

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20201016.001

# 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



分享本文

刘祎, 张荔\*

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710021)

**摘要:** 热电材料可以实现热能与电能直接转化, 是一种安全环保的新型能源材料。近年来, 随着可穿戴电子设备的发展, 柔性热电材料成为研究人员关注的焦点。传统无机热电材料具有优异的热电性能, 但由于自身固有的脆性, 限制了在柔性领域的发展。聚 3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) 具有高电导率、低热导率和良好的柔性, 在柔性热电领域具有巨大的潜力。当选择合适的无机填料与 PEDOT:PSS 进行复合, 可以得到优异的热电性能和良好的力学性能。本文综述了 PEDOT:PSS 基纳米复合薄膜的最新进展, 并详细介绍了提高 PEDOT:PSS 基纳米复合薄膜热电性能的有效方法。最后, 本文总结了实现高性能 PEDOT:PSS 基柔性热电材料的途径及面对的挑战。

**关键词:** PEDOT:PSS 基复合材料; 柔性热电材料; 无机纳米填料; 有机-无机界面; 能源材料

**中图分类号:** TB333; TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)02-0287-11

## Recent progress on poly(3, 4-ethyl-enedioxythiophene): polystyrenesulfonate-based flexible composite thermoelectric materials

LIU Yi, ZHANG Li\*

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Thermoelectric materials can realize direct conversion between heat energy and electric energy, which are safe and environmentally friendly energy materials. With the development of wearable electronic devices, flexible thermoelectric materials attract great interests in recent years. Although conventional inorganic thermoelectric materials have excellent thermoelectric properties, their developments as flexible materials are limited because of their poor brittleness. Poly(3, 4-ethyl-enedioxythiophene): polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS) has great potential in the field of flexible thermoelectrics due to its high electrical conductivity, low thermal conductivity and good flexibility. Excellent thermoelectric and mechanical properties can be obtained when choosing appropriate inorganic fillers to mix with PEDOT:PSS. This review focuses on the recent progress of PEDOT:PSS-based flexible thermoelectric materials. We also summarize the effective approaches for improving the thermoelectric performance of PEDOT:PSS-based flexible thermoelectric materials. Finally, we highlight the approaches and challenges for achieving high-performance PEDOT:PSS-based flexible thermoelectric materials.

**Keywords:** PEDOT:PSS-based composites; flexible thermoelectric materials; inorganic nano-filler; organic-inorganic interface; energy material

热电材料由于具备热能与电能相互转换的能力被人们广泛关注, 在工厂废热发电、固态制冷

和人体可穿戴设备等领域有着巨大的应用前景<sup>[1-5]</sup>。热电材料的性能主要由热电优值  $Z_T$  来评估, 材料

收稿日期: 2020-08-20; 录用日期: 2020-10-10; 网络首发时间: 2020-10-16 14:03:11

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201016.001>

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51802181); 陕西省自然科学基金 (2019JQ-771); 陕西科技大学基金 (2017GBJ-03)

通信作者: 张荔, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为热电材料 E-mail: [zhangli@sust.edu.cn](mailto:zhangli@sust.edu.cn)

引用格式: 刘祎, 张荔. 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 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(2): 287-297.

LIU Yi, ZHANG Li. Recent progress on poly(3, 4-ethyl-enedioxythiophene): polystyrenesulfonate-based flexible composite thermoelectric materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(2): 287-297(in Chinese).

的  $Z_T$  越高, 热点性能越好。高  $Z_T$  需要高的 Seebeck 系数  $S$  和电导率  $\sigma$  及低的热导率  $\kappa$ 。功率因子  $P_F$  由  $S$  与  $\sigma$  共同影响, 是评估热电材料转换效率的重要参数<sup>[6-8]</sup>。近年来, 随着人体可穿戴设备的发展, 柔性热电材料成为了研究热点, 其优点在于: 体积小、重量轻、紧贴热源, 能最大化减少热能的损耗, 从而实现高效的能量转换<sup>[9-12]</sup>。目前, 柔性热电材料关注的重点为材料室温附近的转换功率, 利用人体散发的热量为低功耗电子产品提供所需的电能<sup>[13-14]</sup>。传统无机材料如  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ <sup>[15-16]</sup>、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ <sup>[17-18]</sup> 和  $\text{PbTe}$ <sup>[19-20]</sup> 等具有优异的热电性能, 在热电领域有着广阔的发展前景。然而, 传统无机材料由于自身的脆性, 制备的柔性薄膜力学性能过差, 限制了其在柔性领域的发展。相对于传统无机材料, 导电聚合物具备兼容性强、质量轻、无毒性、低成本和柔性好等特点<sup>[21-24]</sup>, 广泛应用于传感器、生物医学和超级电容器等领域<sup>[25-29]</sup>。导电聚合物在热电领域中的研究主要包括聚 3,4-乙炔二氧噻吩 (PEDOT)<sup>[30-31]</sup>、聚吡咯 (PPy)<sup>[32-33]</sup>、3-己基噻吩 (P3HT)<sup>[34-35]</sup>、聚酰胺 (PA)<sup>[36-37]</sup> 等, 由于导电聚合物材料的  $\kappa$  (0.2-0.5 W/(m·K)) 比无机材料低<sup>[38]</sup>, 因此被视为有潜力的新型柔性热电材料。

相对于其他导电聚合物, PEDOT 由于导电性强 ( $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )、稳定性好、价格低廉和易于大规模生产, 成为了当前最受关注的导电聚合物<sup>[39-41]</sup>。然而, PEDOT 在水和普通溶剂的不溶性限制了其应用, 通过对 PEDOT 和聚苯乙烯磺酸盐 (PSS) 进行乳化, 形成了均匀分散的水溶液, 使其能用于各种制备方法, 通过调节反应的条件, 可以更好地控制 PEDOT:PSS 的热电性能<sup>[42]</sup>。聚 3,4-乙炔二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) 具有极高的  $\sigma$  和低的  $\kappa$ , 但极低的  $S$  限制了热电性能的进一步提升。为了提高 PEDOT:PSS 的  $S$  值, 选择自身热电性能优异的无机纳米填料, 构成有机/无机复合膜, 通过优化有机/无机界面, 并对复合膜进行溶液后处理, 在保证高  $\sigma$  的前提下提升  $S$ , 进而提升材料的热电性能<sup>[43-45]</sup>。

PEDOT:PSS 与无机填料复合可以形成有机/无机界面, 界面处存在能量过滤效应并且能增加声子间的碰撞。选择不同的无机填料, 会对热电参数产生不同的影响。本文综述了近几年来 PEDOT:PSS 基复合材料在柔性热电材料领域的研究进展, 包括 PEDOT:PSS 与 Bi-Te 基材料、二维层状材料、碳

材料、氧化物材料及多元无机材料进行复合 (图 1), 详细介绍了 PEDOT:PSS 基纳米复合薄膜及相应器件的热电性能, 并对 PEDOT:PSS 基纳米复合薄膜在热电领域未来的发展进行了总结和展望。

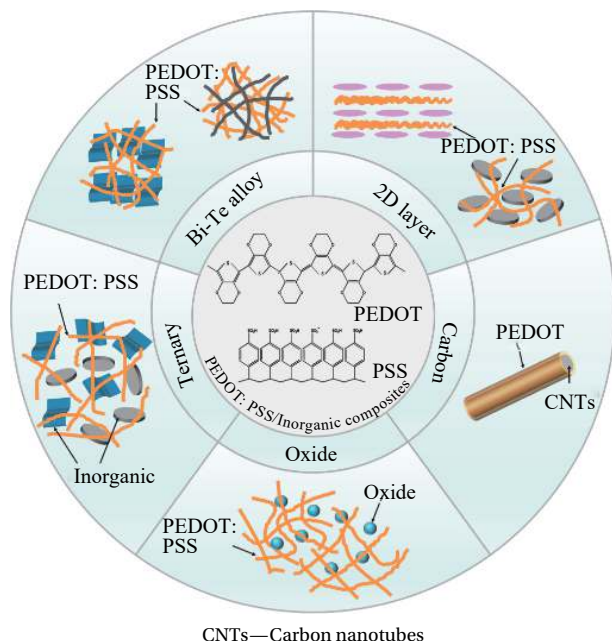


图 1 聚 3,4-乙炔二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) 基柔性热电材料与不同类型的无机材料复合

Fig. 1 Poly(3,4-ethyl-enedioxythiophene): polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS)-based flexible thermoelectric material composited with different types of inorganic materials

## 1 PEDOT:PSS/无机纳米复合材料

热电材料的性能主要由热电优值  $Z_T$  与功率因子  $P_F$  来评估, 其中  $Z_T = S^2 \sigma T / \kappa$ ,  $P_F = S^2 \sigma$ ,  $T$  为材料的绝对温度<sup>[8]</sup>。PEDOT:PSS/无机复合材料结合 PEDOT:PSS 的高电导率  $\sigma$ 、低热导率  $\kappa$  和无机材料自身优异的热电性能进行复合, 构成有机/无机纳米复合薄膜, 通过对有机/无机界面的调控及溶液后处理, 显著提高了 PEDOT:PSS 基纳米复合薄膜的热电性能。

### 1.1 PEDOT:PSS/Bi-Te 合金复合材料

Bi-Te 材料具有较高的 Seebeck 系数  $S$ , 并且为室温下  $Z_T$  优异的无机热电材料之一。聚合物具有较好的柔性可以弥补 Bi-Te 材料的力学性能, 因此以 PEDOT:PSS 为主体, Bi-Te 基合金为有机/无机复合材料的纳米填料, 来合成有机/无机纳米复合薄膜。

当使用 Bi-Te 材料与 PEDOT:PSS 复合时, 不同结构的 Bi-Te 材料如一维纳米线和二维纳米片

的加入会对复合膜的热电性能产生不同的影响。纳米线可以改善界面的电子传送通道,从而提高材料的 $\sigma$ 。P.Khanchaitit等<sup>[46]</sup>为了防止 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 纳米线表面发生氧化,在Ar气氛下原位合成了 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 纳米线@PEDOT:PSS核壳结构,并通过浸渍和干燥工艺,在绝缘的三聚氰胺泡沫中制造了一个自组装PEDOT:PSS纳米薄膜与混合纳米线的3D网络。用3%十二烷基硫酸钠(SDS)和10%乙二醇(EG)进行后处理,在300K下 $P_F$ 为 $7.45 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , $Z_T$ 为0.048。热电性能的增加是由于电子从 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 转移到PEDOT:PSS及通过 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -PEDOT:PSS界面的电荷传输和空穴迁移率的增加所导致的。构建绝缘体-管道几何结构(图2(a))的热电器件,在温差为60K下输出功率达到了 $130 \mu\text{W}$ 。

纳米片可以改善PEDOT链的有序性和连接性,并增加界面处的声子散射,能在提高 $\sigma$ 的同时降低 $\kappa$ 。S.C.Gadkari等<sup>[47]</sup>采用滴铸法制备了不同浓度的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米片/PEDOT:PSS复合膜, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米片的加入使PEDOT链的有序性和连接性变得更好,提高了 $\sigma$ ,而复合膜的界面为载流子的输运提供了传输通道,同时提高了 $S$ 。在 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 浓度为12.5wt%的复合膜中, $P_F$ 在343K时达到了最佳的 $8.3 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ,同时 $S$ 和 $\sigma$ 分别达到了 $21 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $180 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Y.Du等<sup>[48]</sup>将Bi-Te基合金颗粒剥离成纳米薄片后,制备了Bi-Te纳米薄片/PEDOT:PSS薄膜,当Bi-Te纳米薄片浓度为10wt%,在300K时, $\sigma$ 提高为 $1223.8 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , $S$ 为 $20.7 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ , $P_F$ 达到 $52.3 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。由5条Bi-Te基合金纳米片/PEDOT:PSS复合膜组成的器件,在温差为47.2K下,可产生4.8mV的电压输出,最大输出功率16.9nW,该热电器件在不同的弯曲半径和方向上表现出良好的阻力稳定性。

在有机/无机复合过程中,无机纳米填料的表面容易生成一层氧化物绝缘层,利用独特的还原工艺能有效防止无机纳米填料表面被氧化。Yongsok-Seo等<sup>[49]</sup>采用新型的两步还原工艺,合成了均匀的( $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ )纳米棒和PEDOT:PSS复合悬浮液,从而防止无机填料表面被氧化,制备的复合膜在室温下具有 $49 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 的 $S$ 和 $1285 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的 $\sigma$ 。相应的 $P_F$ 为 $308 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ,在室温下得到 $Z_T$ 为0.484。由于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 在复合材料中的均匀分布,可以在 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和PEDOT:PSS之间形成电子传输通道,最终经甲醇和二甲基亚砷(DMSO)处理

后,达到了最佳的热电性能。在表面处理中,通过表面改性纳米填料,在纳米填料表面形成缺陷后与PEDOT:PSS进行复合,可以同时提高材料的 $\sigma$ 和 $S$ 。J.Jo等<sup>[50]</sup>使用质子辐照 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 在其表面形成缺陷,再与PEDOT:PSS进行复合。图2(b)为复合膜悬浮液的制备方法。当 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 含量为0.5wt%,复合膜在300K下 $\sigma$ 为 $1350 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , $S$ 为 $49 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ , $P_F$ 达到 $323 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , $Z_T$ 为0.32。由于在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 晶体中质子辐照引起的反位缺陷有助于解耦 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ /PEDOT:PSS复合薄膜相互影响的热电参数,从而提高热电性能。利用循环弯曲机对复合薄膜的柔韧性作出分析,在不同弯曲半径下弯曲量变化不大,表明复合薄膜具有良好的柔韧性。

有机/无机界面之间的势垒能会影响载流子的传输,通过调控界面的势垒能可以改善复合膜的热电参数。J.Jo等<sup>[51]</sup>对制备好的PEDOT:PSS/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 纳米线(NWs)进行120min的极性溶剂气相退火(PSVA)处理,通过控制PSS/PEDOT比值随PSVA持续时间的变化,对PEDOT:PSS/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 势垒能进行30次优化(图2(c)),当 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ NWs含量为20wt%时, $S$ 最大可达到 $47 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ , $\sigma$ 也达到最大 $1026 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , $P_F$ 达到 $226 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。由于适当的势垒能量过滤效应在不改变阈值的情况下提高了 $S$ 值,并且PSVA处理可以去除PSS,形成了高度互连的PEDOT链,提高了 $\sigma$ 值。因此经过PSVA处理的复合膜并没有呈现出 $\sigma$ 与 $S$ 成反比关系。

无机填料与聚合物之间的界面接触电阻较高,在界面迁移过程中载流子容易在界面处受到散射,从而影响复合膜的电导率。因此通过优化有机/无机界面,能有效提高复合膜的热电性能。Z.Chen等<sup>[52]</sup>用高度结晶的PEDOT:PSS作为基体,在 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 表面涂覆高导电CuTe层,制备了Cu- $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ /PEDOT:PSS复合薄膜,当Cu- $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 含量为4wt%,在室温下 $\sigma$ 提高到 $2270 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , $P_F$ 达到 $312 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。电导率的提高是由于高导电性的Cu涂层降低了界面接触电阻,使载流子可以通过 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 填料,降低了界面处的散射。利用八条Cu- $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ /PEDOT:PSS薄膜长条组成热电器件,以人体手腕部位作为热源,能产生7.7mV的输出电压。

近几年来,越来越多的科研人员把目光放在了Bi-Te材料与PEDOT:PSS的复合,通过调整Bi-Te无机粒子的形貌结构和表面处理,优化有机/

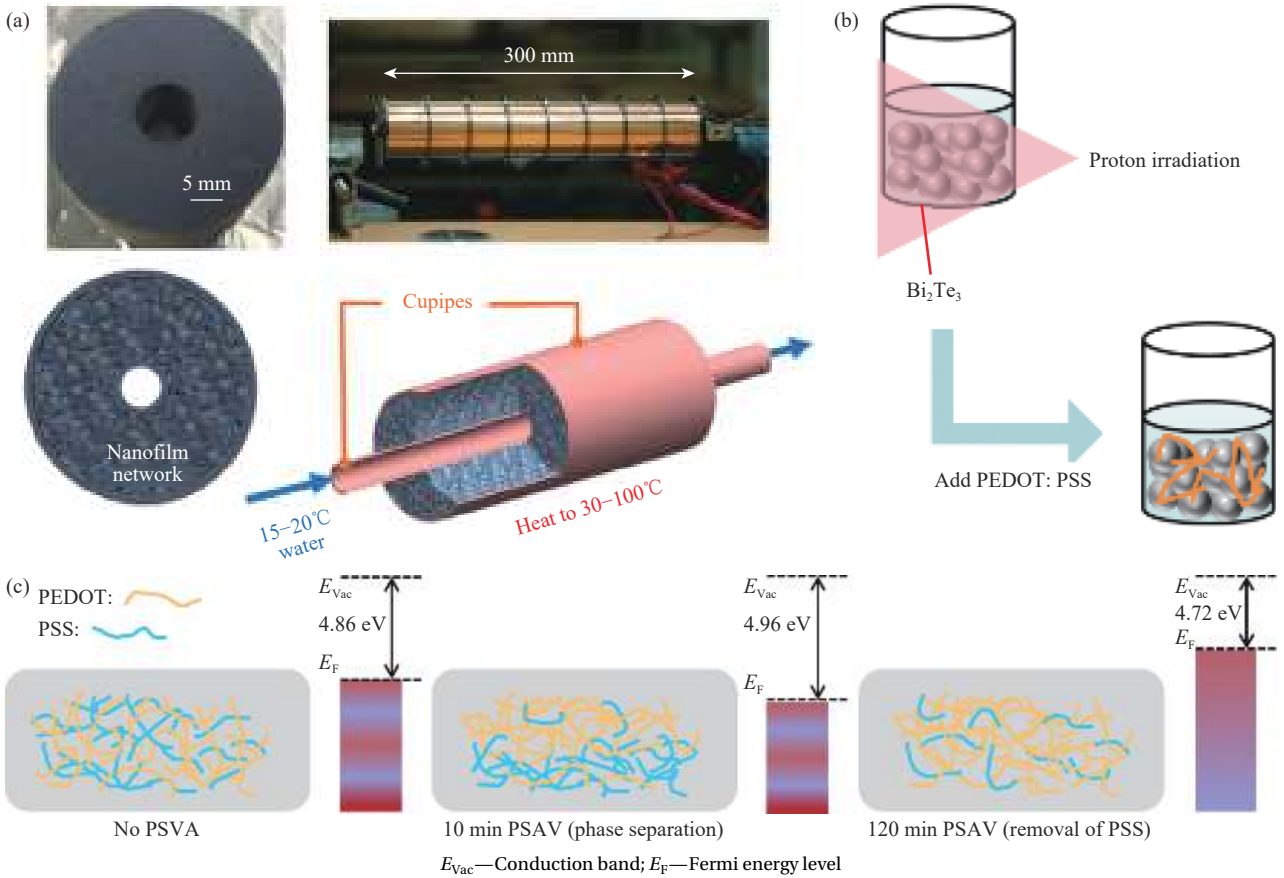


图2 绝缘体-管道热电装置 (a)、质子辐照的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (b)、极性溶剂气相退火 (PSVA) 对势垒能的调控 (c)<sup>[46, 50-51]</sup>

Fig. 2 Insulator-pipe line TE device (a), proton irradiation Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (b), regulation of barrier energy by polar solvent vapor annealing (PSVA) (c)<sup>[46, 50-51]</sup>

无机界面，将 Bi-Te 材料的高  $S$  和  $\sigma$  与 PEDOT:PSS 的高  $\sigma$  结合，从而提高 Bi-Te/PEDOT:PSS 复合膜的热电性能。

### 1.2 PEDOT:PSS/二维 (2D) 层状复合材料

热电材料的研究对象大多为无机半导体，而 2D 层状材料 SnSe、SnS、Cu<sub>2</sub>Se、Ag<sub>2</sub>Se、MXene 和层状双氢氧化物 (LDH) 等在无机半导体中占据着重要的地位。使用 2D 层状材料与 PEDOT:PSS 进行复合，利用 2D 层状材料自身的优异性能或构建特殊复合结构可以提高复合膜的热电性能。

近几年，SnSe、SnS、Cu<sub>2</sub>Se 和 Ag<sub>2</sub>Se 等硫族化合物，由于其复杂的能带结构和极大的温度适应范围，通过调控其能带结构，从而得到优异的热电性能。SnSe 在 773 K 时  $Z_T$  可达 2.8<sup>[53]</sup>。在 PEDOT:PSS 中加入 SnSe 不仅能增加有机/无机界面，并且可以降低载流子浓度，从而提高  $S$ 。JU 等<sup>[54-57]</sup> 对 SnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 纳米片与 PEDOT:PSS 复合进行了深入的研究。制备了 SnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 纳米片 (NSs)/PEDOT:PSS 纳米复合薄膜，其中 SnSe<sub>0.97</sub>Te<sub>0.03</sub> NSs/

PEDOT:PSS 复合膜显示了最优热电性能，由于 Te 的取代提高了载流子浓度和迁移率，显著地提高了  $S$ ，在室温下复合膜的  $\sigma$  为 19 S·cm<sup>-1</sup>， $S$  为 89  $\mu$ V·K<sup>-1</sup>， $P_F$  达到 14.73  $\mu$ W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup>。制备了 Te 取代的 SnSe 纳米片 (Te-s-SnSe NSs)，并在其表面涂覆了一层 PEDOT 纳米层 (PEDOT-Te-s-SnSe NSs)，制备了 PEDOT-Te-s-SnSe NSs 与 PEDOT 交替堆积的纳米复合薄膜。当交替层数为 3 层时，该复合膜在 300 K 有最大的  $P_F$  为 222  $\mu$ W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup>，对应的  $\sigma$  为 150 S·cm<sup>-1</sup>， $S$  为 120  $\mu$ V·K<sup>-1</sup>。 $P_F$  增大到原始的 5.5 倍，主要是由于 PEDOT 链的变长增强了链间相互作用和电荷及载流子的传输，并且由于 PEDOT-Te-s-SnSe NSs 与 PEDOT 产生了新的有机/无机界面，导致  $\sigma$  和  $S$  同时提高。SnSe<sub>0.97</sub>Te<sub>0.03</sub> (Sn-Se-Te) 纳米薄片 (15)/PEDOT:PSS 纳米复合薄膜 (其中 15 表示 Sn-Se-Te 纳米薄片的质量比) 由于 Sn-Se-Te 纳米薄片的复合，降低了复合薄膜的载流子浓度，导致  $\sigma$  下降为 360 S·cm<sup>-1</sup>，而  $S$  提高到 60  $\mu$ V·K<sup>-1</sup>， $P_F$  达到 130.3  $\mu$ W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup>。

$\text{Cu}_2\text{Se}$  在室温附近具有优异的热电性能, 其  $P_F$  在  $600\text{--}850 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 是有机/无机复合材料的候选填料。L.Chen 等<sup>[58]</sup> 制备了 PEDOT:PSS/ $\text{Cu}_x\text{Se}_y$  纳米线薄膜(图 3(a)), 当 Cu/Se 的摩尔比为 3、温度为 300 K 时,  $\sigma$  提高到  $1\,047.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $S$  提高到  $50.8 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $P_F$  达到  $270.3 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ,  $Z_T$  为 0.3。图 3(b) 为 Cu/Se 的摩尔比对热电参数的影响。由于  $\text{Cu}_2\text{Se}$  纳米线的加入增加了声子散射, 形成的 PEDOT:PSS/ $\text{Cu}_2\text{Se}$  界面存在能量过滤效应, 并且  $\text{Cu}_x\text{Se}_y$  与 PEDOT:PSS 自身都具有低  $\kappa$ , 导致有较大的  $Z_T$ 。通过九个优化后的热电腿在温差为 30 K 下做成热电器件, 图 3(c) 为热电器件在人体腕部的输出电压, 输出电压和最大功率分别为 15 mV 和 320 nW, 由于尼龙膜和纳米线缠绕形成了纳米级多孔结构的复合膜, 因此具有良好的柔韧性。

MXene 作为一种  $n$  型 2D 材料, 当与  $p$  型 PEDOT:PSS 复合时, 可以形成  $p$ - $n$  结即  $p$  型 PEDOT:PSS 和  $n$  型 MXene 的接触界面和内部电场, 从而提高材料  $S$ 。在无机填料与 PEDOT:PSS 的复合中, 大多使用的都是  $p$  型无机填料, Ouyang 等<sup>[59]</sup> 首次使用  $n$  型 MXene( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ) 与  $p$  型 PEDOT:PSS 进行复合, 实现了用  $n$  型填料增强  $p$  型热电聚合物的  $S$ 。当 MXene 含量为 16.7wt% 时, 在 300 K 下其  $\sigma$  为  $656 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $S$  为  $48.6 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $P_F$  达到  $155 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。由于电子从 MXene 转移到 PEDOT:PSS 产生的内部电场中, 内部电场可以过滤低能量的载流子, 从而提高  $S$ 。LDH 是一种无机层状材料, 具有周期性有序的结构和可调的成分。LDH 可以剥离成单层纳米片, 来构建有序的有机/无机复合薄膜。C.Lu 等<sup>[60]</sup> 通过选择性堆叠 LDH 纳米片和 PEDOT:PSS 分子, 提出了一个周期性有序的有机/无机复合结构(图 3(d))。制备的复合膜中 PEDOT:PSS 用量为 0.156 mL, 而 LDH 用量为 3.75 mL, 在 LDH 浓度为 45.8% 时, 室温下  $P_F$  达到最大  $6.19 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 比原始 PEDOT:PSS 高 120 倍。构建周期有序的有机/无机复合结构导致了 PEDOT:PSS 链的重新排列, 并且形成了更多的有机/无机界面, 从而提高了复合薄膜的载流子迁移率和  $S$ 。由于有机分子的存在, 复合膜表面光滑连续, 因此表现出良好的柔韧性。

PEDOT:PSS 与 2D 层状材料复合, 由于 2D 层状材料独特的片层结构, 通过设计复合结构, 构建更多的有机/无机界面, 有效提高了复合膜的  $S$ 。因此, 2D 层状材料可以作为优异的无机填料来提

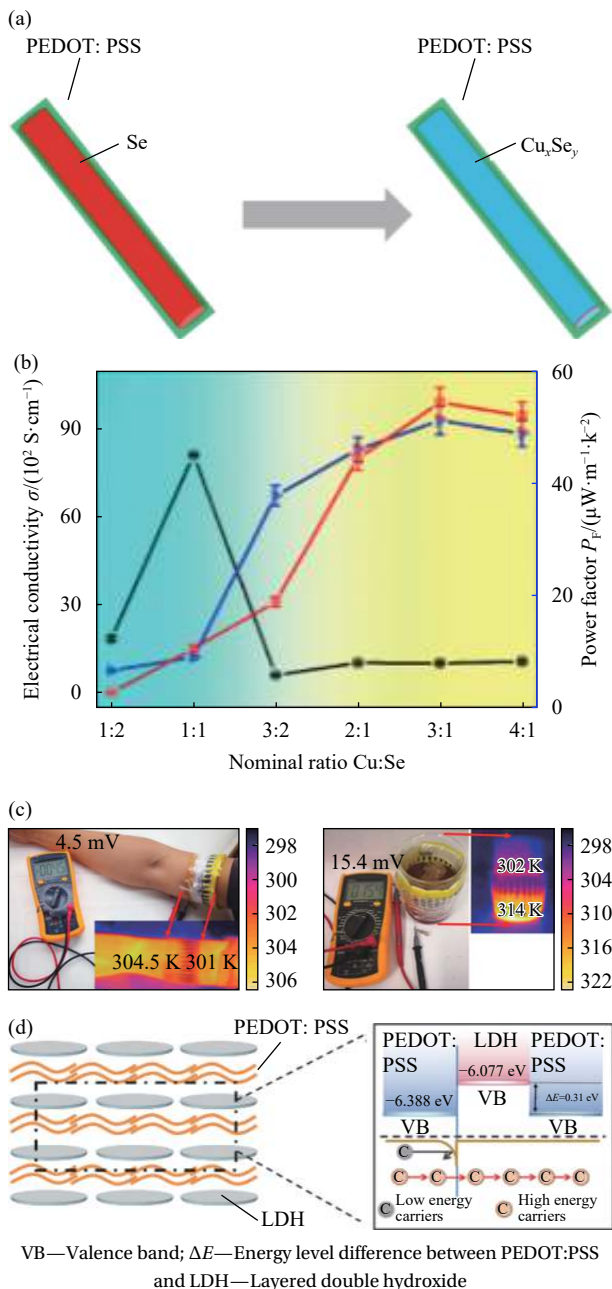


图 3 PC- $\text{Cu}_x\text{Se}_y$  纳米线的制备 (a)、Cu:Se 比对热电参数的影响 (b)、PEDOT:PSS/ $\text{Cu}_2\text{Se}$  制备的热电设备在手腕处的输出电压 (c)、有序化 PEDOT:PSS/LDH 复合膜界面处的能量过滤效应 (d)<sup>[58,60]</sup>

Fig. 3 Preparation of PC- $\text{Cu}_x\text{Se}_y$  nanowire (a), influence of Cu:Se ratio on thermoelectric parameters (b), output voltage of the thermoelectric device prepared by PEDOT:PSS/ $\text{Cu}_2\text{Se}$  at the wrist (c), energy filtering effect at the interface of ordered PEDOT:PSS/LDH composite film (d)<sup>[58,60]</sup>

高复合膜的热电性能。

### 1.3 PEDOT:PSS/碳纳米复合材料

碳纳米管 (CNT) 具有极高的  $\sigma$ , 在室温下达  $104 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ <sup>[61]</sup>; 石墨烯 (GR) 在室温下载流子浓度和载流子迁移率分别为  $1.6 \times 1\,020 \text{ cm}^{-2}$  和  $1.4 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ ,

$\sigma$  可达  $3\ 010\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ <sup>[62]</sup>。当使用 CNT 和 GR 作为纳米填料与 PEDOT:PSS 进行复合, 能够提高复合膜的  $\sigma$  和柔性, 再通过对复合膜进行不同极性溶液后处理, 可以显著提高复合膜的热电性能。

使用酸性溶液进行后处理时, 可以增加材料的载流子迁移率, 从而提高  $\sigma$ 。S.W.Jeong 等<sup>[63]</sup> 使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  的混合溶液对单壁碳纳米管 (SWCNT) 进行酸处理, 记为 AC-SWCNT, 制备了 PEDOT:PSS/SWCNT 和 PEDOT:PSS/AC-SWCNT 纳米复合薄膜。两种复合膜的  $P_F$  均随 SWCNT 含量的增加而增加, 但酸处理后的复合膜热电性能均优于未经酸处理的复合膜, 由于酸处理增加了载流子迁移率导致复合膜的  $\sigma$  和  $S$  同时提高, 然而由于 AC-SWCNT 的尺寸各向异性, 导致了更高的  $\kappa$ , 因此室温下复合膜的功率因数低于 PEDOT:PSS 和 AC-SWCNT。

使用 DMSO 进行溶液后处理时, 由于 DMSO 减少了多余的 PSS, 促进了载流子的传输, 提高了复合膜的  $\sigma$ 。S.Shen 等<sup>[64]</sup> 制备了 SWCNT/PEDOT:PSS 纳米复合薄膜 (图 4(a)), 并对其进行 DMSO 后处理, DMSO 可以使 PEDOT 链从线圈结构转化为线性结构 (图 4(b)), 更易于载流子的传输。当 SWCNT 含量为 80wt%、温度为 340 K 时,  $P_F$  达到

最大为  $108.7\ \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 是未经 DMSO 处理的三倍。J.Xu 等<sup>[65]</sup> 制备了 GR/PEDOT:PSS 纳米复合薄膜, 其中 GR 的含量为 2wt%, 复合膜在 380 K 下,  $P_F$  达到最大为  $29.3\ \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 对应的  $\sigma$  和  $S$  分别为  $976.4\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  和  $17.3\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ , 热电器件由五条制备的复合膜用银线串联, 在 55.9 K 的温差下, 输出电压为 4.0 mV, 最大输出功率为 30.9 nW。

使用不同溶液对复合膜进行后处理, 可以对多个热电参数进行调整。DMSO 促进了载流子的传输, 提高材料的  $\sigma$ , 而 NaOH 降低了材料的载流子浓度和复合膜的氧化水平, 从而提高材料的  $S$ 。C.He 等<sup>[66]</sup> 制备了未经 DMSO 处理的 SWCNT/PEDOT:PSS 复合膜和 DMSO 处理的 SWNT-PEDOT:PSS-D 复合膜, 并对两种复合膜进行 NaOH 处理。由于 DMSO 处理提高了载流子迁移率, 导致复合膜的  $\sigma$  增加, 而 NaOH 处理有效降低载流子浓度, 并降低了复合膜的氧化水平, 显著升高了  $S$ , 因此经 DMSO 和 NaOH 共同处理的复合膜热电性能较好。当 SWCNT 含量为 60wt%, 复合膜经 NaOH 处理后, 在温室下其  $\sigma$  和  $S$  分别提高到  $1\ 701\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  和  $55.6\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $P_F$  达到了  $526\ \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 并估算出在室温下最高的  $Z_T$  接近 0.39。

通过对复合膜的形态控制和界面设计能进一步提高 PEDOT:PSS 基复合材料的  $P_F$ 。Y.Qiu 等<sup>[67]</sup> 制备了 CNT@PEDOT 纳米复合薄膜。PEDOT 均匀地包裹在 CNT 表面, 形成核-壳结构。复合纳米管在薄膜中形成三维网络, 为载流子提供传输路径, 当 CNT 含量为 67wt% 时, 复合膜在室温下的  $P_F$  为  $157\ \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。利用复合膜制备了由 100 对  $p$ - $n$  结点组成的基于纺织物的热电器件, 附在人体上的输出电压为 1.5~2 mV。80 次弯曲后输出电压变化可忽略不计, 表面了热电器件良好的稳定性和柔韧性。图 4(c) 为柔性薄膜的力学性能测试示意图。

相比于 SWCNT, 多壁碳纳米管 (MWCNTs) 的相关研究较少。X.Li 等<sup>[68]</sup> 在 MWCNTs 表面模板定向原位聚合 PEDOT:PSS, 成功构建了 PEDOT:PSS 包裹 MWCNTs 结构。当 PSS:EDOT 的质量比为 0.3 : 1, 且 MWCNTs:EDOT 的含量为 70wt% 时, 复合膜在室温下  $P_F$  可达  $0.229\ \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 为纯 PEDOT:PSS 的 8.2 倍。由于 MWCNTs 与 PEDOT:PSS 存在较强的界面相互作用, 导致分离的导电相之间形成互连通道从而提高了  $S$ 。T.Kang

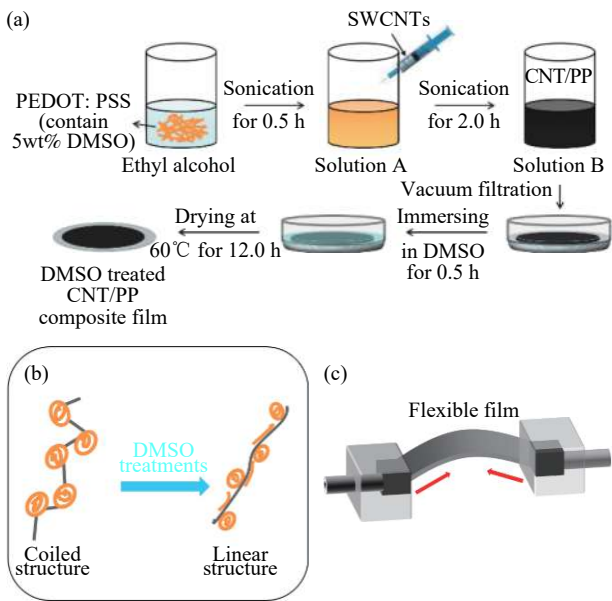


图 4 CNT/PP 复合膜的制备工艺 (a)、DMSO 处理后的结构转变 (b)、柔性膜的力学性能测试 (c)<sup>[64, 66-67]</sup>

Fig. 4 Preparation process of CNT/PP composite film (a), structural transformation after DMSO treatment (b), mechanical performance test of flexible film (c)<sup>[64, 66-67]</sup>

等<sup>[69]</sup>通过拉伸工艺从 MWCNTs 的侧壁上拉伸出 CNT 片, 制备了 PEDOT:PSS/CNT 纳米复合薄膜, 当 CNT 片含量为 0.11wt% 时, 复合膜在室温下的  $P_F$  可达  $30.54 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 相比起纯 PEDOT:PSS ( $3.53 \text{nW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ) 提升了 4 个数量级。

利用碳纳米填料的高  $\sigma$ , 设计独特的复合结构, 再通过不同溶液后处理的进一步调控热电参数, 显著提高了 PEDOT:PSS 基纳米复合薄膜的热电性能。因此, 通过添加碳纳米填料, 并对复合膜进行溶液后处理是提高 PEDOT:PSS 基热电性能的有效方法。

#### 1.4 PEDOT:PSS/氧化物复合材料

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  粉末作为一种金属氧化物, 由于具有较大的  $S$ , 在热电领域有着巨大的潜力。C.Liu 等<sup>[70]</sup>成功合成了 PEDOT:PSS/ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  复合薄膜, 片状的  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  可以更好地和 PEDOT:PSS 复合, 从而提高复合薄膜的  $S$ 。在室温下, 当 PEDOT:PSS 与  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  相同比例复合时, 复合膜的  $S$  为  $18.1 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。对于复合膜而言,  $S$  的提高非常有限, 然而  $\sigma$  随着复合膜中  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  含量的增加而迅速下降, 导致  $P_F$  显著降低。

ZnO 是一种重要的半导体材料, 具有较高的  $S$  和特定的导电特性, 在 PEDOT:PSS 薄膜中加入 ZnO 纳米粒子会改变 PEDOT:PSS 的晶体和电子传导。N.Toshima 等<sup>[71]</sup>制备了 ZnO/PEDOT:PSS 纳米复合薄膜和含有 1% Ga 的 Ga-ZnO/PEDOT:PSS 纳米复合薄膜。分别加入含量为 0.1wt% 的 ZnO 和 Ga-ZnO 纳米粒子, 两者都能提高复合膜的  $\sigma$ , 经过对比后, Ga-ZnO/PEDOT:PSS 复合膜的热电性能更加优异, 由于 Zn 和少量 Ga 的共掺杂提供了有效的电荷载流子跳跃, 从而形成空穴传输路径, 增加了载流子迁移率。在 362 K 下 Ga-ZnO/PEDOT:PSS 复合膜的  $S$  为  $19.5 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\sigma$  提高到  $1\ 015 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $P_F$  达到了  $38.4 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。

虽然氧化物具有无毒和低廉的优势, 但是由于 PEDOT:PSS/氧化物复合膜的转换效率较差, 限制了在柔性热电领域大规模应用, 因此 PEDOT:PSS/氧化物纳米复合薄膜不具备较好的研究前景。

#### 1.5 PEDOT:PSS/多元无机复合材料

在聚合物中加入多种无机填料, 可以形成多元复合材料。相对于二元复合材料, 多元复合材料能形成多个界面, 导致存在更多的能量过滤效应, 极大提高了材料的热电性能。

$\text{Cu}_2\text{Se}$ 、 $\text{Ag}_2\text{Se}$  等无机材料在近几年作为潜力巨

大的热电材料, 当同时在聚合物中加入  $\text{Cu}_2\text{Se}$  和  $\text{Ag}_2\text{Se}$  时, 能形成多个有机/无机界面, 从而提高材料的热电性能。J.He 等<sup>[72]</sup>制备了 PEDOT/ $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{CuAgSe}$  三元复合薄膜, 其中 Cu : Ag : Se 的摩尔比为 1 : 4 : 3。由于原位引入了 PEDOT, 在 PEDOT、 $\text{Ag}_2\text{Se}$  和  $\text{CuAgSe}$  三个互相作用的界面处存在能量过滤效应, 极大提高了复合膜的热电性能。在 300 K 时, PEDOT/ $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{CuAgSe}$  三元复合膜的  $\sigma$  提高到  $1\ 080 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $S$  提高到  $120 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ , 从而达到超高的  $P_F$  为  $1\ 603 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。由于 PEDOT 本身的低  $\kappa$  和复合膜的分层组织缺陷, 复合膜的  $\kappa$  将低于  $0.8 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 因此在 300 K 时的  $Z_T$  将大于 0.6, 预计在 0.6~1.05 之间。由 11 条薄膜组成的热电器件在 36 K 的温差下, 可以产生 45.8 mV 的输出电压和  $3.2 \mu\text{W}$  的输出功率。复合膜围绕 4 mm 半径的棒弯曲 1 000 次后,  $P_F$  为弯曲前的 92%, 表明了复合膜良好的柔韧性。

由于碳纳米材料和聚合物的力学性能和  $\sigma$  都比较优异, 当碳纳米材料与多种聚合物进行复合时, 能形成更强的柔性和  $\sigma$ , 并提高复合膜的热电性能。G.Sun 等<sup>[73]</sup>制备了 PPy/PEDOT:PSS/SWCNT 三元复合薄膜, 其中 SWCNT 与 PPy/PEDOT:PSS 的质量比为 4 : 5。在 300 K 时, 复合膜的  $\sigma$  提高到  $907 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $S$  略微降低为  $22.3 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $P_F$  为  $45.3 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 约为 PPy/PEDOT:PSS 二元复合薄膜的 14.4 倍。J.He 等<sup>[74]</sup>制备了碳包覆纳米管 (C-CNT)/PEDOT:PSS 复合膜。在这种复合膜中, 引入单质碳能够形成两个有机/无机界面使  $S$  显著增强, 并且在合成过程中能直接形成连续网状结构, 降低了 CNT 的电阻, 保持了 CNT 固有的高导电性。在 300 K 时复合膜的最佳  $P_F$  为  $504.8 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。C.He 等<sup>[75]</sup>制备了 SWCNT、PEDOT:PSS 和 PEDOT NWs 混合的三元复合材料, 在 SWCNT/PEDOT:PSS 二元复合膜中, 当 SWCNT 含量为 60wt% 时,  $P_F$  达到了  $264 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ; 再向二元复合膜中加入含量为 0.5wt% 的 PEDOT NWs 时, 三元复合膜在室温下  $\sigma$  提高到  $2\ 570 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $S$  提高到  $37 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $P_F$  达到了  $352 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。由于 PEDOT NW 与 PEDOT:PSS 的界面存在能量过滤效应, 而加入的 SWCNT 则提高了复合膜的  $\sigma$ 。五个复合膜长条组成的热电器件由在温差为 40 K 时, 最大输出功率达到了 414 nW。L.Chen 等<sup>[76]</sup>制备了 SWCNT/PEDOT:PSS 涂层 Te 纳米管 (PC-Te) 纳米复合薄膜, 并对

薄膜进行了 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理。在加入 SWCNT 后复合膜的  $\sigma$  明显提高, 但由于  $S$  的降低,  $P_F$  比未加入 SWCNT 的 PEDOT:PSS 低。经过 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理后, 由于复合膜的  $\sigma$  进一步提高, 当 SWCNT 含量为 70wt% 时, 在 300 K 下  $P_F$  达到了  $104 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 对应的  $\sigma$  和  $S$  分别为  $332 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  和  $56 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。用六条复合膜组成的热电器件, 在温差为 44 K 时输出电压为 5.6 mV, 最大输出功率为 53.6 nW。

多元复合材料由于存在更多的有机/无机界面, 并且可以充分利用不同材料的优点, 如高  $S$ 、高  $\sigma$  和低  $\kappa$  相结合, 来进一步提高复合薄膜的热电性能。表 1 为不同体系 PEDOT:PSS 基复合材料的热电性能。

## 2 结论与展望

本文综述了聚 3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS)/无机纳米复合薄膜在柔性热电领域的最新进展, 最后总结了添加无机填料来提高 PEDOT:PSS 基复合薄膜的有效方法, 主要体现在以下几个方面。

(1) 在 PEDOT:PSS 中添加无机填料后, 再对复合膜进行溶液后处理的辅助工艺, 从而提高其热电性能。在溶液后处理过程中, 选择极性溶液, 去除多余的无机纳米颗粒与 PSS, 并导致 PEDOT 链的重新排列, 来增加薄膜的电导率  $\sigma$ ; 选择还原性溶液进行后处理, 降低样品的氧化程度, 在牺

牲部分  $\sigma$  的情况下提高薄膜的 Seebeck 系数  $S$ 。

(2) 在 PEDOT:PSS/无机复合材料制备中, 无机材料如 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、SnSe 等表面非常容易氧化, 极大地影响复合材料界面的导电性。当在惰性气氛下进行制备或采用还原性工艺, 能有效防止无机填料表面被氧化, 从而保证有机/无机界面处的导电性不受影响。

(3) 构建独特的复合结构, 可以提高复合膜的热电性能。如构建核-壳结构, 使聚合物和无机填料紧密接触, 造成强的界面相互作用; 构建周期有序的层层堆积结构, 形成多个有机/无机界面, 从而存在更多的能量过滤效应。

(4) 构建多元复合薄膜, 利用不同无机填料的优点, 形成多个有机/无机界面, 使界面处存在更多的能量过滤效应来散射低能载流子, 来提高材料的热电参数从而提高复合膜的热电性能。

利用上述提高热电性能的方法, 许多性能优异的复合薄膜已经被发现, 然而仍然存在一些问题未被解决, 导致 PEDOT:PSS 基复合薄膜的热电性能不能进一步提高, 因此对 PEDOT:PSS 未来发展进行展望, 体现在以下几个方面。

(1) 有机/无机复合膜优势在于良好的柔性, 可以组成柔性器件, 而低成本、大规模制备成为了关键问题。近几年来, 随着 3D 打印与印刷技术的快速发展, 结合印刷技术使 PEDOT:PSS 复合

表 1 不同体系 PEDOT:PSS 基复合材料的热电性能

Table 1 Thermoelectric properties of PEDOT:PSS based composites in different systems

Material	$T/\text{K}$	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$P_F/(\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2})$	$Z_T$	Ref.
Bi-Te Alloy	Bi <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.5</sub> Te <sub>3</sub> /PEDOT:PSS	300	49	1 285	308	0.048 [46]
	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /PEDOT:PSS	300	49	1 350	323	0.484 [49]
	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> NWs/PEDOT:PSS	300	47	1 026	226	0.32 [50]
	Cu-Bi <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.5</sub> Te <sub>3</sub> /PEDOT:PSS	300	37.1	2 270	312	- [52]
2D Layer	SnSe <sub>0.97</sub> Te <sub>0.03</sub> /PEDOT:PSS	300	60	360	130.3	- [57]
	PEDOT:PSS/Cu <sub>2</sub> Se	300	50.8	1 047.1	270.3	0.3 [58]
	PEDOT:PSS/MXene	300	48.6	656	155	- [59]
Carbon	SWCNT/PEDOT:PSS	340	38	745.4	108.7	- [64]
	GR/PEDOT:PSS	380	17.3	976.4	29.3	0.12 [65]
	SWNT-PEDOT:PSS-D	300	55.6	1 701	526	0.39 [66]
	CNT-PEDOT	300	48	679	157	- [67]
Oxide	PEDOT:PSS/Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	300	18.1	73	2.4	- [70]
	Ga-ZnO(GZO)/PEDOT:PSS	362	19.5	1 015	38.4	- [71]
Ternary	PEDOT/Ag <sub>2</sub> Se/CuAgS	300	120	1 080	1 603	0.6-1.05 [72]
	(C-CNT)/PEDOT:PSS	300	82.9	730	504.8	- [74]
	SWNT/PEDOT:PSS/PEDOT NW	300	37	2 570	352	- [75]

Notes:  $T$ —Temperature;  $S$ —Seebeck effect;  $\sigma$ —Electrical conductivity;  $P_F$ —Power factor;  $Z_T$ —Figure of merit; C-CNT—Carbon coated nanotubes; SWCNT—Single-walled nanotubes; NWs—Nanowires.

膜达到低成本、高效率、大规模的制备。

(2) 通过对无机填料进行表面改性或引入缺陷, 来优化有机/无机界面, 可以减少界面处的载流子散射, 从而提高 $\sigma$ 来改善有机/无机复合薄膜的热电性能。

(3) 在制备有机/无机复合薄膜过程中, 部分无机填料无法均匀分散在有机溶液中, 对构建有机/无机界面产生巨大影响, 并导致热电性能无法精确测量。因此, 开发便于分散的制备方法, 保证无机填料均匀分散在有机物中, 是提高有机/无机复合薄膜热电性能的有效方式。

(4) 对于热电材料薄膜平面内的 $\kappa$ 测量, 目前仍是一个难题。由于薄膜内部存在各向异性, 面内 $\kappa$ 测量会出现较大的误差, 导致 $Z_T$ 无法准确计算, 因此, 开发能够准确测量面内 $\kappa$ 的新技术尤为重要。

#### 参考文献:

- [1] LI B, HUANG K, YAN Y, et al. Heat transfer enhancement of a modularised thermoelectric power generator for passenger vehicles[J]. *Applied Energy*, 2017, 205: 868-879.
- [2] SHEN Z G, TIAN L L, LIU X. Automotive exhaust thermoelectric generators: Current status, challenges and future prospects[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 195: 1138-1173.
- [3] SUNAWARA, GARNIWA I, HUDAYA C. The design of alternative electric energy utilizes solar heat in the vehicle cabin with thermoelectric module[C]//2017 International Conference on High Voltage Engineering and Power Systems (ICHVEPS). Bali Indonesia.2017:131-134.
- [4] YU C G, ZHENG S J, DENG Y D, et al. Performance analysis of the automotive TEG with respect to the geometry of the modules[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(5): 2886-2893.
- [5] ADAM A M, ADAM S, PETRESCU I M. An insight in the thermoelectric devices and applications based on the seebeck and Peltier effects[J]. *Metalurgia International*, 2013, 18: 77-80.
- [6] 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.
- [7] HONG M, LYU W Y, WANG Y, et al. Establishing the golden range of seebeck coefficient for maximizing thermoelectric performance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(23): 10568.
- [8] JIN M, SHI X L, FENG T L, et al. Super large  $\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$  single crystals with excellent thermoelectric performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 8051-8059.
- [9] WANG Y, YANG L, SHI X L, et al. Flexible thermoelectric materials and generators: Challenges and innovations[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(29): 1807916.
- [10] YUAN J, ZHU R. A fully self-powered wearable monitoring system with systematically optimized flexible thermoelectric generator[J]. *Applied Energy*, 2020, 271: 115250.
- [11] YUAN J, ZHU R, LI G. Self-powered electronic skin with multisensory functions based on thermoelectric conversion[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020: 2000419.
- [12] ZHENG Y, ZHANG Q, JIN W, et al. Carbon nanotube yarn based thermoelectric textiles for harvesting thermal energy and powering electronics[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(6): 2984-2994.
- [13] KIM D, JU D, CHO K. Heat-sink-free flexible organic thermoelectric generator vertically operating with chevron structure[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(4): 1700335.
- [14] LI Z, SUN H, HSIAO C L, et al. A free-standing high-output power density thermoelectric device based on structure-ordered PEDOT: PSS[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2018, 4(2): 1700496.
- [15] WANG Y, LIU W D, SHI X L, et al. Enhanced thermoelectric properties of nanostructured *n*-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  by suppressing Te vacancy through non-equilibrium fast reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123513.
- [16] WANG C H, HSIEH H C, SUN Z W, et al. Interfacial stability in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thermoelectric joints[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(24): 27001-27009.
- [17] NEWBROOK D W, RICHARDS S P, GREENACRE V K, et al. Selective chemical vapor deposition approach for  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin film micro-thermoelectric generators[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(6): 5840-5846.
- [18] WU Z, CHEN X, MU E, et al. Lattice strain enhances thermoelectric properties in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Te}$  heterostructure[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2020, 6(1): 1900735.
- [19] CHEN Z, JIAN Z, LI W, et al. Lattice dislocations enhancing thermoelectric PbTe in addition to band convergence[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(23): 1606768.
- [20] DECOSTER M E, CHEN X, ZHANG K, et al. Thermal conductivity and phonon scattering processes of ALD grown PbTe-PbSe thermoelectric thin films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(46): 1904073.
- [21] CHEN Y, ZHAO Y, LIANG Z. Solution processed organic thermoelectrics: towards flexible thermoelectric modules[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(2): 401-422.
- [22] ZHANG Q, SUN Y, XU W, et al. Organic thermoelectric materials: emerging green energy materials converting heat to electricity directly and efficiently[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(40): 6829-6851.
- [23] BHARTI M, SINGH A, SAMANTA S, et al. Conductive polymers for thermoelectric power generation[J]. *Progress in*

- Materials Science*, 2018, 93: 270-310.
- [24] WANG H, YU C. Organic thermoelectrics: Materials preparation, performance optimization, and device integration[J]. *Joule*, 2019, 3(1): 53-80.
- [25] GAO J, WANG L, GUO Z, et al. Flexible, superhydrophobic, and electrically conductive polymer nanofiber composite for multifunctional sensing applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122778.
- [26] WANG Z, ZHU M, PEI Z, et al. Polymers for supercapacitors: Boosting the development of the flexible and wearable energy storage[J]. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2020, 139: 100520.
- [27] ZARE E N, MAKVANDI P, ASHTARI B, et al. Progress in conductive polyaniline-based nanocomposites for biomedical applications: A review[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2020, 63(1): 1-22.
- [28] YADAV R, TIRUMALI M, WANG X, et al. Polymer composite for antistatic application in aerospace[J]. *Defence Technology*, 2020, 16(1): 107-118.
- [29] WU X, HAN B, ZHANG H B, et al. Compressible, durable and conductive polydimethylsiloxane-coated MXene foams for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122622.
- [30] PARK T, PARK C, KIM B, 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.
- [31] WEI Q, MUKAIDA M, KIRIHARA K, et al. Recent progress on PEDOT-based thermoelectric materials[J]. *Materials*, 2015, 8(2): 732-750.
- [32] LIANG L, CHEN G, GUO C Y. Polypyrrole nanostructures and their thermoelectric performance[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1(2): 380-386.
- [33] WU J, SUN Y, PEI W B, et al. Polypyrrole nanotube film for flexible thermoelectric application[J]. *Synthetic Metals*, 2014, 196: 173-177.
- [34] HYNYNEN J, KIEFER D, MULLER C. Influence of crystallinity on the thermoelectric power factor of P3HT vapour-doped with F4TCNQ[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(3): 1593-1599.
- [35] ZHANG Q, SUN Y, XU W, et al. Thermoelectric energy from flexible P3HT films doped with a ferric salt of triflimide anions[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9639-9644.
- [36] BASESCU N, LIU Z X, MOSES D, et al. High electrical conductivity in doped polyacetylene[J]. *Nature*, 1987, 327(6121): 403-405.
- [37] PARK Y, YOON C, NA B, et al. Metallic properties of transition metal halides doped polyacetylene: The soliton liquid state[J]. *Synthetic Metals*, 1991, 41(1-2): 27-32.
- [38] CHOY C. Thermal conductivity of polymers[J]. *Polymer*, 1977, 18(10): 984-1004.
- [39] WANG Y. Research progress on a novel conductive polymer poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)[J]. *Journal of Physics Conference*, 2009, 152: 012023.
- [40] SUN K, ZHANG S, LI P, et al. Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2015, 26(7): 4438-4462.
- [41] SHI H, LIU C, JIANG Q, et al. Effective approaches to improve the electrical conductivity of PEDOT: PSS: a review[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2015, 1(4): 1500017.
- [42] LAY M, PELACHE M A, PELLICER N, et al. Smart nanopaper based on cellulose nanofibers with hybrid PEDOT: PSS/polypyrrole for energy storage devices[J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 165: 86-95.
- [43] FAN Z, OUYANG J. Thermoelectric properties of PEDOT: PSS[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(11): 1800769.
- [44] PANIGRAHY S, KANDASUBRAMANIAN B. Polymeric thermoelectric PEDOT: PSS & composites: Synthesis, progress, and applications[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 132: 109726.
- [45] SONG H, MENG Q, LU Y, et al. Progress on PEDOT: PSS/nanocrystal thermoelectric composites[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(11): 1800822.
- [46] THONGKHAM W, LERTSATITTHANAKORN C, JIRAMITMONGKON K, et al. Self-assembled three-dimensional Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowire-PEDOT: PSS hybrid nanofilm network for ubiquitous thermoelectrics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(6): 6624-6633.
- [47] 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: 226758.
- [48] DU Y, LIU X, XU J, et al. Flexible Bi-Te-based alloy nanosheet/PEDOT: PSS thermoelectric power generators[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2019, 3(7): 1328-1334.
- [49] LIM J Y, CHO S, KIM H, et al. Optimum thermoelectric performance of bismuth-antimony-telluride alloy/PEDOT: PSS nanocomposites prepared by an innovative redox process[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(11): 8219-8228.
- [50] GOO G, ANOOP G, UNITHRATTIL S, et al. Proton irradiation effects on the thermoelectric properties of flexible Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/PEDOT: PSS composite films[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(4): 1800786.
- [51] KIM W S, ANOOP G, JEONG I S, et al. Feasible tuning of barrier energy in PEDOT: PSS/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowires-based thermoelectric nanocomposite thin films through polar solvent vapor annealing[J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104207.
- [52] WANG Y, HONG M, LIU W D, et al. Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>/PEDOT:

- PSS-based flexible thermoelectric film and device[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125360.
- [53] CHANG C, WU M, HE D, et al. 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane  $ZT$  in  $n$ -type SnSe crystals[J]. *Science*, 2018, 360(6390): 778-782.
- [54] JU H, PARK D, KIM J. Effect of polymer nanolayers on tin-chalcogenide nanosheet/conductive polymer flexible composite films and their enhanced thermoelectric performance[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(17): 8502-8509.
- [55] JU H, PARK D, KIM J. Thermoelectric enhancement in multilayer thin-films of tin chalcogenide nanosheets/conductive polymers[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(34): 16114-16121.
- [56] JU H, PARK D, KIM K, et al. Chemical exfoliation of  $\text{SnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  nanosheets with conductive PEDOT: PSS for flexible thermoelectric composite films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 792: 638-643.
- [57] JU H, PARK D, KIM K, et al. Exfoliated Sn-Se-Te based nanosheets and their flexible thermoelectric composites with poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) fabricated by solution processing[J]. *Organic Electronics*, 2019, 71: 131-135.
- [58] LU Y, DING Y, QIU Y, et al. Good performance and flexible PEDOT: PSS/ $\text{Cu}_2\text{Se}$  nanowire thermoelectric composite films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(13): 12819-12829.
- [59] GUAN X, FENG W, WANG X, et al. Significant enhancement in the seebeck coefficient and power factor of  $p$ -type poly(3, 4-ethylenedioxy-thiophene): poly(styrenesulfonate) through the incorporation of  $n$ -type MXene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(11): 13013-13020.
- [60] XU Q, XU S M, TIAN R, et al. Significantly enhanced thermoelectric properties of organic-inorganic hybrids with a periodically ordered structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(11): 13371-13377.
- [61] SHENG M, WANG Y, LIU C, et al. Significantly enhanced thermoelectric performance in SWCNT films via carrier tuning for high power generation[J]. *Carbon*, 2020, 158: 802-807.
- [62] NOVAK T G, KIM J, KIM J, et al. Complementary  $n$ -type and  $p$ -type graphene films for high power factor thermoelectric generators[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(28): 2001760.
- [63] CHUNG S H, KIM D H, KIM H, et al. Thermoelectric properties of PEDOT: PSS and acid-treated SWCNT composite films[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 23: 100867.
- [64] DU Y, SHI Y, MENG Q, et al. Preparation and thermoelectric properties of flexible SWCNT/PEDOT: PSS composite film[J]. *Synthetic Metals*, 2020, 261: 116318.
- [65] LIU X, DU Y, MENG Q, et al. Flexible thermoelectric power generators fabricated using graphene/PEDOT: PSS nanocomposite films[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(23): 20369-20375.
- [66] LIU S, LI H, HE C. Simultaneous enhancement of electrical conductivity and seebeck coefficient in organic thermoelectric SWNT/PEDOT: PSS nano-composites[J]. *Carbon*, 2019, 149: 25-32.
- [67] WANG L, ZHANG J, GUO Y, et al. Fabrication of core-shell structured poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotube hybrids with enhanced thermoelectric power factors[J]. *Carbon*, 2019, 148: 290-296.
- [68] ZHANG Z, CHEN G, WANG H, 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.
- [69] KIM J H, KANG T J. Composite films of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate incorporated with carbon nanotube sheet for improved power factor in thermoelectric conversion[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101568.
- [70] LIU C, JIANG F, HUANG M, et al. Free-standing PEDOT: PSS/ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  composite films as novel thermoelectric materials[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2010, 40(5): 948-952.
- [71] HATA S, TAGUCHI K, OSHIMA K, et al. Preparation of Ga-ZnO nanoparticles using microwave and ultrasonic irradiation, and the application of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) hybrid thermoelectric films[J]. *Chemistry Select*, 2019, 4(22): 6800-6804.
- [72] LU Y, QIU Y, CAI K, et al. Ultrahigh performance PEDOT/ $\text{Ag}_2\text{Se}$ / $\text{CuAgSe}$  composite film for wearable thermoelectric power generators[J]. *Materials Today Physics*, 2020, 14: 100223.
- [73] LIANG L, FAN J, WANG M, et al. Ternary thermoelectric composites of polypyrrole/PEDOT: PSS/carbon nanotube with unique layered structure prepared by one-dimensional polymer nanostructure as template[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 187: 107948.
- [74] LI D, LUO C, CHEN Y, et al. High performance polymer thermoelectric composite achieved by carbon-coated carbon nanotubes network[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(4): 2427-2434.
- [75] LIU S, KONG J, CHEN H, et al. Interfacial energy barrier tuning for enhanced thermoelectric performance of PEDOT nanowire/SWNT/PEDOT: PSS ternary composites[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(12): 8843-8850.
- [76] MENG Q, CAI K, DU Y, et al. Preparation and thermoelectric properties of SWCNT/PEDOT: PSS coated tellurium nanorod composite films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 778: 163-169.