复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

PEDOT：PSS及其纳米复合材料热电性质的研究进展

鲍程鹏 周亚杰 董岚 吴子华 李奕怀 谢华清 王元元

Research progress in thermoelectric properties of PEDOTPSS and its nanocomposites

BAO Chengpeng, ZHOU Yajie, DONG Lan, WU Zihua, LI Yihuai, XIE Huaqing, WANG Yuanyuan

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220505.001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

N型Ag_2Te@PEDOT:PSS复合材料薄膜的制备与热电性能

Preparation and thermoelectric properties of N type Ag_2Te@PEDOT:PSS composite films

复合材料学报. 2021, 38(7): 2284–2294 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210312.003

聚3, 4–乙烯二氧噻吩: 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–ethyl–enedioxythiophene): 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

有机–无机复合气凝胶的制备及其阻燃性能研究进展

Research progress on preparation and flame retardant properties of organic–inorganic composite aerogel

复合材料学报. 2021, 38(7): 2056–2069 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210324.002

基于化学气相沉积石墨烯/PEDOT–PSS共混复合材料的导电薄膜

Conductive film based on CVD graphene/PEDOT–PSS hybrid composites

复合材料学报. 2018, 35(1): 180–184 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170509.003

金属–有机骨架抗菌复合材料与纤维的研究进展及应用

Research progress and application of metal–organic frameworks antibacterial composite materials and fibers

复合材料学报. 2021, 38(8): 2396–2403 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210507.001

有限元法研究填料形貌与介电常数对无机/有机介电复合材料介电性能的影响

Computational study of both morphologies and dielectric constant of fillers on dielectric properties of inorganic/organic dielectric composites by finite element method

复合材料学报. 2019, 36(12): 2887–2893 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190416.003

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 40 卷 第 2 期 2 月 2023 年
Vol. 40 No. 2 Feb 2023

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20220505.001

PEDOT：PSS 及其纳米复合材料热电性质的研究进展

分享本文

鲍程鹏[1], 周亚杰[1], 董岚[1,2], 吴子华[1,2], 李奕怀[1,2], 谢华清[1], 王元元*[1,2]

(1. 上海第二工业大学 能源与材料学院，上海 201209；2. 上海先进热功能材料工程技术研究中心，上海 201209)

摘 要：近年来，随着能源危机的加剧，可以将热能与电能进行直接转换的热电材料得到了广泛的关注。在众多热电材料体系中，有机无机纳米复合热电材料具有独特优势。相比于无机材料，有机材料成本低、质量轻、机械柔韧性好、热导率较低。添加不同类型的添加材料构成纳米复合材料后，额外引入的声子-界面散射能进一步降低热导率，同时有机无机材料能带不匹配引起的载流子筛选效应进一步提升塞贝克 (Seebeck) 系数。因此，目前大量工作证明有机无机纳米复合热电材料有潜力获得高的热电优值 (Figure of merit，ZT)，在微型热电制冷器件、柔性可穿戴发电设备、温度传感器等领域均具有光明的应用前景。本文聚焦聚 (3, 4-乙烯二氧噻吩)：聚 (苯乙烯磺酸盐)(PEDOT：PSS) 热电材料及以其为基底构成的纳米复合材料热电性能的研究工作，综述了提升 PEDOT：PSS 热电性能的物理方法、化学试剂改性法等。进一步重点讨论了加入不同类型的无机填料的 PEDOT：PSS 基纳米复合材料热电性质的研究进展，并揭示了其热电性能提升的内在机制。

关键词：PEDOT：PSS；有机热电材料；有机无机纳米复合材料；热电优值；功率因子

中图分类号: TK11+5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)02-0649-16

Research progress in thermoelectric properties of PEDOT：PSS and its nanocomposites

BAO Chengpeng[1], ZHOU Yajie[1], DONG Lan[1,2], WU Zihua[1,2], LI Yihuai[1,2], XIE Huaqing[1], WANG Yuanyuan*[1,2]

(1. School of Energy and Materials, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of Advanced Thermal Functional Materials, Shanghai 201209, China)

Abstract: In recent years, with the aggravation of energy crisis, thermoelectric materials which can directly convert heat energy to electric energy have attracted much attention. Among many types of thermoelectric materials, organic-inorganic hybrid nanocomposites have unique advantages. Compared with inorganic materials, organic materials have the advantages of low cost, light weight, good mechanical flexibility and low thermal conductivity. Once different types of addictions are introduced to form nanocomposites, additional phonon-interface scattering can further reduce the thermal conductivity. Moreover, carrier filtering effect induced by band mismatch between organic and inorganic materials enhances Seebeck coefficient. Therefore, abundance works have proved that organic-inorganic hybrid nanocomposites have the potential to obtain promoted thermoelectric figure of merit (ZT), and have bright application prospects in micro-thermoelectric refrigeration devices, flexible wearable power generation devices, temperature sensors and other fields. This paper focuses on the thermoelectric properties of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)：poly(styrene sulfonate) (PEDOT：PSS) thermoelectric materials and its nanocomposites. The physical methods and chemical reagent modification methods to improve the thermoelectric

收稿日期：2022-03-10; **修回日期**：2022-04-19；**录用日期**：2022-04-23；**网络首发时间**：2022-05-05 15:56:38
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220505.001
基金项目：国家自然科学基金 (51876111; 52176081); 上海市自然科学基金 (21ZR1424500); 上海市“曙光”项目 (18SG54); 上海市科委地方能力建设项目 (22010500700)
National Natural Science Foundation of China (51876111; 52176081); National Natural Science Foundation of Shanghai (21ZR1424500); “Shuguang Program” Supported by Shanghai Education Development Foundation and Shanghai Municipal Education Commission (18SG54); Local Capacity Building Project of Shanghai Science and Technology Commission (22010500700)
通信作者：王元元, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为新能源材料与器件 E-mail: wangyuanyuan@sspu.edu.cn
引用格式：鲍程鹏, 周亚杰, 董岚, 等. PEDOT：PSS 及其纳米复合材料热电性质的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 649-664.
BAO Chengpeng, ZHOU Yajie, DONG Lan, et al. Research progress in thermoelectric properties of PEDOT：PSS and its nanocomposites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2): 649-664(in Chinese).

properties of PEDOT：PSS are reviewed. The research progress of the thermoelectric properties of PEDOT：PSS based nanocomposites with different types of inorganic fillers is further discussed. The inherent mechanisms of the improvement of thermoelectric properties of PEDOT：PSS based nanocomposites are also revealed in detail.

Keywords：PEDOT：PSS；organic thermoelectric materials；organic-inorganic hybrid nanocomposites；figure of merit；power factor

近年来，环境恶化和化石能源枯竭的问题日益突出。因此，寻找一种清洁且高效的新能源迫在眉睫。热电 (Thermoelectric，TE) 材料是一种利用固体材料内部载流子的迁移运动将热能和电能进行直接转换的功能材料，其原理主要依据于塞贝克效应和帕尔贴效应。热电材料其中一种用途为热电发电器件[1]，且具有无传动部件、无噪声、可靠性高等优点[2-3]。通常利用热电优值 (Figure of merit，ZT) 以评价 TE 材料性能的优劣，其表达式为 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$，其中 σ 为电导率，S 为塞贝克系数 (又称热电功率)，κ 为热导率，T 为绝对温度。目前无机 TE 材料比如 PbTe[4]、Bi_2Te_3[5]、SiGe[6] 合金等，具有较高热电优值，在航空航天等领域得到了广泛的应用。然而，无机 TE 材料存在资源匮乏、成本高、机械加工灵活度低和对环境污染严重的问题[7-9]。而有机 TE 材料，具有低成本、轻质量、低毒性、可加工性强和机械柔韧性好的优点[10-13]，得到了研究者的广泛青睐。

聚 (3, 4-乙烯二氧噻吩：聚苯乙烯磺酸盐) (PEDOT：PSS) 作为一种最常见的有机 TE 材料，目前报道的最高热电优值达到 0.75[14]。PEDOT：PSS 固有的热导率比传统的 TE 材料低 (约 2 W/(m·K))，约为 0.17 W/(m·K)。PEDOT：PSS 由带正电的共轭 PEDOT 链和带负电的 PSS 链组成，其中 PEDOT 链通过库仑力相互作用附着在 PSS 链上。PEDOT 是聚噻吩的衍生物，可以通过电化学或化学聚合的方法将其单体乙烯二氧噻吩 (EDOT) 氧化聚合制备。PSS 是一种聚合物表面活性剂，它不仅可以作为平衡电荷的反离子，还可以使 PEDOT 在水环境中分散。为了稳定 PEDOT：PSS 在水中，过量的聚 (4-苯乙烯磺酸)(PSSH) 被添加到分散体中。在水分散体中，PEDOT 与 PSS 的质量比通常为 1：2.5[15]。与其他有机 TE 材料相比，PEDOT：PSS 具有热稳定性好、导热系数低、导电性高和机械柔韧性强等优点[16-18]。

然而，进一步提高 PEDOT：PSS 的 TE 性能一直是一个很大的挑战。为了实现这一目标，选择合适的方法来对 PEDOT：PSS 进行处理是当前研究的方向之一。最初，研究者采用热处理[19] 和光处理[20] 的物理方法处理 PEDOT：PSS，发现物理方法能提升其 TE 性能，但其效果有限。随后研究者又采用化学试剂改性 PEDOT：PSS，与物理方法相比，PEDOT：PSS 的 TE 性能明显提升。近年来，研究者将 PEDOT：PSS 加入 TE 性能好的低维无机材料构成有机无机纳米复合材料，获得与无机材料可以比拟的热电优值，比如在铋-锑-碲化物合金纳米复合材料体系，热电优值最高能达到 0.484[21]。

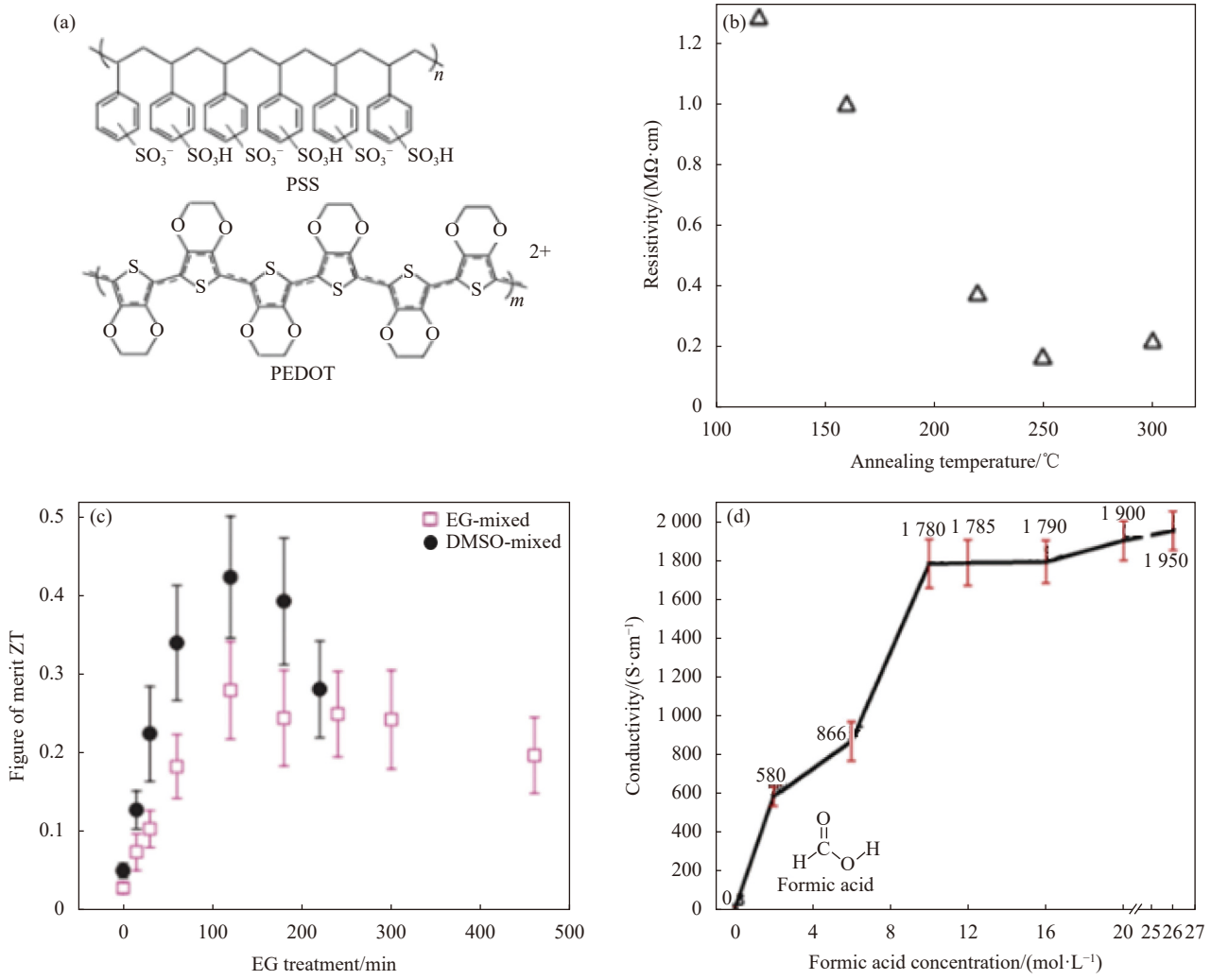
在本综述中，简述了提高 PEDOT：PSS 热电性能的不同方法，包括物理方法和化学试剂改性，并分析了性能提升的内在机制。进一步，重点讨论了目前以 PEDOT：PSS 为基底加入无机填料构成的有机无机纳米复合材料的热电研究工作。

1 PEDOT：PSS 热电性能提升方法

研究人员利用各种方法来提升 PEDOT：PSS 的 TE 性能，主要处理方法包括物理方法、化学试剂改性、无机填料复合 3 种方法。下面就从这 3 个方面对 PEDOT：PSS 热电性能的提升进行综述。

1.1 物理方法

早期，研究者通常使用物理方法来对 PEDOT：PSS 进行处理，常用的处理手段主要包括热处理和光处理。2003 年，Lee 等[19] 在氮气和空气条件下，从 100℃ 到 250℃ 的范围内热处理 PEDOT：PSS 薄膜，结果显示 PEDOT：PSS 薄膜的电导率明显提高，表明通过热处理手段可以提高 PEDOT：PSS 的电导率。2009 年，Friedel 等[22] 研究发现在 250℃ 的氮气条件下，PEDOT：PSS 的电阻率最低，如图 1(b) 所示，其原因是颗粒内部和颗粒间水的损失造成的，这进一步表明热处理能够提高 PEDOT：PSS 薄膜的导电性能。另一方面，研究者除了用热处理手段来探究 PEDOT：PSS 的 TE 性能，还采用了光处理的方法。2007 年，Lin 等[20] 采用紫外线照射的方法，使电荷捕获相关缺陷数量减少和线形或膨胀线圈构象的形成，增强了 PEDOT：PSS 的功函数和导电性。2009 年，Benor 等[23] 研究了紫外-臭氧条件下 PEDOT：PSS 的性能，使电荷更加均匀地注入，使电导率增强。除了这两种



DMSO—Dimethyl sulfoxide

图 1 (a) 聚 (3, 4-乙烯二氧噻吩)：聚 (苯乙烯磺酸盐)(PEDOT：PSS) 化学式；(b) PEDOT：PSS 电阻率随温度变化的性质[22]；(c) 乙二醇 (EG) 处理的 PEDOT：PSS 随时间变化的热电 (TE) 性能[28]；(d) 用不同浓度的甲酸处理的 PEDOT：PSS 薄膜的平均电导率[33]

Fig. 1 (a) Chemical formula of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)：poly(styrene sulfonate) (PEDOT：PSS); (b) Dependence of electrical resistivity of PEDOT：PSS on temperature[22]; (c) Thermoelectric (TE) performance of PEDOT：PSS processed by ethylene glycol (EG) over time[28]; (d) Average conductivity of PEDOT：PSS films treated with different concentrations of formic acid[33]

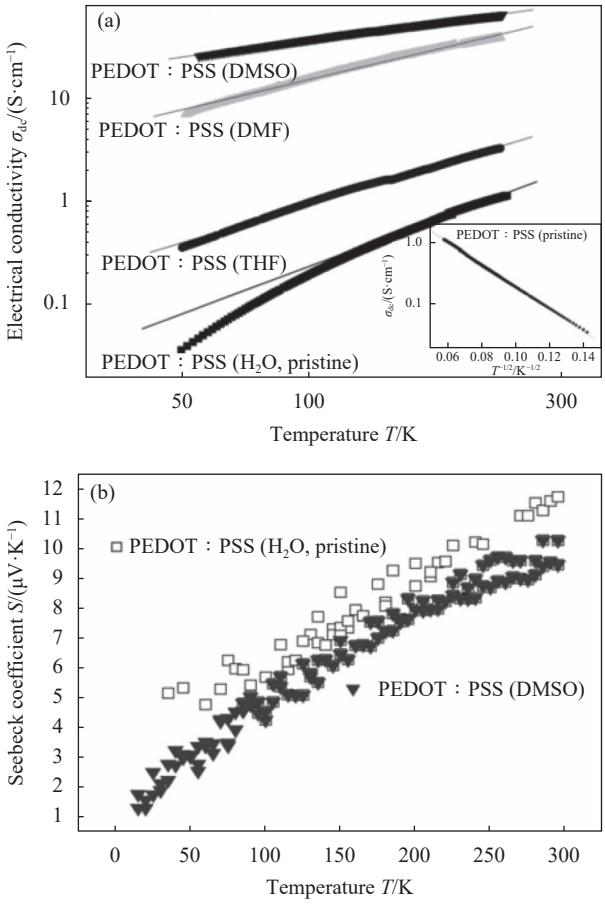
常规的物理方法，近年来还有研究人员用电场来改变 PEDOT：PSS 的 TE 性能。2019 年，Chonan 等[24] 研究 PEDOT：PSS 薄膜在 1.25 kV/cm 的方波或正弦波电场下蒸发退火，使材料结晶度增加，电导率最高达到 1 373 S/cm，功率因数达到 38.6 μW/(m·K^2)。虽然，这些物理方法能够提升 PEDOT：PSS 一部分的 TE 性能，但是依旧没有达到研究者的期望。因此，研究者们致力于找到其他方法来提升 PEDOT：PSS 的 TE 性能。

1.2 化学试剂改性法

相比较于传统的物理方法，利用化学试剂改性 PEDOT：PSS 是更有效地提升 TE 性能的方法。一般使用的化学试剂主要分为两类，包括有机溶剂和无机酸碱。

1.2.1 有机溶剂

2002 年，Kim 等[25] 研究人员就研究了不同的有机溶剂掺杂 PEDOT：PSS，对其直流电导率的影响，如图 2 所示。用二甲基亚砜 (DMSO) 改性 PEDOT：PSS 后，其直流电导率从 0.2 S/cm 升至 80 S/cm，并且塞贝克系数基本保持不变。2008 年，Jiang 等[26] 发现在 270 K 时，添加了 DMSO 和乙二醇 (EG) 的 PEDOT：PSS 的 ZT 值提高到了 1.75×10^{-3}，且在室温下，掺杂不同添加剂的 PEDOT：PSS 的塞贝克系数变化并不是很大，由此可证明有机溶



DMF—N, N-dimethyl formamide; THF—Tetrahydrofuran

图 2　不同有机溶剂改性的 PEDOT：PSS 薄膜的电导率 (a) 和塞贝克系数 (b) 随温度变化的性质[25]

Fig. 2　Temperature dependences of the electrical conductivity (a) and Seebeck coefficient (b) of PEDOT：PSS film prepared by modification with different organic solvents[25]

剂提高的是 PEDOT：PSS 的电导率。2011 年，刘聪聪[27] 利用聚丙烯为基底，制得了掺杂 DMSO 和 EG 的 PEDOT：PSS 薄膜，测得其电导率最大值为 300 S/cm，ZT 值为 1.07×10^{-2}。这是由于有机溶剂可以提升 PEDOT：PSS 中的载流子迁移率，来提高其电导率。2013 年，Kim 等[28] 在 PEDOT：PSS 中分别掺杂 DMSO 和 EG，在室温下，发现其 ZT 值最高可达到 0.42 (图 1(c))，已接近无机 TE 材料所能达到的热电优值。经过有机溶剂处理会使 PEDOT：PSS 形成较大的 PEDOT 晶粒，其晶粒相分离会变得更加明显，且去除多余的 PSS 颗粒，进而提升 PEDOT：PSS 的电导率。这就表明在 PEDOT：PSS 中掺杂 DMSO 和 EG 是提升 ZT 值的一种非常有效的方法。

而除了添加 DMSO 和 EG，还有研究人员采用了其他有机溶剂来改性 PEDOT：PSS 的 TE 性能。2015 年，Chao 等[29] 使用 DMSO 和聚环氧乙烷 (PEO) 掺杂 PEDOT：PSS 制得薄膜，在不改变薄膜形貌的情况下，PEO 可以去除溶液中多余的 PSS，调节 PEDOT 与 PSS 的摩尔比，导致 PEDOT 在双极化子态中所占比例增加，使薄膜的电导率和塞贝克系数同时增加，在 PEDOT：PSS 掺杂体积分数为 5vol% DMSO 和 0.3vol% PEO 时塞贝克系数提高到 (38.4±7.1) μV/K，电导率最高能达到1 677 S/cm，因此功率因数最高达 157.35 μW/(m·K^2)。2016 年，Fan 等[30] 采用N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和氯化锌 ($ZnCl_2$) 来处理 PEDOT：PSS，在室温下，PEDOT：PSS 薄膜的塞贝克系数为 26.1 μV/K，电导率为 1 400 S/cm。对应的功率因数为 98.2 μW/(m·K^2)，ZT 值为 0.125。其 TE 性能增强的机制是由于部分 PSSH 链从 PEDOT：PSS 中分离及由于无机盐和 DMF 的协同作用导致 PEDOT 链的构象变化。

综上所述，大量工作利用不同有机溶剂改性 PEDOT：PSS，由于有机溶剂会导致 PEDOT 晶粒间的尺寸变化，晶间跳跃势垒降低，提高了载流子的迁移率，从而提升电导率，且不会使材料的热导率增加，且有机溶剂可以去除溶液中多余的 PSS，调节 PEDOT 与 PSS 的摩尔比，导致 PEDOT 在双极化子态中所占比例增加，使薄膜的电导率和塞贝克系数同时增加。因此，在 PEDOT：PSS 中添加有机溶剂是提升 TE 性能的一种有效的方法，也已经成为处理有机 TE 材料以提升其热电优值的标准方法。

1.2.2　无机酸碱处理

在化学处理中，还可以通过使用无机酸碱来处理 PEDOT：PSS。2013 年，Cruz 等[31] 将稀硫酸加入 PEDOT：PSS 溶液中，然后制成薄膜，测得其电导率为 100 S/cm，是未加入稀硫酸的 PEDOT：PSS 薄膜电导率的 1 400 倍，硫酸处理提高了载流子浓度，使薄膜的电导率增加。硫酸前处理能够提升电导率，但提升的效果对于实际应用并不是很明显，因此研究人员一般都用酸来对 PEDOT：PSS 进行后处理，这样的效果会更佳。2010 年，Xia 等[32] 用各种酸来处理 PEDOT：PSS 薄膜，发现薄膜的电导率增强，最高升到 200 S/cm，是未经处理 PEDOT：PSS 薄膜的 1 000 倍左右，这是由于 PEDOT：PSS 薄膜经酸处理后，膜中 PSSH 链丢失，电荷跃迁势垒降低，从而导致电导率的增加。Mengistie 等[33] 使用甲酸对 PEDOT：PSS 薄膜进行后处理，使其电导率提升了 4 个数量级。如图 1(d)

所示，电导率随浓度的增加而增加，在甲酸浓度为 26 mol/L 时，其最大电导率为 2 050 S/cm。2015 年，Mengistie 等[34] 采用真空辅助过滤法制备了柔性光滑的 PEDOT：PSS 薄膜，经甲酸处理后，PEDOT：PSS 的电导率能达到 1 900 S/cm，塞贝克系数和功率因数分别为 20.6 μV/K 和 80.6 μW/(m·K^2)，在室温下用 Harman 法测定的 ZT 为 0.32。其中，选择性去除 PSS 是增强其导电性的原因。Liu 等[35] 采用旋涂法制得了 PEDOT：PSS 纳米薄膜，然后采用不同浓度的草酸来处理纳米薄膜，发现在 140℃ 下，纳米薄膜的最大电导率可达 800 S/cm，主要是由于草酸将纳米薄膜中的 PSS 颗粒去除，导致其链构象变化，使其电导率增强。相较于甲酸和草酸这类的弱酸，硫酸这种强酸对于 PEDOT：PSS 薄膜 TE 性能的提升比较明显，2014 年，Kim 等[36] 发现 H_2SO_4 处理后的 PEDOT：PSS 薄膜的结构重排，使其电导率提高到了4 380 S/cm。

除了上述所用的酸处理方法，还有酸碱结合的处理方法。酸碱处理方法可以利用酸去除 PEDOT：PSS 中多余的 PSS 颗粒，同时导致 PEDOT 链从苯结构向醌结构进行转变，使载流子迁移率增加，电导率升高，而碱处理则可以调节氧化水平优化薄膜的热电性能。2016 年，Fan 等[37] 先用 1 mol/L H_2SO_4 处理 PEDOT：PSS 薄膜，然后再用 0.5 mol/L NaOH 溶液处理。在室温下，得到的 PEDOT：PSS 薄膜的塞贝克系数为 39.2 μV/K，电导率为 2 170 S/cm，相应的功率因数是 334 μW/(m·K^2)，经过处理后的 ZT 值达到 0.29~0.49。Xu 等[38] 采用甲酰胺 (CH_3NO)、浓 H_2SO_4、$NaBH_4$ 三重后处理工艺，制备了柔性 PEDOT：PSS热电薄膜，由于 H_2SO_4 处理后选择性去除薄膜内多余的绝缘性 PSS 和构象转变，导致载流子迁移率增加，电导率提高 (1 786 S/cm)，而随后的 $NaBH_4$ 处理通过调节氧化水平优化了塞贝克系数 (28.1 μV/K)，最佳功率因数为 141 μW/(m·K^2)。

表 1 总结了现有文献报道的一些典型试剂改性 PEDOT：PSS 的 TE 特性，可以看出，采用酸来处理 PEDOT：PSS，弱酸的效果不如浓酸。总之，化学试剂有效地筛选 PEDOT 和 PSS 之间的库仑力的相互作用，溶剂后处理不仅促进了 PEDOT：PSS 的 PSSH 链的有效耗尽，而且诱导 PEDOT 链从苯甲酰结构转变为醌类结构，使其 TE 性能提升。利用酸对 PEDOT：PSS 薄膜进行后处理的原理主要是利用酸去除膜中多余的 PSS 颗粒，使载流子迁移率增加，电导率升高，使 PEDOT：PSS 的 TE 性能增强。采用先酸后碱的方法，TE 性能的提高归因于酸处理的高电荷迁移率和碱处理调整的最佳氧化水平的协同作用。

2 PEDOT：PSS 基有机无机复合材料热电性质

在大量工作以纯 PEDOT：PSS 为对象，以各种方法提升其热电性质基础上，以 PEDOT：PSS 为基底，加入各种类型的低维无机添加物，构成

表 1 试剂改性 PEDOT：PSS

Table 1 Reagent modification of PEDOT：PSS

Treatment method	Conductivity/ (S·cm^{-1})	Seebeck coefficient/ (μV·K^{-1})	Power factor PF/ (μW·(m·K^2)$^{-1}$)	ZT	Ref.
No processing	0.21	15.4	5×10^{-3}	—	[37]
Apply alternating current	1 373	16.5	38.6	—	[24]
DMSO	80	—	—	—	[25]
DMSO, EG	—	—	—	1.75×10^{-3}	[26]
DMSO, EG	300	—	—	1.07×10^{-2}	[27]
DMSO, EG	—	—	—	0.42(DMSO) 0.28(EG)	[28]
DMSO, PEO	1 677	38.4±7.1	157.35	—	[29]
DMF, $ZnCl_2$	1 400	26.1	98.2	0.125	[30]
H_2SO_4 (pre-process)	100	—	—	—	[31]
H_2SO_4 (post-process)	4 380	—	—	—	[36]
HCOOH	2 050	—	—	—	[33]
HCOOH	1 900	20.6	80.6	0.32	[34]
$H_2C_2O_4$	800	—	—	—	[35]
H_2SO_4, NaOH	2 170	39.2	334	0.29-0.49	[37]
Thionyl chloride	—	—	115.9	—	[82]
IL	—	—	46.7	—	[83]
IL(X-ray)	1 163	38.8	175	—	[84]

Notes: PEO—Polyethylene oxide; IL—Ionic liquid.

有机无机纳米复合材料，具有更大潜力获得更高 ZT 值。原因一方面由于界面的引入导致的界面散射进一步降低了热导率，另一方面有机无机材料能带不匹配及界面载流子筛选效应可以提升塞贝克系数。另外，PEDOT：PSS 基有机无机纳米复合材料仍然具有纯 PEDOT：PSS 柔性的特点，对于未来某些场景的应用具有独特的优势。目前的研究工作中，主要的无机添加物包括碳基材料、半导体 TE 材料、单元素材料。

2.1 碳基材料复合

一般的碳基材料有碳纳米管 (CNT)、还原氧化石墨烯 (rGO)、氧化石墨 (GO) 和石墨烯量子点 (GQDs)，这些碳基材料具有大量的 π 电子，掺杂到 PEDOT：PSS 后会产生 π-π 键，发生共轭作用，使材料内部的高分子链发生重新排列，使其具有良好的导电通道，提升其电导率，从而提升材料的 TE 性能。

2.1.1 碳纳米管 (CNT) 复合

CNT 是一种一维纳米材料，具有完美的六边形结构，一般根据形成条件的不同，将其分为多壁碳纳米管 (MWCNTs) 和单壁碳纳米管 (SWCNTs)。碳纳米管具有很好的导电性能，因此可以将其与 PEDOT：PSS 相复合，来提高 PEDOT：PSS 的导电性，从而提高其 TE 性能。但是在室温下，未经处理的 PEDOT：PSS/SWCNTS 复合薄膜的功率因数只有 15.8 μW/(m·K^2)[39]，层状结构的 PEDOT：PSS/SWCNTs 复合膜实现了 224 μW/(m·K^2) 的功率因数[40]，比纯 PEDOT：PSS 高几个数量级，证明将碳纳米管与 PEDOT：PSS 进行复合是提升复合薄膜 TE 性能的有效途径。

因此，许多研究者在将碳基材料与 PEDOT：PSS 结合后，又对其进一步处理，用来改善复合薄膜的 TE 性能。Wei 等[41] 制备了具有蜂窝状结构的薄膜，在 H_2SO_4 后处理之后，功率因数可以提高到 45.72 μW/(m·K^2)。Du 等[42] 探究了不同含量的 SWCNTs 与 PEDOT：PSS 复合后的 TE 性能，发现随着 SWCNTs 含量的增加，复合薄膜的 TE 性能随之提高，在 SWCNTs 含量为 80wt% 时，功率因数最高，随之又用有机溶剂 DMSO 对其进行处理，在 340 K 得到复合薄膜的最大功率因数为 108.7 μW/(m·K^2)，比其未处理的样品提高了 3 倍。Lee 等[43] 制备了 CNT/PEDOT：PSS 复合薄膜，然后采用 EG 对其进行了后处理，其处理效果要比 DMSO 处理的效果更加显著，其处理过的复合薄膜功率因数最高达到了 185 μW/(m·K^2)，其原因是经过 EG 处理的 CNT/PEDOT：PSS 复合薄膜平均 CNT 束距离降低，且过多的 PSS 被去除 (图 3)。这大大提高了载流子的迁移率，使其电导率提高，进而提升了复合薄膜的电导率。Liu 等[44] 报道了用 NaOH 水溶液处理的 SWCNTs/PEDOT：PSS 复合薄膜，其电导率最高为 1 701 S/cm，塞贝克系数为 55.6 V/K，最佳功率因数为 526 μW/(m·K^2) (图 4)，其 ZT 值为 0.39。相比同类研究，合成的复合材料拥有着更高的 ZT 值，其原因主要是通过添加碳纳米管来提高复合材料的电导率，再通过进一步处理，去除多余的不导电的 PSS 颗粒，进一步提升其电导率，从而导致复合材料的 TE 性能提升。另外一些研究者选择先对碳基材料进行处理，再将其与 PEDOT：PSS 进行复合，Chung 等[45] 先将碳纳米管酸化，然后再将其与 PEDOT：PSS 进行复合，电导率显著提升，这是由于酸处理的碳纳米管具有高纵横比的纳米线网络，有利于形成导电网络，从而提升了电导率。Deng 等[46] 报道了离子液体 (IL) 对 PEDOT：PSS/SWCNTs 复合材料的 TE 性能的协同促进作用，IL 不仅能够促进 SWCNTs 分散且产生离子交换效应，使复合材料的 TE 性能提高，其室温下的最大功率因数为 182.7 μW/(m·K^2)。Zhang 等[47] 采用了一种模板引导的原位聚合的方法，将 PEDOT：PSS 涂覆在 MWCNTs 的表面上，FTIR 图谱表明 PEDOT：PSS 和 MWCNTs 之间存在强大的界面相互作用 (图 5)，有利于形成导电通道，从而提高电导率。综上，单一使用碳纳米管与 PEDOT：PSS 复合可以在一定程度上提升 TE 性能，但效果并不是很显著，必须通过一些后处理才能使其性能进一步提高。

2.1.2 其他碳基材料复合

除了采用碳纳米管与 PEDOT：PSS 复合来提升其 TE 性能，还有一些其他的碳基材料也用来提

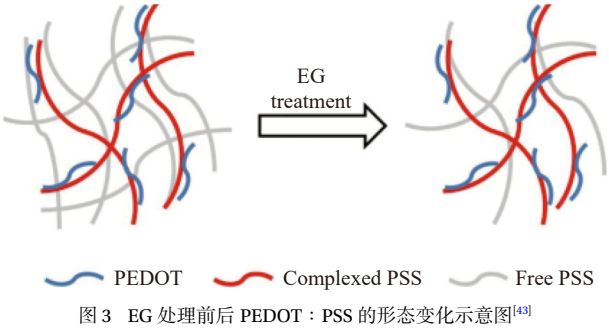
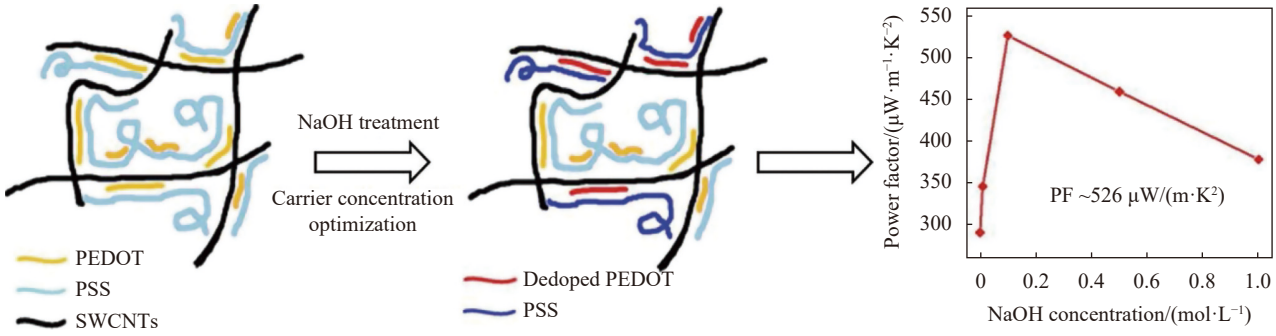


图 3 EG 处理前后 PEDOT：PSS 的形态变化示意图[43]

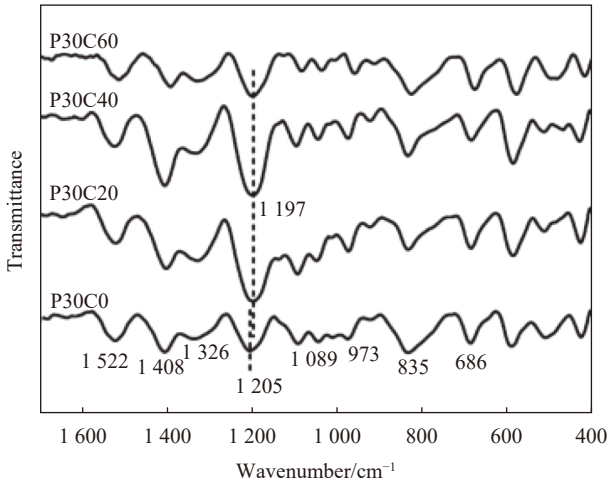
Fig. 3 Schematic diagram of morphological changes in the PEDOT：PSS film before and after EG treatment[43]



SWCNTs—Single-walled carbon nanotubes

图 4 NaOH 水溶液处理 SWCNTs/PEDOT：PSS 的形态变化示意图及其功率因数随 NaOH 浓度变化图[44]

Fig. 4 Schematic diagram of morphology change of SWCNTs/PEDOT：PSS treated with NaOH aqueous solution and its power factor change with NaOH concentration[44]



P*X*C*Y*—Content of PSS is *X* mg and MWCNTs is *Y* mg

图 5 纯 PEDOT：PSS 薄膜和 PEDOT：PSS/MWCNTs 复合薄膜的 FTIR 图谱[47]

Fig. 5 FTIR spectra of pure PEDOT：PSS and nanocomposites composed of PEDOT：PSS/MWCNTs[47]

升 PEDOT：PSS 的 TE 性能，比如碳量子点 (C-dots)、rGO、GO 等。El-Shamy[48] 通过用 10 mol/L H_2SO_4 处理并采用旋涂法制成的 C-dots/PEDOT：PSS 纳米复合膜，由于 H_2SO_4 处理会对纳米复合材料的高载流动性和载体浓度产生影响，这就使复合薄膜的电导率和功率因数显著增加，在室温下，最佳电导率和功率因数分别为 1 753.92 S/cm 和 148.27 μW/(m·K²)。Liu 等[49] 使用简单的棒状涂覆方法制备了高柔性、可弯曲和导电的 rGO/PEDOT：PSS 薄膜，而且将其电导率提高到 92.5 S/cm，这就比未添加 rGO 的 PEDOT：PSS 高了几十倍。Park 等[50] 报道了采用浸涂、热还原和旋涂的方法制备了耐用和柔性的双层 rGO/PEDOT：PSS 膜，使其电导率和循环弯曲耐久性分别增加了 5.2% 和 47.4%，结果表明，由两种不同微结构之间的导电网络引起的协同作用可以通过双层层状结构获得。这种方法具有很强的延展性，可以扩展到纳米复合材料。这种材料由导电碳纳米颗粒和各种导电聚合物组成，从而获得高 TE 性能。Sarabia-Riquelme 等[51] 报道了用水合肼来处理 PEDOT：PSS/GO 复合薄膜的方法，最佳功率因数达到了 47.4 μW/(m·K²)，是原始薄膜的 3 倍，证明了 GO 能够提高 PEDOT：PSS 的 TE 性能。还有人尝试采用多种材料来复合 PEDOT：PSS，以提高其 TE 性能。Liu 等[52] 通过原位聚合的方法制备了 PEDOT：PSS/CNT/石墨烯复合材料，由于 CNT 和石墨烯的协同效应，导致复合材料形成了一种具有优异的电子耦合和更多电通道的混合结构，结果表明，在室温下功率因数从 0.061 μW/(m·K²) 增加到 0.105 μW/(m·K²)，在 50℃ 条件下，功率因数从 0.070 μW/(m·K²) 增加至 0.142 μW/(m·K²)。虽然，利用多种材料复合对材料 TE 性能的提升并不明显，但是这种复合方式依然使材料的 TE 性能得以提升，是一种行之有效的方法。

表 2 总结了使用碳基材料复合 PEDOT：PSS 构成的纳米复合材料的 TE 性能。可以看出，最高的功率因子仅为 83.9 μW/(m·K²)，与加入半导体材料构成的纳米复合材料相比提升效果有限，即使对材料进行一些后处理操作，材料的 TE 性能与无机 TE 材料所能达到的 TE 性能还有很大差距。因此，在碳基复合有机高分子材料方面还是需要进一步探究，目前研究领域认为可以再加一些前期处理，与前面的物理方法相结合，在干燥膜的时候可以施加电场[24]、热处理[19-22]、光处理[20-23] 和氮气压力处理[53]，以期进一步提升碳基材料与 PEDOT：PSS 复合材料的热电性能。

表 2　碳基材料复合 PEDOT：PSS

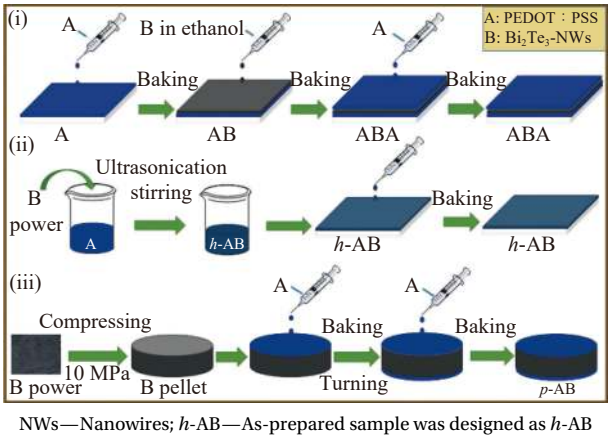
Table 2　Nanocomposites with PEDOT：PSS matrix and carbon material additions

Additive material	Treatment method	Conductivity/ ($S\cdot cm^{-1}$)	Seebeck coefficient/($\mu V\cdot K^{-1}$)	PF/ ($\mu W\cdot(m\cdot K^2)^{-1}$)	ZT	Ref.
SWCNTs	—	—	—	15.8	—	[39]
SWCNTs	—	3 085.4	26.95	224	—	[40]
SWCNTs	H_2SO_4	2 667.65	—	45.72	—	[41]
SWCNTs	DMSO	745.4	37.9	108.7	—	[42]
CNT	EG	831	47	185	—	[43]
SWCNTs	NaOH	1 701	55.6	526	0.39	[44]
SWCNTs	Ion-exchange effect	1 602.6	33.4	182.7	—	[46]
SWCNTs	IL	1 732	21.9	65.7	—	[85]
GODs/SWCNTs	—	1 036	13.8	19.9	0.00322	[86]
C-dots	H_2SO_4	1 753.92	—	148.27	—	[48]
rGO	Bar-coating	230	—	—	—	[49]
GO	Hydrazine hydrate	30.2	519	47.4	0.084	[51]

Notes: CNT—Carbon nano tube; GOD—Graphene quantum dot; C-dots—Carbon quantum dots; rGO—Reduced graphene oxide; GO—Graphite oxide.

2.2　半导体 TE 材料复合

无机 TE 材料的 TE 性能较好，比如 Bi_2Te_3 的热电优值[54-55] 在室温下接近 1 [56-58]。因此，将少量的半导体 TE 材料与有机高分子材料复合能够提高整体的 TE 性能。Xiong 等[59] 采用滴铸 (图 6(ii)) 的方法制备了 PEDOT：PSS/Bi_2Te_3-nanowires 薄膜，通过加入 Bi_2Te_3-nanowires 提升复合薄膜的塞贝克系数，复合薄膜最大功率因数为 10.6 μW/(m·K^2)，ZT 值为 0.01。Du 等[60] 报道了 Bi_2Te_3基于镍合金纳米片/PEDOT：PSS，通过滴铸和旋涂的方法分别制备了复合薄膜，由于能量滤波的作用，滴铸制备的薄膜使其电导率最大达到了 1 295.21 S/cm，



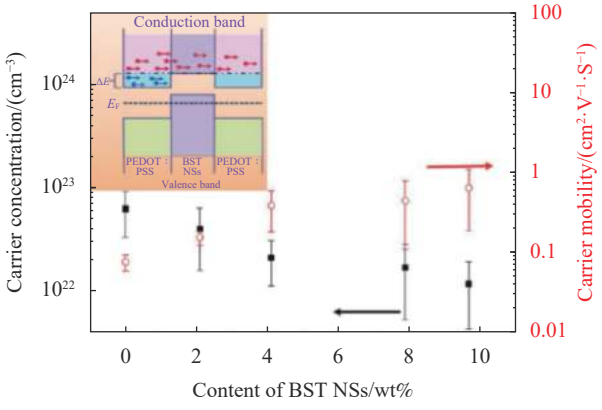
NWs—Nanowires; *h*-AB—As-prepared sample was designed as *h*-AB with varied Bi_2Te_3-NWs contents of 5wt%, 10wt%, 25wt%, 50wt%, and 60wt% in the dried composite; *p*-AB—Same amount PEDOT：PSS were drop-cast upon the other surface of Bi_2Te_3-NWs pellet

图 6　PEDOT：PSS/Bi_2Te_3-NWs 复合材料制备过程示意图[59]

Fig. 6　Schematic illustration of preparation process of PEDOT：PSS/Bi_2Te_3-NWs composites[59]

功率因数为 32.26 μW/(m·K^2)，如图 7 所示。旋涂复合膜的导电性远低于滴铸复合膜的电导率，这主要是由于旋涂制备的薄膜处于纳米尺寸，其表面是粗糙的，同时也证明了复合薄膜的制备技术对 TE 性能有着显著的影响。通过将 Bi_2Te_3 与 PEDOT：PSS 复合来制备薄膜，对其 TE 性能的提升并不明显。因此，一些研究人员就在制备过程中进行探索，得到了较显著的结果。Kim 等[61] 通过极性溶剂蒸汽退火 (PSVA) 来调控 PEDOT：PSS/Bi_2Te_3 nanowires 复合薄膜的屏障能量，根据 PSVA 持续时间的函数来控制 PSS 和 PEDOT 的比值，PEDOT：PSS 的功函数被调节，最终改变了纳米复合薄膜的阻挡能量。通过 PEDOT：PSS/Bi_2Te_3 nanowires 阻挡能量的优化，塞贝克系数最大为 47 μV/K。由于 PSVA 诱导的锁定链和模板效果，导致电导率最大为 1 026 S/cm，功率因数为 226 μW/(m·K^2)。Goo 等[62] 通过质子辐照创建 Bi_2Te_3 中的附加缺陷来增强复合材料的 TE 性能 (图 8)，在使用 12 MeV 质子辐照的 Bi_2Te_3 样品中，功率因数和 ZT 值分别达到了 432 μW/(m·K^2) 和 (0.18±0.03)。使用辐照合成的 Bi_2Te_3，使 Bi_2Te_3/PEDOT：PSS 复合膜的电导率和塞贝克系数同时增加，随着质子能量的增加，导致 ZT 值高达 (0.28±0.04)。

p 型 TE 材料 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 是一种经过验证的比较稳定的一种 TE 材料，据报道它的 ZT 值可以达到 1.2[63]，$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 也被很多研究人员用来与 PEDOT：PSS 进行复合，研究其TE 性能。Bharti 等[64] 报道了将 p 型 TE 材料 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 引入 PEDOT：PSS



BST NSs–Bi_2Te_3 based alloy nanosheet; E_F—Fermi level; ΔE—Electrical conductivity with carrier concentration

图 7　不同 BST NSs 含量的 Bi_2Te_3 基于镍合金纳米片/PEDOT：PSS 复合膜的载体浓度和迁移率 (插图显示了复合膜中的能量滤波效果)[60]

Fig. 7　Carrier concentration and mobility as a function of the content of BST NSs of the drop cast BST NSs/PEDOT：PSS composite films (Inset shows the illustration of the energy filtering effect in the composite films)[60]

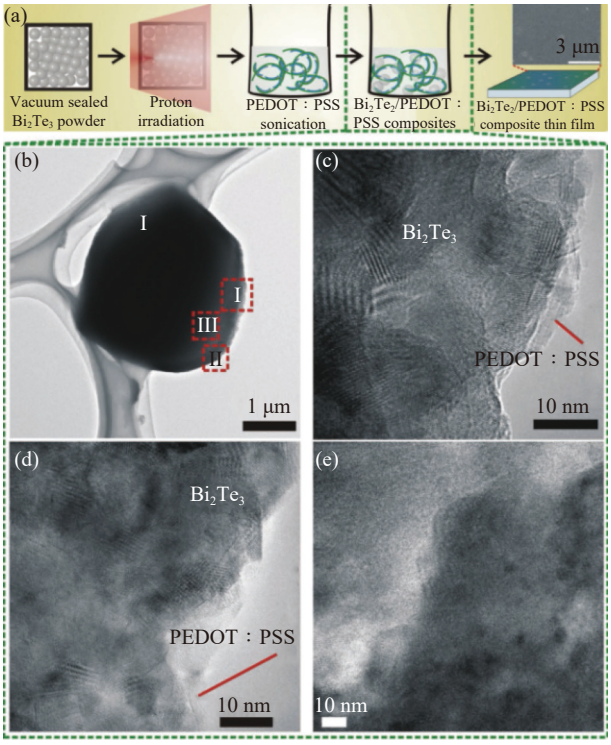
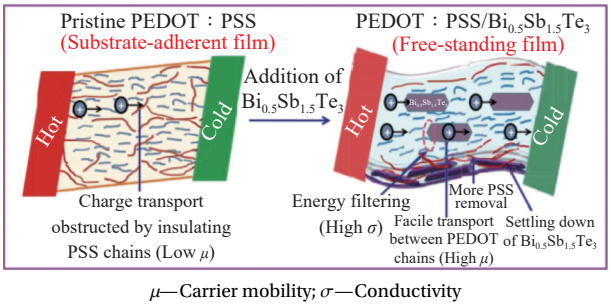


图 8　Bi_2Te_3 质子辐射的示意图和 Bi_2Te_3/PEDOT：PSS 复合薄膜的合成 (a) 及其 TEM 图像 (b) 和 HRTEM 图像 ((c)~(e))(分别对应图 (b) 虚线的区域 I、II 和 III)[62]

Fig. 8　A schematic showing the proton irradiation of Bi_2Te_3 and the synthesis of Bi_2Te_3/PEDOT：PSS composite thin films (a) and TEM image (b) and HRTEM images ((c)-(e)) (From the regions I, II and III marked in dashed squares, respectively)[62]

聚合物基质中，复合薄膜由于有机/无机界面处的电荷载体的能量过滤，也表现出塞贝克系数的改善，且嵌入的 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 纳米结构有效地去除了绝缘的 PSS 结构。$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 与聚合物的强相互作用还使 PEDOT 链的导电性增强 (图 9)，从而使其复合材料的 TE 性能得以提高，将其功率因数提升到 8.3 μW/(m·K²)。与同类研究结果相比，制成的复合薄膜的 TE 性能并不理想。因此，一些研究人员从工艺上对其进行改善。Lim 等[21] 利用新的两步还原的过程来制备纳米棒结构的 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$，同时氧化 PEDOT：PSS，然后通过滴铸法制备了复合薄膜，其复合薄膜的最优塞贝克系数、电导率和功率因数分别为 49 μV/K、1 285 S/cm 和 308 μW/(m·K²)，其 ZT 值为 0.484。近年来，研究者们发现了另外一种提高复合薄膜导电性的方法[65]。首先，将铜离子覆盖在 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 的表面 (图 10)，然后再将 Cu-$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 与 PEDOT：PSS 复合制膜，这就导致薄膜高度结晶，使材料的电导率提高为 2 270 S/cm，又由于界面能量过滤效应增强，使塞贝克系数也得到了提高，达到 37.1 μV/K，其功率因数最大为 312 μW/(m·K²)。这就表明 Cu^{2+}的加入能够提高复合薄膜的 TE 性能。

除了使用碲化铋与 PEDOT：PSS 复合来提升 PEDOT：PSS 的 TE 性能，还采用其他半导体材料。Ag_2Te 具有快离子导电性[66] 和良好的热电性质，因此，一些研究人员利用 Ag_2Te 来改善 PEDOT：PSS 的热电性能，Meng 等[67] 通过真空抽滤和机械压制制备了 PEDOT：PSS/Ag_2Te 复合薄膜，在 373 K 下实现了 221.7 μW/(m·K²) 的最大功率因数，这样的结果主要归因于 PEDOT：PSS 和 Ag_2Te 超强的协同效应，而且 PEDOT：PSS/Ag_2Te 复合薄膜表现出良好的柔韧性：在弯曲半径为 5 mm 且弯曲 1 000 个循环后，电导率保持原本的 96.7%。Mazzio 等[68] 在室温下通过拓扑化学转化过程改变 Ag_xTe 纳米粒子的化学计量，进而通过改变 Ag_xTe 纳米粒子的化学计量来控制热电性质 (图 11)，最终，发现

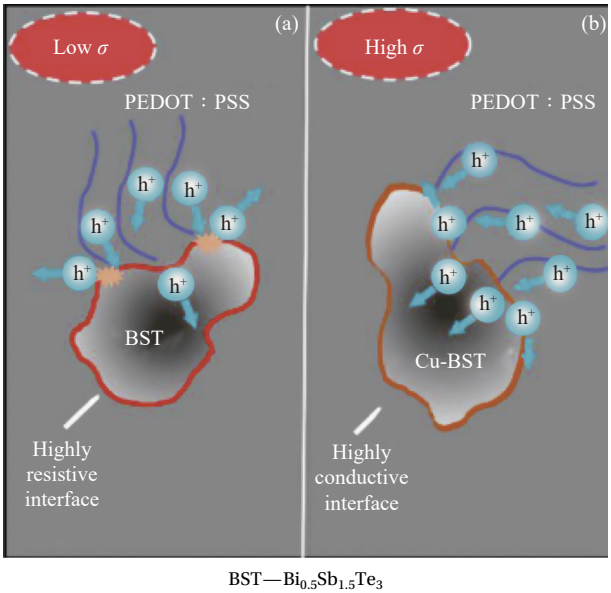


μ—Carrier mobility; σ—Conductivity

图 9　复合薄膜内部结构[64]

Fig. 9　Internal structure of composite film[64]

p 型材料具有最佳的功率因数 (72 μW/(m·K^2))。证明这种复合薄膜在热电器件中具有很强的实用性。ZnO 与 PEDOT：PSS 复合也能改善其 TE 性能[69]，最大功率因数为 0.4 μW/(m·K^2)，SnS 与 PEDOT：PSS 复合[70] 最大功率因数能达到 27.8 μW/(m·K^2)，Sb_2Te_3 与 PEDOT：PSS 复合[71] 在室温下 ZT 值能达到 0.1，Park 等[72] 利用滴铸法制备 PEDOT：PSS/Ag_2Se 复合薄膜，其复合薄膜在 1 000 个重复弯曲循环后也显示出突出的耐久性，且在室温下其最高功率因数为 178.59 μW/(m·K^2)，这些半导体材料与 PEDOT：PSS 复合后的 TE 性能提升的并不明显。



BST—$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$

图 10　未镀铜离子 (a) 和镀铜离子 (b) 的 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 示意图[65]

Fig. 10　Schematic diagram of $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ uncoated (a) and copper-coated (b)[65]

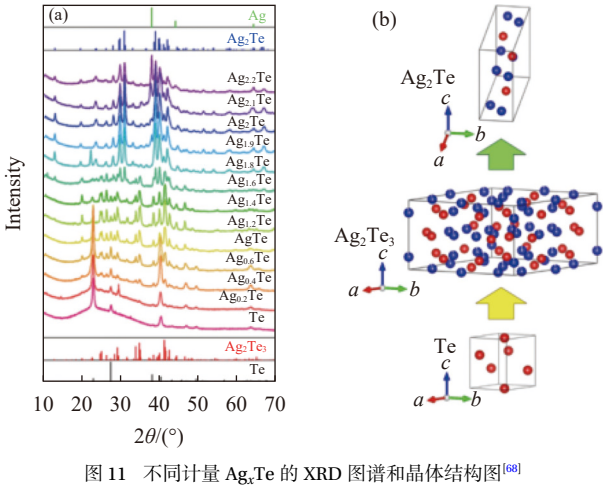


图 11　不同计量 Ag_xTe 的 XRD 图谱和晶体结构图[68]

Fig. 11　XRD patterns and crystal structure of Ag_xTe at different measurements[68]

相关报道表明 $Ca_3Co_4O_9$ 与 PEDOT：PSS 复合[73] 之后其 TE 性能几乎没有提升。因此，这也证实不是所有的半导体材料与 PEDOT：PSS 复合都能够提升复合材料 TE 性能。

表 3 总结了半导体 TE 材料与 PEDOT：PSS 复合后的热电性能。由于电荷很少对热导率起作用，因此 PEDOT：PSS 中本来就低的热导率与电学性质不耦合[74]。然而，PEDOT：PSS 的功率因数不如一些具有高热导率和电学特性的优秀无机 TE 材料。因此，将 PEDOT：PSS 和无机填料结合使用的策略有望继承这两种优点，实现电学性能和热导率的协同优化。在显著改善电输运的同时，由于过滤效应，引入的界面倾向于阻挡低能量载流子，这反过来又有效地改善了聚合物基体的塞贝克系数。通过简单地将半导体热电颗粒与 PEDOT：PSS 进行搅拌，使其两者物理混合，然后制膜。可以看出采用滴铸和旋涂的制膜方法较多。只是简单将复合材料制膜，其功率因数最高达到 178.59 μW/(m·K^2)[72]，与经过后处理(质子辐射)[62] 的 324 μW/(m·K^2) 相比，其性能还是要低很多，而且还可以看出，经过后处理的复合薄膜的 TE 性能显著高于未经过后处理的复合薄膜。表 3 证明了经过后处理的复合薄膜 TE 性能更加优异，对以后的研究指明了一个很好的方向，可以通过改善后处理的方法来进一步提高复合 TE 材料的 TE 性能。

2.3　单元素材料复合

当前研究表明，单元素材料与 PEDOT：PSS 复合也能够显著提升材料的 TE 性能。Ag 作为一种导电性很好的金属得到了广泛的研究。Liu 等[75] 用 Ag NWs 来与 PEDOT：PSS 进行复合，可以显著增强载流子迁移率和电导率，且在室温下最大 ZT 值为 2.42×10^{-3}，是纯 PEDOT：PSS 的 340%。Son 等[76] 将 Ge 纳米颗粒与 PEDOT：PSS 复合，在室温下获得最大 ZT 值为 0.0223。Te 作为一种非金属元素，拥有着良好的导热性和导电性，在所有的非金属元素中，它拥有最强的金属性。由于 Te 超强的导电性，因此研究人员将它与 PEDOT：PSS 进行复合，Song 等[77] 报道了采用真空辅助过滤的方法制备了 PEDOT：PSS/Te 复合薄膜。结果表明，在室温下含有 70wt% Te 纳米棒的样品获得了最大的功率因数 (51.4 μW/(m·K^2))。一些研究表明，将 Te 与 PEDOT：PSS 复合来提升 TE 性能的

表 3 PEDOT：PSS 与半导体 TE 材料复合提升热电性能

Table 3 PEDOT：PSS composite with semiconductor TE material to improve thermoelectric properties

Additive material	Treatment method	Conductivity/ ($S\cdot cm^{-1}$)	Seebeck coefficient/ ($\mu V\cdot K^{-1}$)	PF/ ($\mu W\cdot(m\cdot K^2)^{-1}$)	ZT	Ref.
Bi_2Te_3 nanowires	Layer-by-layer assembly	401	16.3	10.6	0.01	[59]
Bi_2Te_3	Drop casting	1 295.21	—	32.26	0.05	[60]
Bi_2Te_3 nanowires	Spin coating (PSVA)	1 026	47	226	—	[61]
Bi_2Te_3	Drop casting (proton irradiation)	1 350	49	432	0.18±0.03	[62]
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	Drop casting	—	—	8.3	—	[64]
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	Drop casting (two-step reduction process)	1 285	49	308	0.484	[21]
Cu-$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	Drop casting (copper plating)	2 270	37.1	312	—	[65]
Ag NWs	Drop casting	84.84	18.3	28.55	2.42×10^{-3}	[75]
Ag_2Te	Vacuum filtration (wet-chemical method)	397.2	75	221.7	—	[67]
Ag_xTe	Topotactic chemical transformation	—	—	72	—	[68]
Ag_2Se	Drop casting	581	51.98	178.59	—	[72]
ZnO	Spin coating	9.1	22	0.4	—	[69]
SnS	Vacuum filtration	—	19.5	27.8	—	[70]
Sb_2Te_3	Polar organic solvents aided layer-by-layer	106	42.4	19.09	0.1	[71]
Bi_2Te_3 nanowires	—	—	—	7.45	0.048	[81]

Note: PSVA—Polar solvent steam annealing.

效果可能并不显著。因此，研究人员在此基础上增加了后处理的操作，如 Yee 等[78] 将 Te 纳米线与 PEDOT：PSS 相复合，通过控制形状、优化纳米颗粒和利用具有极性溶剂的聚合物基质的装载和掺杂的方法，发现其电导率增加且塞贝克系数没有明显减少，最大功率因数达到了100 μW/(m·K²)。Liang 等[79] 制备了 PEDOT：PSS/Te 双层结构薄膜热电器件，使其塞贝克系数高达650 μV/K。Meng 等[17] 用 H_2SO_4 对 Te 纳米棒负载在 PEDOT：PSS 上的复合薄膜进行处理，发现用 12 mol/L H_2SO_4 室温处理的复合薄膜具有最好的 TE 性能，相比于未用 H_2SO_4 处理的薄膜，其 TE 性能提高了 2.75 倍。同样，Bae 等[80] 也发现用 H_2SO_4 处理可以提高 Te/PEDOT：PSS 的 TE 性能，其功率因子提升至 284 μW/(m·K²)。以上研究证明了在实验过程中，添加一些后处理，如酸处理和有机溶剂处理能够进一步提高复合材料的 TE 性能。通过以上研究发现，单纯的复合无机材料是无法大幅度提升 PEDOT：PSS 的 TE 性能，需要对其进行后处理[81-86]，经过后处理的复合薄膜能够显著提升其 TE 性能，并且有希望应用于柔性可穿戴器件上。

3 在复合材料基础上制备的热电器件

在未来，有机无机纳米复合 TE 材料在柔性可穿戴设备领域具有广阔的应用前景。这主要是由于有机无机纳米复合 TE 材料一般都具有良好的柔韧性。并且，可以利用 TE 材料的塞贝克效应通过一定的温差来进行发电，Xu 等[38] 利用 CH_3NO、H_2SO_4 和 $NaBH_4$ 先后处理 PEDOT：PSS 薄膜，用其制造了一种自制的热电装置，并以人体手臂作为加热源，具有高输出功率密度 1 μW/cm²。Wang 等[65] 通过制备 Cu-$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$/PEDOT：PSS 复合薄膜，然后做了一个具有 8 只热电腿的柔性热电装置 (图 12)，以人的手腕为热源，获得了 7.7 mV 的开路电路热电电压。Meng 等[67] 制备出了具有良好灵活性的 PEDOT：PSS/Ag_2Te 薄膜，在弯曲半径为 5 mm 情况下，弯曲 1 000 个循环后，电导率保持在 96.7%，并组装了具有 8 个 PEDOT：PSS/Ag_2Te 腿的 TE 发电机，在温差为 30.3 K 时分别产生了 209.4 nW 和 141.5 μW/cm² 的最大输出功率和功率密度。

4 总结

在过去的几十年里，基于聚 (3, 4-乙烯二氧噻吩)：聚 (苯乙烯磺酸盐)(PEDOT：PSS) 的热电 (TE) 聚合物和 TE 复合材料的研究取得了显著的进展。PEDOT：PSS 经过二次掺杂、化学处理、序贯处理或离子导体存在的异质结构配置后，功率因数可达数百至近 1 000 μW/(m·K²)。尽管取得了这些令人振奋的成就，PEDOT：PSS 基 TE 材料

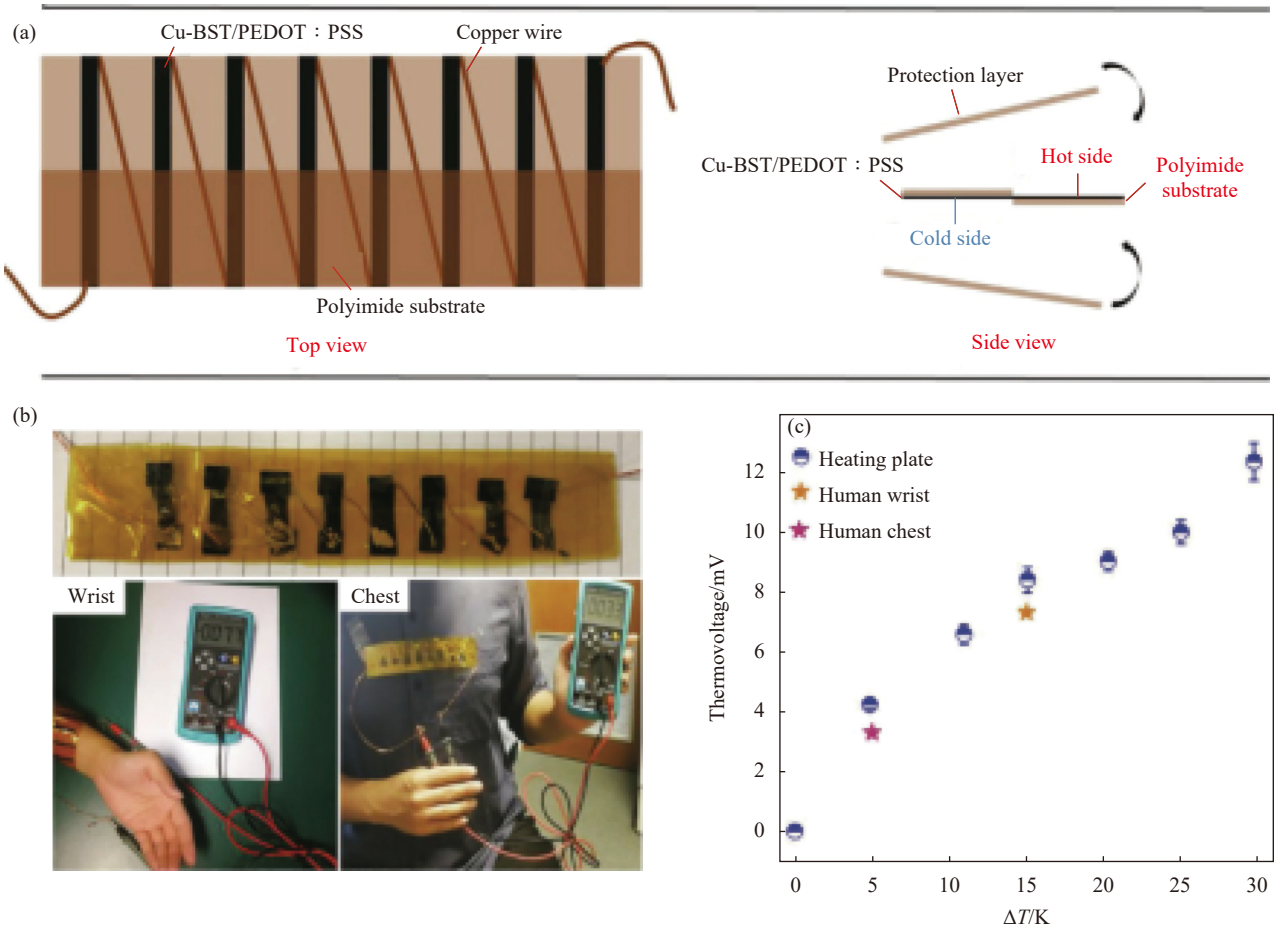


图 12　利用 Cu-$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$/PEDOT：PSS 复合薄膜自制的热电器件[65]

Fig. 12　A thermoelectric device fabricated using Cu-$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$/PEDOT：PSS composite film[65]

的功率因数和热电优值 (ZT) 仍远低于实际应用的要求，有机 TE 材料的研究仍然有很大的发展空间。

为了进一步提高其 TE 性能，应同时实现高载流子迁移率、较长共轭长度聚合物链的有序填充、理想的形貌和适当的掺杂水平。可以从制备工艺着手，改善有机 TE 材料的 TE 性能。进一步，通过添加不同类型的添加物构成有机无机纳米复合材料，提升热电优值。对于金属基的填料可以通过前期处理提升其电导率或者塞贝克系数，从而提升复合材料的 TE 性能。对于非金属基的填料可以进行后期处理，比如酸处理、碱处理或有机溶剂处理等，酸处理可以去除多余的 PSS 链提升复合材料的电导率，碱处理可以提升材料的塞贝克系数。随着各种新型技术的出现，如静电纺丝、3D 打印和丝网印刷等技术，可以通过改变成膜方法，来提高薄膜的 TE 性能。总之，具有独特的柔性特点的有机基纳米复合材料，必然在未来的可穿戴设备、芯片热管理、航空航天等领域发挥更重要的作用。

参考文献：

[1] PARK T, PARK C, KIM E, et al. Flexible PEDOT electrodes with large thermoelectric power factors to generate electricity by the touch of fingertips[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(3): 788-792.

[2] EL-SHAMY A G. New free-standing and flexible PVA/carbon quantum dots (CDots) nanocomposite films with promising power factor and thermoelectric power applications[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 100: 245-254.

[3] EL-SHAMY A G. Novel hybrid nanocomposite based on poly(vinyl alcohol)/carbon quantum dots/fullerene (PVA/CQDs/C_{60}) for thermoelectric power applications[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 174: 106993.

[4] TAN G, STOUMPOS C C, WANG S, et al. Subtle roles of Sb and S in regulating the thermoelectric properties of N-type PbTe to high performance[J]. Advanced Energy Materials,

2017，7(18)：1700099.

[5] WITTING I T, CHASAPIS T C, RICCI F, et al. The thermoelectric properties of bismuth telluride made for efficient thermoelectric cooling or temperature management uses Bi_2Te_3[J]. Advanced Energy Materials，2019，5(6)：1800904.

[6] VISHWAKARMA A, CHAUHAN N S, BHARDWAJ R, et al. Melt-spun SiGe nano-alloys: Microstructural engineering towards high thermoelectric efficiency[J]. Journal of Electronic Materials，2021，50(1)：364-374.

[7] JIANG Q L, LIU C C, XU J K, et al. Improved thermoelectric performance of PEDOT：PSS films prepared by polar-solvent vapor annealing method[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics，2013，24(11)：4240-4246.

[8] DISALSO F J. Thermoelectric cooling and power generation[J]. Science，1999，285(5427)：703-705.

[9] POMOGAILO S I, DZHARDIMALIEVA G I, ERSHOVA V A, et al. Synthesis and properties of Rh_6- and Os_3-cluster-containing monomers and their copolymers with styrene[J]. Macromolecular Symposia，2002，186(1)：155-160.

[10] CHEN Y N, ZHAO Y, LIANG Z Q. Solution processed organic thermoelectrics: Towards flexible thermoelectric modules[J]. Energy & Environmental Science，2015，8：401-422.

[11] ZHANG Q, SUN Y M, XU W, et al. Organic thermoelectric materials: Emerging green energy materials converting heat to electricity directly and efficiently[J]. Advanced Materials，2015，26(40)：6829-6851.

[12] WANG H, YU C. Organic thermoelectrics: Materials preparation, performance optimization, and device integration[J]. Joule，2019，3(1)：53-80.

[13] 王斌, 邹贺隆, 刘雨, 等. 有机热电材料研究进展[J]. 南昌航空大学学报(自然科学版), 2020, 34(112)：36-47.
WANG Bin, ZOU Helong, LIU Yu, et al. Research progress of organic thermoelectric materials[J]. Journal of Nanchang Hangkong University (Natural Science Edition)，2020，34(112)：36-47(in Chinese).

[14] FAN Z, DU D H, OUYANG J Y, et al. Polymer films with ultrahigh thermoelectric properties arising from significant seebeck coefficient enhancement by ion accumulation on surface[J]. Nano Energy，2018，51：481-488.

[15] FAN Z, OUYANG J Y. Thermoelectric properties of PEDOT: PSS[J]. Advanced Electronic Materials，2019，5(11)：1800769.

[16] GROENENDAAL L B, JONAS F, FREITAG D, et al. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future[J]. Advanced Materials，2000，7(7)：481-494.

[17] MENG Q F, JIANG Q L, CAI K F, et al. Preparation and thermoelectric properties of PEDOT：PSS coated Te nanorod/PEDOT：PSS composite films[J]. Organic Electronics，2019，64：79-85.

[18] SHI H, LIU C C, XU J K, et al. Effective approach to improve the electrical conductivity of PEDOT：PSS: A review[J]. Advanced Electronic Materials，2015，4(1)：1500017.

[19] LEE C S, KIM J Y, LEE D E, et al. Flexible and transparent organic film speaker by using highly conducting PEDOT/PSS as electrode[J]. Synthetic Metals，2003，139(2)：457-461.

[20] LIN Y J, YANG F M, HUANG C Y, et al. Increasing the work function of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) by ultraviolet irradiation[J]. Applied Physics Letters，2007，91(9)：092127.

[21] LIM J Y, CHO S, KIM H, et al. Optimum thermoelectric performance of bismuth-antimony-telluride alloy/PEDOT：PSS nanocomposites prepared by a novel redox process[J]. ACS Applied Energy Materials，2019，2(11)：8219-8228.

[22] FRIEDEL B, KEIVANIDIS P E, BRENNER T J K, et al. Effects of layer thickness and annealing of PEDOT：PSS layers in organic photodetectors[J]. Macromolecules，2009，42(17)：6741-6747.

[23] BENOR A, TAKIZAWA S, CHEN P, et al. Dramatic efficiency improvement in phosphorescent organic light-emitting diodes with ultraviolet-ozone treated poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate)[J]. Applied Physics Letters，2009，94(19)：193301.

[24] CHONAN Y, SATO N, KOMIYAMA T, et al. Enhancement of thermoelectric properties of PEDOT：PSS films by applying an alternating electric field during preparation[J]. Journal of Electronic Materials，2019，48(6)：3854-3858.

[25] KIM J Y, JUNG J H, JOO J, et al. Enhancement of electrical conductivity of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents[J]. Synthetic Metals，2002，126(2-3)：311-316.

[26] JIANG F X, XU J K, LU B Y, et al. Thermoelectric performance of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)：poly(styrenesulfonate)[J]. Chinese Physics Letters，2008，25：2202-2205.

[27] 刘聪聪. 聚3, 4-二氧乙撑噻吩：聚苯乙烯磺酸及其复合材料的热电性能研究[D]. 南昌: 江西科技师范大学, 2011.
LIU Congcong. Thermoelectric properties of poly(3, 4-dioxyethiophene)：polystyrene sulfonic acid and its composites[D]. Nanchang: Jiangxi Science and Technology Normal University, 2011(in Chinese).

[28] KIM G H, SHAO L, ZHANG K, et al. Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency[J]. Nature Materials，2013，12(8)：719-723.

[29] CHAO Y, WILHITE A, GONG X, et al. Enhanced thermoelectric properties of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)：poly(styrenesulfonate) by binary secondary dopants[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2015，7(17)：8984-8989.

[30] FAN Z, DU D H, OUYANG J Y, et al. Significant enhancement in the thermoelectric properties of PEDOT：PSS films through a treatment with organic solutions of inorganic salts[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2016，8(35)：23204-23211.

[31] CRUZ I, REYES M, LOPEZ-SANDOVAL R. Formation of polystyrene sulfonic acid surface structures on poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)：poly(styrenesulfonate) thin films and the enhancement of its conductivity by using sulfuric acid[J]. Thin Solid Films，2013，531(15)：385-390.

[32] XIA Y J, OUYANG J Y. Significant conductivity enhancement of conductive poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)：poly(styrenesulfonate) films through a treatment with organic carboxylic acids and inorganic acids[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2010，2(2)：474-483.

[33] MENGISTIE D A, IBRAHEM M A, WANG P C, et al. Highly conductive PEDOT：PSS treated with formic acid for ITO-free polymer solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2014，6(4)：2292-2299.

[34] MENGISTIE D A, CHEN C H, BOOPATHI K M, et al. Enhanced thermoelectric performance of PEDOT：PSS flexible bulky papers by treatment with secondary dopants[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2015，7(1)：94-100.

[35] LIU C C, SHI H, XU J K, et al. Improved thermoelectric properties of PEDOT：PSS nanofilms treated with oxalic acid[J]. Journal of Electronic Materials，2015，44(6)：1791-1795.

[36] KIM N, KEE S, LEE S H, et al. Transparent electrodes: Highly conductive PEDOT：PSS nanofibrils induced by solution-processed crystallization[J]. Advanced Materials，2014，26(14)：2268-2272.

[37] FAN Z, LI P C, OUYANG J Y, et al. Significantly enhanced thermoelectric properties of PEDOT：PSS films through sequential post-treatments with common acids and bases[J]. Advanced Energy Materials，2016，7(8)：1602116.

[38] XU S, HONG M, SHI X L, et al. High-performance PEDOT：PSS flexible thermoelectric materials and their devices by triple post-treatments[J]. Chemistry of Materials，2019，31(14)：5238-5244.

[39] SHI H, LIU C C, JIANG Q L, et al. Three novel electrochemical electrodes for the fabrication of conducting polymer/SWCNTs layered nanostructures and their thermoelectric performance[J]. Nanotechnology，2015，25(24)：245401.

[40] CAO X L, ZHANG M, YANG Y, et al. Thermoelectric PEDOT：PSS sheet/SWCNTs composites films with layered structure[J]. Composites Communications，2021，27：100869.

[41] WEI S S, HUANG X, DENG L, et al. Facile preparations of layer-like and honeycomb-like films of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotube composites for thermoelectric application[J]. Composites Science and Technology，2021，208：108759.

[42] DU Y, SHI Y L, MENG Q F, et al. Preparation and thermoelectric properties of flexible SWCNT/PEDOT：PSS composite film[J]. Synthetic Metals，2020，261：116318.

[43] LEE W, KANG Y H, LEE J Y, et al. Improving the thermoelectric power factor of CNT/PEDOT：PSS nanocomposite films by ethylene glycol treatment[J]. RSC Advances，2016，6(58)：53339-53344.

[44] LIU S Q, LI H, HE C B. Simultaneous enhancement of electrical conductivity and seebeck coefficient in organic thermoelectric SWNT/PEDOT：PSS nanocomposites[J]. Carbon，2019，149：25-32.

[45] CHUNG S H, DONG H K, KIM H, et al. Thermoelectric properties of PEDOT：PSS and acid-treated SWCNT composite films[J]. Materials Today Communications，2019，23：100867.

[46] DENG W J, DENG L, LI Z P, et al. Synergistically boosting thermoelectric performance of PEDOT：PSS/SWCNT composites via the ion-exchange effect and promoting SWCNT dispersion by the ionic liquid[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2021，13(10)：12131-12140.

[47] ZHANG Z, CHEN G M, WANG H F, et al. Template-directed in situ polymerization preparation of nanocomposites of PEDOT：PSS-coated multi-walled carbon nanotubes with enhanced thermoelectric property[J]. Chemistry—An Asian Journal，2015，10(1)：149-153.

[48] EL-SHAMY A G. Acido-treatment of PEDOT：PSS/carbon dots (C_{Dots}) nanocomposite films for high thermoelectric power factor performance and generator[J]. Materials Chemistry and Physics，2020，257(1)：123762.

[49] LIU Y Q, WENG B, RAZAL J M, et al. High-performance flexible all-solid-state supercapacitor from large free-standing graphene-PEDOT/PSS films[J]. Scientific Reports，2015，5：17045.

[50] PARK M U, SONG M, LEE S M, et al. Fabrication process of bilayer RGO/PEDOT：PSS film for flexible transparent conductive electrode[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology，2018，18(9)：6147-6151.

[51] SARABIA-RIQUELME R, RAMOS-FERNANDEZ G, MARTIN-GULLON I, et al. Synergistic effect of graphene oxide and

wet-chemical hydrazine/deionized water solution treatment on the thermoelectric properties of PEDOT：PSS sprayed films[J]. Synthetic Metals，2016，222：330-337.

[52] LIU Y X, LIU H H, WANG J P, et al. Thermoelectric behavior of PEDOT：PSS/CNT/graphene composites[J]. Journal of Polymer Engineering，2017，38(4)：381-389.

[53] MYINT M T Z, INOUE H, ICHIMURA S, et al. Influence of pressure of nitrogen gas on structure and thermoelectric properties of acid-treated PEDOT：PSS films[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics，2019，30：13534-13542.

[54] VENKATASUBRAMANIAN R, SILVOLA E, COLPITTS T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit[J]. Nature，2001，413(6856)：597-602.

[55] CAO Y Q, ZHAO X B, ZHU T J, et al. Syntheses and thermoelectric properties of Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 bulk nanocomposites with laminated nanostructure[J]. Applied Physics Letters，2008，92(14)：143106.

[56] KIM H S, HONG S J. Thermoelectric properties of n-type 95%Bi_2Te_3-5%Bi_2Se_3 compounds fabricated by gas-atomization and spark plasma sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds，2014，586：S428-S431.

[57] DOU Y C, QIN X Y, LI D, et al. Enhanced thermopower and thermoelectric performance through energy filtering of carriers in $(Bi_2Te_3)_{0.2}(Sb_2Te_3)_{0.8}$ bulk alloy embedded with amorphous SiO_2 nanoparticles[J]. Journal of Applied Physics，2013，114：044906.

[58] HE W, ZHANG G, ZHANG X X, et al. Recent development and application of thermoelectric generator and cooler[J]. Applied Energy，2015，143(1)：1-25.

[59] XIONG J H, XU J K, LIU C C, et al. Thermoelectric performance of PEDOT：PSS/Bi_2Te_3-nanowires: A comparison of hybrid types[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics，2016，27：1769-1776.

[60] DU Y, CHEN S, CAI K F, et al. Facile preparation and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 based alloy nanosheet/PEDOT：PSS composite films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2014，6(8)：5735-5743.

[61] KIM W S, ANOOP G, JO J Y, et al. Feasible tuning of barrier energy in PEDOT：PSS/Bi_2Te_3 nanowires-based thermoelectric nanocomposite thin films through polar solvent vapor annealing[J]. Nano Energy，2020，67：104207.

[62] GOO G, ANOOP G, JO J Y, et al. Proton-irradiation effects on the thermoelectric properties of flexible Bi_2Te_3/PEDOT：PSS composite films[J]. Advanced Electronic Materials，2019，5(4)：1800786.

[63] 张红晨, 程颖, 荣剑英. P型$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$热压烧结热电材料的制备与性能研究[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2007(2)：45-48.
ZHANG Hongchen, CHENG Ying, RONG Jianying. Preparation and properties of P $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ thermoelectric materials by hot pressing[J]. Natural Science Journal of Harbin Normal University，2007(2)：45-48(in Chinese).

[64] BHARTI M, SINGH A, SAINI G, et al. Boosting thermoelectric power factor of free-standing poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)：polystyrenesulphonate films by incorporation of bismuth antimony telluride nanostructures[J]. Journal of Power Sources，2019，435(30)：226758.

[65] WANG Y, HONG M, LIU W, et al. $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$/PEDOT：PSS-based flexible thermoelectric film and device[J]. Chemical Engineering Journal，2020，397：125360.

[66] BOYCE J B, HUBERMAN B A. Superionic conductors: Transitions, structures, dynamics[J]. Physics Reports，1979，51(4)：189-265.

[67] MENG Q F, SONG H J, DU Y, et al. Facile preparation of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)：poly(styrenesulfonate)/Ag_2Te nanorod composite films for flexible thermoelectric generator[J]. Journal of Materiomics，2021，7(2)：302-309.

[68] MAZZIO K A, KOJDA D, RUBIO-GOVEA R, et al. P-type-to-N-type transition in hybrid Ag_xTe/PEDOT：PSS thermoelectric materials via stoichiometric control during solution-based synthesis[J]. ACS Applied Energy Materials，2020，3(11)：10734-10743.

[69] DU Y, CAI K F, SHEN S Z, et al. ZnO flower/PEDOT：PSS thermoelectric composite films[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics，2016，27：10289-10293.

[70] CHENG X J, WANG L, WANG X, et al. Flexible films of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)：poly(styrenesulfonate)/SnS nanobelt thermoelectric composites[J]. Composites Science and Technology，2017，155(8)：247-251.

[71] SUN X, SUN T, LU X, et al. Simultaneously improving thermopower and electrical conductivity via polar organic solvents aided layer-by-layer technique[J]. Materials Science in Semiconductor Processing，2020，108(13)：104909.

[72] PARK D, KIM M, KIM J. Fabrication of PEDOT：PSS/Ag_2Se nanowires for polymer-based thermoelectric applications[J]. Polymers，2020，12(12)：2932.

[73] LIU C C, JIANG F X, XU J K, et al. Free-standing PEDOT-PSS/$Ca_3Co_4O_9$ composite films as novel thermoelectric materials[J]. Journal of Electronic Materials，2011，40(5)：948-952.

[74] BUBNOVA O, CRISPIN X. Towards polymer-based organic thermoelectric generators[J]. Energy & Environmental Science，2012，5：9345-9362.

[75] LIU Y, SONG Z J, WANG L J, et al. Preparation of bulk Ag-NWs/PEDOT：PSS composites: A new model towards high-performance bulk organic thermoelectric materials[J]. RSC Advances，2015，5(56)：45106-45112.

[76] SON W, LEE S H, KIM J H, et al. Thermoelectric behavior of conducting polymers hybridized with inorganic nano-particles[J]. Journal of Electronic Materials，2016，45(6)：2935-2942.

[77] SONG H J, CAI K F. Preparation and properties of PEDOT：PSS/Te nanorod composite films for flexible thermoelectric power generator[J]. Energy，2017，125(15)：519-525.

[78] YEE S K, COATES N E, MAJUMDAR A, et al. Thermoelectric power factor optimization in PEDOT：PSS tellurium nanowire hybrid composites[J]. Physical Chemistry Chemical Physics，2013，15(11)：4024-4032.

[79] LIANG Y D, XIONG Y, ZHENG J J, et al. Study of thermoelectric properties in the PEDOT：PSS/Te double-layer thin film devices[J]. Composites Communications，2021，27：100888.

[80] BAE E J, KANG Y H, JANG K S, et al. Enhancement of thermoelectric properties of PEDOT：PSS and tellurium-PEDOT: PSS hybrid composites by simple chemical treatment[J]. Scientific Reports，2016，6：18805.

[81] THONGKHAM W, LERTSATITTHANAKORN C, KANPITCHA J K, et al. Self-assembled three-dimensional Bi_2Te_3 nanowire-PEDOT：PSS hybrid nanofilm network for ubiquitous thermoelectrics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2019，11(6)：6624-6633.

[82] WANG J Y, FAN X, LI Y F, et al. High-efficiency flexible organic photovoltaics and thermoelectricities based on thionyl chloride treated PEDOT：PSS electrodes[J]. Frontiers in Chemistry，2022，9：807538.

[83] YANG J J, LI X J, JIA Y H, et al. Enhanced thermoelectric performance of PEDOT：PSS films via ionic liquid post-treatment[J]. Chinese Physics B，2022，31(2)：027302.

[84] LI X, ZOU R, LIU Z, et al. Deciphering the superior thermoelectric property of post-treatment-free PEDOT：PSS/IL hybrid by X-ray and neutron scattering characterization[J]. npj Flexible Electronics，2022，6：1691.

[85] WEI S S, LIU L, HUANG X, et al. Flexible and foldable films of SWCNT thermoelectric composites and an S-shape thermoelectric generator with a vertical temperature gradient[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2022，14(4)：5973-5982.

[86] FU P, XIAO J K, GONG J Z, et al. Interfacial enhancement effect of graphene quantum dots on PEDOT：PSS/single-walled carbon nanotubes thermoelectric materials[J]. Synthetic Metals，2021，280：116861.