Chiwan, *et al.* New colorless substrates based on polynorbornene-chlorinated polyimide copolymers and their application for flexible displays[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(8): 1806-1814.
- [19] Jin Jungho, Ko Ji Hoon, Yang Seung Cheol, *et al.* Rollable transparent glass-fabric reinforced composite substrate for flexible devices[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(40): 4510-4515.
- [20] Jin Hyo Seong, Chang Jin Hae, Kim Jeong Cheol. Synthesis and characterization of colorless polyimide nanocomposite films containing pendant trifluoromethyl groups[J]. *Macromolecular Research*, 2008, 16(6): 503-509.
- [21] Lv Jiankun (吕建坤), Ke Yucai (柯毓才), Qi Zongneng (漆宗能), *et al.* Synthesis and mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites [J]. *Acta Materiae Compositae sinica(复合材料学报)*, 2002, 19(1): 117-121.
- [22] Zheng Yaping (郑亚萍), Ning Rongchang (宁荣昌). Progress of epoxy-nanocomposites[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2000, 28(3): 17-18.
- [23] Pan Jia (潘佳). Cellulose nanofibers-reinforced epoxy resin composite [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University(南京林业大学), 2012.
- [24] Kou Yanping (寇彦平). The influence of nanocellulose on structure and performance of the modified epoxy resin system[D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University (浙江农林大学), 2015.
- [25] Yan Ming (颜明), Song Bing (宋冰), Lu Hailong (陆海龙), *et al.* Preparation and characterization of cellulose-nanofibers/epoxy composites[J]. *China Pulp and Paper Industry (中华纸业)*, 2016, 37(14): 23-26.
- [26] Pan Jia (潘佳), Li Dagang (李大纲), Deng Qiaoyun (邓巧云), *et al.* Light transmittance study on cellulose nanofibers/epoxy resin composite film[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2012, 40(9): 108-111.
- [27] Shimazaki Yuzuru, Miyazaki Yasuo, Takezawa Yoshitaka, *et al.* Excellent thermal conductivity of transparent cellulose nanofiber/ epoxy resin nanocomposites[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(9): 2976-2978.
- [28] Ye Zhipeng (叶志鹏), Zhang Yan (张艳), Kou Yanping (寇彦平), *et al.* Effect of cellulose nanofiber on structure and mechanical properties of epoxy/poly(*ε*-caprolactone)blends[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2015, 31(11): 91-96.
- [29] Dong Yuancai (董元彩), Meng Wei (孟卫). Preparation and property of EP/TiO₂ nanocomposite[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 1999, 27(6): 37-38.
- [30] Lu Jue, Askeland Per, Drzal Lawrence T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications[J]. *Polymer*, 2008, 49(5): 1285-1296.
- [31] Isogai Akira, Saito Tsuguyuki, Fukuzumi Hayaka. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 71-85.
- [32] Wagberg Lars, Decher Gero, Norgren Magnus, *et al.* The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2008, 24(3): 784-795.
- [33] Janardhan Sreeekumar, Sain Mohini M. Isolation of cellulose microfibrils-an enzymatic approach[J]. *Bioresources*, 2007, 1(2): 176-188.
- [34] Wang Qian (王茜). Preparation and properties of cellulose nanofibers paper-based flexible electrochromic supercapacitors[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology (北京理工大学), 2014.
- [35] Fukuzumi Hayaka, Saito Tsuguyuki, Iwata Tadahisa, *et al.* Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(1): 162-165.
- [36] Yao Yonggang, Tao Jinsong, Zou Jianhua, *et al.* Light management in plastic-paper hybrid substrate towards high-performance optoelectronics [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(7): 2278-2285.
- [37] Okita Yusuke, Fujisawa Shuji, Saito Tsuguyuki, *et al.* TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils dispersed in organic solvents[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(2): 518-522.
- [38] Nogi Masaya, Yano Hiroyuki. Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry[J]. *Advanced Materials*, 2010, 20(10): 1849-1852.
- [39] Zeng Xiaoyan, Zhang Qikai, Yu Rongmin, *et al.* A new transparent conductor: silver nanowire film buried at the surface of a transparent polymer[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(40): 4484-4488.
- [40] Nogi Masaya, Yano Hiroyuki. Optically transparent nanofiber sheets by deposition of transparent materials: a concept for a roll-to-roll processing[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(23): 374-376.
- [41] Huang Jia, Zhu Hongli, Chen Yuchen, *et al.* Highly transparent and flexible nanopaper transistors[J]. *Acs Nano*, 2013, 7(3): 2106-2113.
- [42] Fu Junjun (付俊俊), Tian Yan (田彦), Tao Jinsong (陶劲松). The surface groups and chemical modification of nanocrystalline cellulose[J]. *China Pulp & Paper (中国造纸)*, 2018, 37(1): 50-59.
- [43] Nogi Masaya, Iwamoto Shinichiro, Nakagaito Antonio Norio, *et al.* Optically transparent nanofiber paper[J]. *Advanced Materials*, 2010, 21(16): 1595-1598.
- [44] Fan Xi, Wang Jinzhao, Wang Hanbin, *et al.* Bendable ITO-free organic solar cells with highly conductive and flexible PEDOT: PSS electrodes on plastic substrates[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(30): 16287-16295.
- [45] Liao Huaqiang, Wu Yiqiong, Wu Meiyu, *et al.* Aligned electrospun cellulose fibers reinforced epoxy resin composite films with high visible light transmittance[J]. *Cellulose*, 2012, 19(1): 111-119.