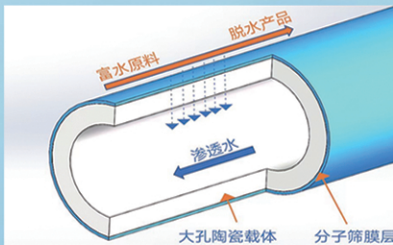
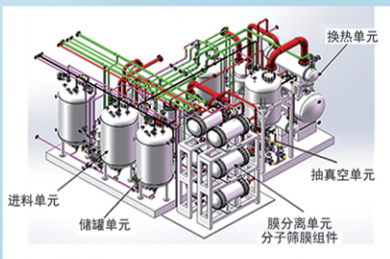




浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收  
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品  
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



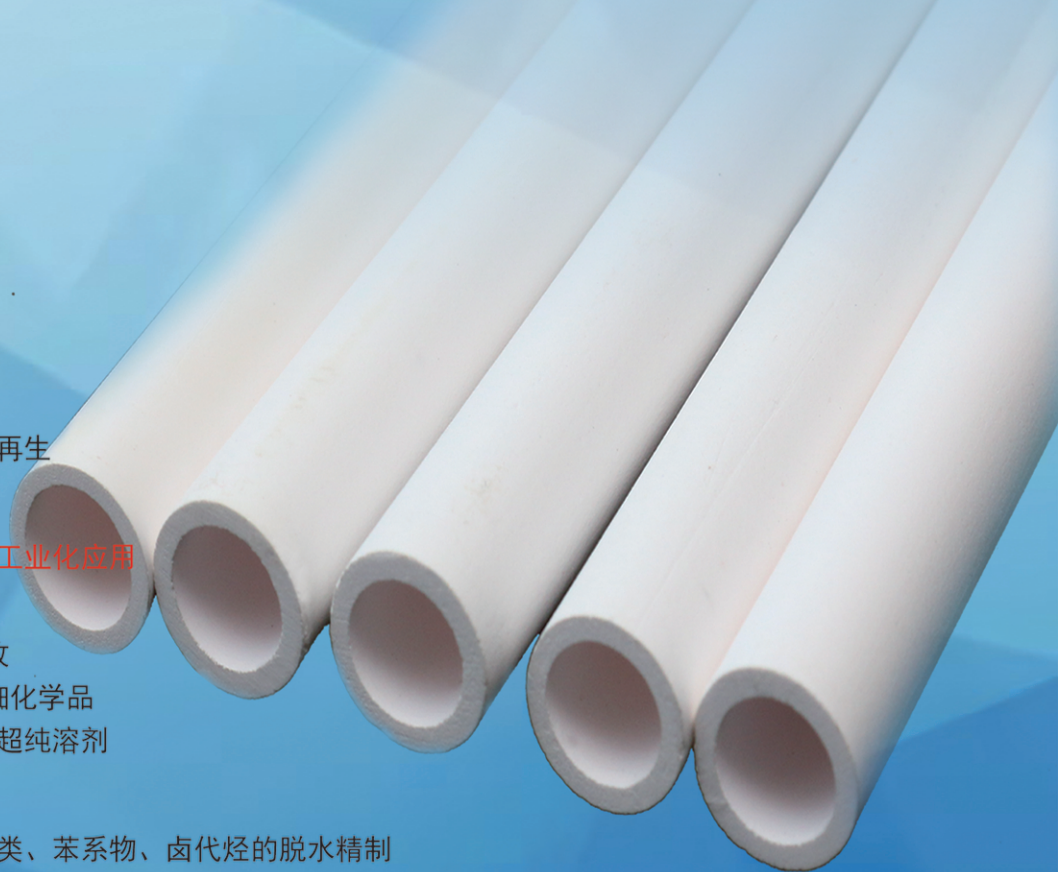
网址: [www.hymater.com](http://www.hymater.com)

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化  
IChemE全球 创新产品冠军  
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先  
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



# SnX (X=S, Se)/P3HT 复合薄膜的 制备及其热电应用

张继云, 吴庆港, 查柯宇, 李继青, 海杰峰, 陆振欢\*

(桂林理工大学 化学与生物工程学院 广西电磁化学功能物质重点实验室, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 将 SnS 纳米带或 SnSe 纳米片与聚(3-己基噻吩-2,5-二基) (P3HT) 复合制备了两类无机/有机复合薄膜 SnS/P3HT 和 SnSe/P3HT。采用 XRD、SEM、EDS 和 Raman 光谱对其进行了表征, 考察了 SnS 或 SnSe 含量(以 P3HT 质量为基准, 下同)对 SnS/P3HT 或 SnSe/P3HT 电导率、塞贝克系数和功率因子的影响, 评价了 SnS/P3HT 复合薄膜在柔性热电器件中的应用。结果表明, SnS 纳米带或 SnSe 纳米片与 P3HT 的复合均为物理混合。SnS(4%)/P3HT (SnS 含量为 4%) 的功率因子最大, 为  $3.33 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ , 比 P3HT 薄膜 [ $2.80 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ ] 提高了 18.9%; SnSe 纳米片在 SnSe/P3HT 中的分散性差, 其团聚程度随 SnSe 含量的增加而增强, 导致其电导率大幅度降低, 未能提高功率因子。SnS(4%)/P3HT 的柔性热电器件在外负载电阻为  $1.5 \text{ k}\Omega$  时的最大输出功率为  $16.7 \text{ nW}$ ; 当弯曲半径为  $4 \text{ mm}$  时, SnS(4%)/P3HT 复合薄膜经过 1000 次的弯曲循环后, 其电阻相对偏差值为 23.15%。

**关键词:** 热电材料; SnS; SnSe; 聚(3-己基噻吩-2,5-二基); 复合薄膜; 功能材料

中图分类号: TB383.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 01-0078-08

## Preparation and thermoelectric application of SnX (X= S, Se)/P3HT composite films

ZHANG Jiyun, WU Qinggang, ZHA Keyu, LI jiqing, HAI Jiefeng, LU Zhenhuan\*

(Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-Chemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

**Abstract:** Inorganic/organic composite films SnS/poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) and SnSe/P3HT were synthesized from combination of SnS nanobelts and SnSe nanoflakes with P3HT, respectively, and characterized by XRD, SEM, EDS, and Raman spectra. The effects of SnS or SnSe content (based on the mass of P3HT, the same below) on conductivity, Seebeck coefficient, and power factor of the composite films were analyzed, and the application performance of SnS/P3HT composite film in flexible thermoelectric device was evaluated. The results indicated that the combination of SnS nanobelts or SnSe nanoflakes with P3HT was through physical mixing. SnS(4%)/P3HT (SnS content 4%) showed a power factor of  $3.33 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ , 18.9% higher than P3HT film [ $2.80 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ ]. The dispersion of SnSe nanoflakes in SnSe/P3HT was poor, and the agglomeration degree of SnSe nanoflakes increased with the increase of SnSe content, resulting in a significant decrease in the conductivity and failure to improve the power factor. Therefore, the SnSe/P3HT composite film had no value for thermoelectric applications. The maximum output power of the SnS(4%)/P3HT flexible thermoelectric device was  $16.7 \text{ nW}$  when the external load resistance was  $1.5 \text{ k}\Omega$ ; When the bending radius was  $4 \text{ mm}$ , the relative resistance deviation of SnS(4%)/P3HT composite film after 1000 times of bending cycles was 23.15%.

**Key words:** thermoelectric materials; SnS; SnSe; poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl); composite films; functional materials

收稿日期: 2023-12-04; 定用日期: 2024-01-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231042

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21962005); 广西自然科学基金项目 (2023GXNSFAA026425)

作者简介: 张继云 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 18589946559m@sina.cn. 联系人: 陆振欢 (1983—), 男, 教授, E-mail: zhenhuanlu@glut.edu.cn.

进入 21 世纪以来, 随着社会经济的快速发展, 世界能源消耗剧增<sup>[1]</sup>。各国均加速能源结构转型<sup>[2-3]</sup>, 努力开发新能源或提高已有能源的利用率, 以缓解能源危机, 从而最终实现“双碳”目标<sup>[4]</sup>。目前, 世界总体能量利用率<40%, 大部分能量损失主要以热能形式消散<sup>[5]</sup>。因此, 可实现热能与电能交互转化的热电材料逐渐引起了广泛关注, 其为自然界热量和废热提供了简单有效的利用方式, 可有效提高能源利用率。

高性能新材料开发是该领域的研究核心。衡量材料热电性能优劣的通用指标是热电优值 ( $ZT$ ) ( $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ )<sup>[6]</sup>, 其中:  $S$  为塞贝克系数 ( $\mu\text{V/K}$ ), 与材料的载流子浓度与态密度相关;  $\sigma$  为电导率 ( $\text{S/cm}$ ), 与载流子浓度和迁移率密切相关;  $T$  为绝对温度 ( $\text{K}$ );  $\kappa$  为热导率 [ $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ], 取决于载流子热导率和声子热导率两部分<sup>[7]</sup>。对于柔性热电薄膜器件而言, 尤其是采用热导率通常较低的有机热电材料时, 热导率主要由基底决定。因此, 在评价薄膜类热电材料的性能时, 主要使用功率因子 ( $PF$ ) ( $PF=S^2\sigma$ ), 所以相比热导率, 塞贝克系数和电导率更为重要<sup>[8]</sup>。高性能热电材料均要求同时具有高塞贝克系数和电导率。但塞贝克系数、电导率、热导率密切相关且相互制约, 调控单个参数常引起其他两个参数的非协同效应, 如提高塞贝克系数时, 电导率却降低<sup>[9]</sup>。发展较早的热电材料主要是无机材料, 如碲化铋 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )、碲化铅 ( $\text{PbTe}$ ) 等<sup>[10-11]</sup>。无机材料具有优异的热电性能, 其塞贝克系数较高, 但部分材料成本较昂贵, 且存在一定的毒性<sup>[12]</sup>。SnSe 和 SnS 是价格低廉、绿色无毒的热电材料, Sn、S、Se 在地壳中存储量较大, 同时本身无毒性<sup>[13]</sup>。SnSe 晶体具有突出的三维电荷和沿面外方向的二维声子输运性能, 其最大理论  $ZT$  较高<sup>[14]</sup>; SnS 具有与 SnSe 相似的层状晶体结构, 具有相似的电子传输特点和能带性质, 在热电领域具有很好的应用前景<sup>[15-16]</sup>。因此, 已成为当今研究热点, 许多研究者在 SnSe 和 SnS 类热电材料开发领域取得了较好的成果。

有机热电材料具有低成本、高机械柔性、低毒性以及低本征热导率的优点, 受到了广泛关注, 近十几年发展迅速。有机热电材料存在的不足之处主要是塞贝克系数较低<sup>[17-19]</sup>。其中, 代表材料有聚吡咯类导电聚合物和聚噻吩类衍生物如聚(3,4-乙炔二氧噻吩) (PEDOT): 聚苯乙烯磺酸 (PSS)、聚(3-己基噻吩-2,5-二基) (P3HT)<sup>[20-21]</sup>。其中, P3HT 因塞贝克系数和电导率较低, 目前主要通过阴离子掺杂或碳材料复合来提高电导率<sup>[22-23]</sup>。LIAO 等<sup>[24]</sup>使

用  $\text{FeCl}_3$  掺杂 P3HT, 增强了载流子通路, 提高了 P3HT 的电导率; LI 等<sup>[25]</sup>合成的单壁碳纳米管 (SWCNT)/P3HT 复合材料具有良好的输出电压和响应时间。将无机、有机热电材料复合来制备热电材料, 可有效弥补上述两者的不足并结合双方优点, 同时降低稀有元素需求, 可实现低成本、绿色无毒的高性能热电材料制备<sup>[26-29]</sup>, 该法已成为当前开发柔性热电器件的重要研究方向。如果将高硫的热电材料 SnS 和 SnSe 与 P3HT 结合, 有望开发出具有应用前景的热电材料, 但目前将 P3HT 与无机热电材料复合的研究较少。

针对上述问题, 本文拟采用 P3HT 分别与 SnSe 和 SnS 纳米材料复合来制备复合薄膜, 通过表征材料物性来研究和优化其功率因子, 并探索其在柔性热电器件中的应用, 以期新型热电材料的开发及性能优化提供一些理论和实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基底, 深圳华南湘城科技有限公司; 乙二醇、氯仿、丙酮、 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、硒粉、 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、聚乙烯吡咯烷酮 (平均相对分子质量为 10000), 分析纯, 安徽泽生科技有限公司; 无水三氯化铁 ( $\text{FeCl}_3$ ), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氢氧化锂, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; P3HT, 南京知研科技有限公司。

X'Pert3 Powder 型多功能 X 射线衍射仪 (XRD), 荷兰帕纳科公司; SU 5000 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; Quantax 400 型 X 射线能谱仪 (EDS), 德国 Bruker 公司; DXR 型激光共聚焦显微拉曼光谱仪 (Raman), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; RST-9 型双电四探针仪, 广州四探针科技有限公司; Keithley 2400 数字源表, 美国 Tektronix 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 SnS 和 SnSe 纳米材料的制备

SnS 纳米带的制备: 将  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.517 g, 6.7 mmol) 溶于 20 mL 乙二醇中; 将  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (3.843 g, 16.0 mmol) 超声溶解于另一份 20 mL 乙二醇中; 然后, 将两份乙二醇溶液与 0.902 g 聚乙烯吡咯烷酮混合均匀后置于聚四氟乙烯反应釜中, 升温至 160 °C 反应 24 h, 反应结束后冷却到室温并抽滤, 滤饼用去离子水和无水乙醇各清洗 3 次; 最后, 在 60 °C 下真空干燥 12 h, 即得到 SnS 纳米带 (1.140 g 灰黑色粉末)。

SnSe 纳米片的制备: 将  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.120 g, 5.0 mmol) 溶于 40 mL 去离子水中, 搅拌下缓慢加入 NaOH (0.800 g, 20.0 mmol), 待 NaOH 完全溶解后, 将硒粉 (0.392 g, 5.0 mmol) 加入溶液中, 搅匀倒入聚四氟乙烯反应釜。在 100 °C 下反应 48 h 后冷却到室温, 再抽滤, 滤饼用去离子水和无水乙醇各洗 3 次, 最后在 60 °C 下真空干燥 12 h, 即得到 SnSe 层状纳米材料 (1.020 g 黑色粉末) [30]。

SnSe 层状纳米材料插层处理: 将 0.200 g SnSe 层状纳米材料分散在 40 mL 乙二醇中, 再加入 0.160 g 氢氧化锂, 搅匀后倒入聚四氟乙烯反应釜中, 升温至 200 °C 反应 48 h 后, 冷却到室温, 再离心过滤, 滤饼用去离子水和无水乙醇各洗 3 次, 得到锂化 SnSe 材料。将 0.100 g 锂化 SnSe 材料在 40 mL 去离子水中超声 90 min, 超声结束后取上层浊液过滤, 滤饼用质量分数 36.5% 的盐酸多次洗涤, 最后在 60 °C 下真空干燥 12 h, 得到插层处理后的 SnSe 纳米片 (48 mg 黑色粉末)。

## 1.2.2 复合薄膜的制备

### 1.2.2.1 预备液和 P3HT 薄膜的制备

将无水  $\text{FeCl}_3$  分散在氯仿中配制质量浓度为 10 g/L 的分散液 A; 将 P3HT 溶于氯仿中配制质量浓度为 10 g/L 的溶液 B; 分别量取 300  $\mu\text{L}$  分散液 A 和 1000  $\mu\text{L}$  溶液 B, 在 40 °C 下搅拌 12 h 混合均匀后得到预备液 C; 最后, 采用滴铸方式将预备液 C 滴涂在预处理好的 PET 基底上, 自然干燥得到 P3HT 薄膜。

### 1.2.2.2 SnS/P3HT 复合薄膜的制备

以 SnS(4%)/P3HT 的制备为例。在 1.2.2.1 节制备的预备液 C 中加入 0.40 mg SnS 纳米带, 混合搅拌均匀得到分散液 D。采用滴铸方式将分散液 D 滴涂在预处理好的 PET 基底上, 自然干燥得到 SnS(4%)/P3HT 复合薄膜。其余复合薄膜的制备方法同上, 只需改变 SnS 纳米带的含量 (以 P3HT 质量为基准, 下同), 将制得的产物分别命名为 SnS(2%)/P3HT、SnS(6%)/P3HT、SnS(8%)/P3HT、SnS(10%)/P3HT。

### 1.2.2.3 SnSe/P3HT 复合薄膜的制备

以 SnSe(5%)/P3HT 的制备为例。在预备液 C 中加入 0.50 mg SnSe 纳米片混合搅拌均匀得到分散液 E。采用滴铸方式将分散液 E 滴涂在预处理好的 PET 基底上, 自然干燥得到 SnSe(5%)/P3HT 复合薄膜。其余复合薄膜的制备方法同上, 只需改变 SnSe 纳米片的含量 (以 P3HT 质量为基准, 下同), 将制得的产物分别命名为 SnSe(10%)/P3HT、SnSe(15%)/P3HT、SnSe(20%)/P3HT。

## 1.3 表征方法与性能测试

### 1.3.1 表征方法

XRD 测试: 靶材 Cu, 扫描波长 0.15406 nm, 扫描速率 0.02 (°)/s。SEM 测试: 测试电压 5 kV。EDS 测试: 采用 EDS 进行元素组成测试。Raman 测试: 激发波长 532 nm, 位移范围 4000~100  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.3.2 性能测试

将按照上述方法制备的 P3HT 薄膜、5 种 SnS/P3HT 复合薄膜、4 种 SnSe/P3HT 复合薄膜裁剪成 0.5 cm×2.0 cm 的长方形, 并分别将多个长方形膜平行粘在聚酰亚胺 (PI) 衬底上, 相隔约 3 mm, 使用细铜线配合导电银胶将相邻长方形膜的头尾分别相互连接成串联, 从而构建多条薄膜串联的热电器件。然后, 再进行塞贝克系数测试及器件应用研究。

电导率测试: 采用双电四探针仪对所制薄膜进行测试。

塞贝克系数测试: 使用自主搭建平台 (图 1) 进行测试。用温度仪收集热端与冷端实时温度  $T_{\text{hot}}$  (K) 和  $T_{\text{cold}}$  (K)。使用数字表记录因冷热端温度差 ( $\Delta T$ , K) 而产生的电势差 ( $U_{\text{therm}}$ , V)。采用式 (1) 和 (2) 计算塞贝克系数:

$$\Delta T = T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}} \quad (1)$$

$$S = U_{\text{therm}} / \Delta T \quad (2)$$

对采集的 5 组  $\Delta T$  计算得到  $U_{\text{therm}}$ , 然后绘制  $U_{\text{therm}} - \Delta T$  曲线并进行线性拟合, 得到直线方程斜率即为塞贝克系数。为验证该平台的可靠性, 根据文献方法制备 SnSe/PEDOT:PSS 复合薄膜, 测试得到  $S = 22.2 \mu\text{V/K}$ , 与文献[31]的 21.0  $\mu\text{V/K}$  相近, 表明此平台测试所得结果可靠。

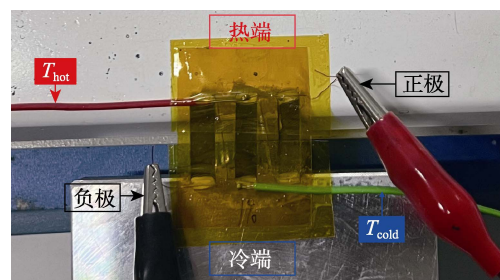


图 1 塞贝克系数测试平台照片

Fig. 1 Photo of Seebeck coefficient measurement platform

机械性能测试: 将长方形膜粘在 PI 衬底上, 再卷在不同半径 (4~12 mm) 的金属圆柱体上进行多次弯曲循环, 测量弯曲循环前后的电阻值, 进而根据式 (3) 计算出电阻相对偏差:

$$\text{电阻相对偏差}/\% = \frac{R - R_0}{R_0} \times 100 \quad (3)$$

式中:  $R_0$  为弯曲循环前的电阻值,  $\Omega$ ;  $R$  为弯曲循

环后的电阻值,  $\Omega$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

#### 2.1.1 XRD 分析

图 2a 为 SnS 纳米带、P3HT 薄膜、SnS(4%)/P3HT 和 SnS(10%)/P3HT 的 XRD 谱图。

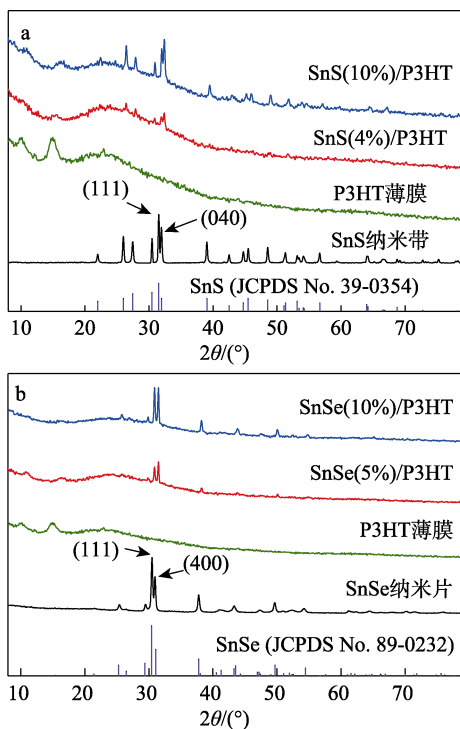


图 2 SnS 纳米带、P3HT 薄膜、SnS(4%)/P3HT 和 SnS(10%)/P3HT 的 XRD 谱图 (a); SnSe 纳米片、P3HT 薄膜、SnSe(5%)/P3HT 和 SnSe(10%)/P3HT 的 XRD 图 (b)

Fig. 2 XRD patterns of SnS nanobelts, P3HT film, SnS (4%)/P3HT and SnS(10%)/P3HT (a); XRD patterns of SnSe nanoflakes, P3HT film, SnSe(5%)/P3HT and SnSe(10%)/P3HT (b)

从图 2a 可以看出, SnS 纳米带无杂峰, 且与 SnS 正交晶系晶体的标准卡片 (JCPDS No. 39-0354) 吻合, 说明制备的 SnS 为纯相。P3HT 在  $2\theta=15.2^\circ$  和  $23.0^\circ$  有两组较宽的特征衍射峰, 其中  $2\theta=15.2^\circ$  处的衍射峰制成复合薄膜 SnS/P3HT 后变宽, 说明 P3HT 结晶性略微降低。SnS 的特征衍射峰在复合薄膜 SnS/P3HT 中无位移。但纯 SnS 在  $2\theta=31.5^\circ$  处的衍射峰 [ 归属于 (111) 晶面 ] 高于  $2\theta=31.9^\circ$  处的衍射峰 [ 归属于 (040) 晶面 ], 在制成复合薄膜后, 两衍射峰强度对比出现了反转, 说明在复合薄膜 SnS/P3HT 中 SnS 纳米带的分布形成了择优取向<sup>[32]</sup>。

图 2b 为 SnSe 纳米片、P3HT 薄膜、SnSe(5%)/P3HT 和 SnSe(10%)/P3HT 的 XRD 谱图。

从图 2b 可以看出, SnSe 纳米片的衍射峰与标准卡片 (JCPDS No. 89-0232) 完全吻合, 说明制备的 SnSe 为纯相。制成复合薄膜后, 同样出现了 P3HT 在  $2\theta=15.2^\circ$  处衍射峰变宽, SnSe 在  $2\theta=30.4^\circ$  处衍射峰 [ 归属于 (111) 晶面 ] 和  $2\theta=31.1^\circ$  处衍射峰 [ 归属于 (400) 晶面 ] 强度对比也发生了反转, 说明在 SnSe/P3HT 中 P3HT 结晶性略微降低, SnSe 纳米片分布也形成了择优取向。

对比两种复合薄膜 [ SnS(10%)/P3HT 和 SnSe(10%)/P3HT ] 的 XRD 谱图可以看出, SnSe(10%)/P3HT 几乎检测不到 P3HT 的特征衍射峰, 但 SnS(10%)/P3HT 仍存在 P3HT 的特征衍射峰, 这可能是因为 P3HT 在 SnSe(10%)/P3HT 表面的含量相对较少。

#### 2.1.2 SEM、EDS 分析

图 3 为 SnS 纳米带、SnSe 纳米片及其相应的复合薄膜的 SEM 图和 EDS-mapping 图。

从图 3a 可以看出, SnS 纳米带呈现长度  $0.4\sim 1.6\ \mu\text{m}$ 、宽度  $50\sim 400\ \text{nm}$  的薄带状。SnS(4%)/P3HT 和 SnS(10%)/P3HT 表面有许多大小不一的圆坑, 可能是在成膜过程中有机溶剂氯仿挥发速度较快而形成气泡留下的痕迹 (图 3b、c)。此外, 其表面还可见许多白色凸点, 其数量随着 SnS 含量提高而增加。EDS-mapping 的元素分布图显示, 该凸点是 SnS 纳米带 (图 3d), 且 Sn 元素分布比较均匀, 说明 SnS 在复合薄膜中分布均匀。

从图 3e 可以看出, SnSe 纳米片呈尺寸在  $1\ \mu\text{m}$  以内大小不一的厚片状。SnSe(5%)/P3HT 和 SnSe(10%)/P3HT 表面明显附着了许多白色颗粒团聚体 (图 3f、g), EDS-mapping 的 Sn、Se 元素分布图显示, 该白色颗粒团聚体正是 SnSe 纳米片 (图 3h)。颗粒团聚体的数量和团聚程度随着 SnSe 含量提高而显著增加。

对比 SnS(10%)/P3HT (图 3c) 和 SnSe(10%)/P3HT (图 3g) 的 SEM 图, 结合 XRD 结果, 推断 SnSe 纳米片团聚而 SnS 纳米带较为均匀的原因可能是, 薄带状结构的 SnS 比表面积更大, 更易于被有机聚合物长链所缠绕和包裹, 因此, 其在 SnS(10%)/P3HT 表面均被 P3HT 覆盖。相比而言, 厚片状结构的 SnSe 则难以被 P3HT 缠绕包裹, 容易自由悬浮在溶液中, 可在溶剂挥发过程的后期沉积在薄膜表面。因此, 在 SnSe(10%)/P3HT 表面出现裸露的 SnSe 团聚; 另外, SnSe(10%)/P3HT 复合薄膜表面同样有氯仿挥发的气泡痕迹圆坑, 但数量明显少于 SnS(10%)/P3HT 复合薄膜, 原因可能是 SnSe 纳米片团聚可作为溶剂气化中心而减少氯仿挥发时产生的气泡。

另外, 从图 3d、h 可见, 两种复合薄膜中的掺杂剂  $\text{FeCl}_3$  分布不均匀, 这是溶液预掺杂法的固有

缺陷。上述结果表明，厚块状结构的 SnSe 在复合薄膜中的分散性远不如细长纳米带状的 SnS，少量

SnSe 复合即可显著干扰 P3HT 的结晶，可能会对其电导率和塞贝克系数产生影响。

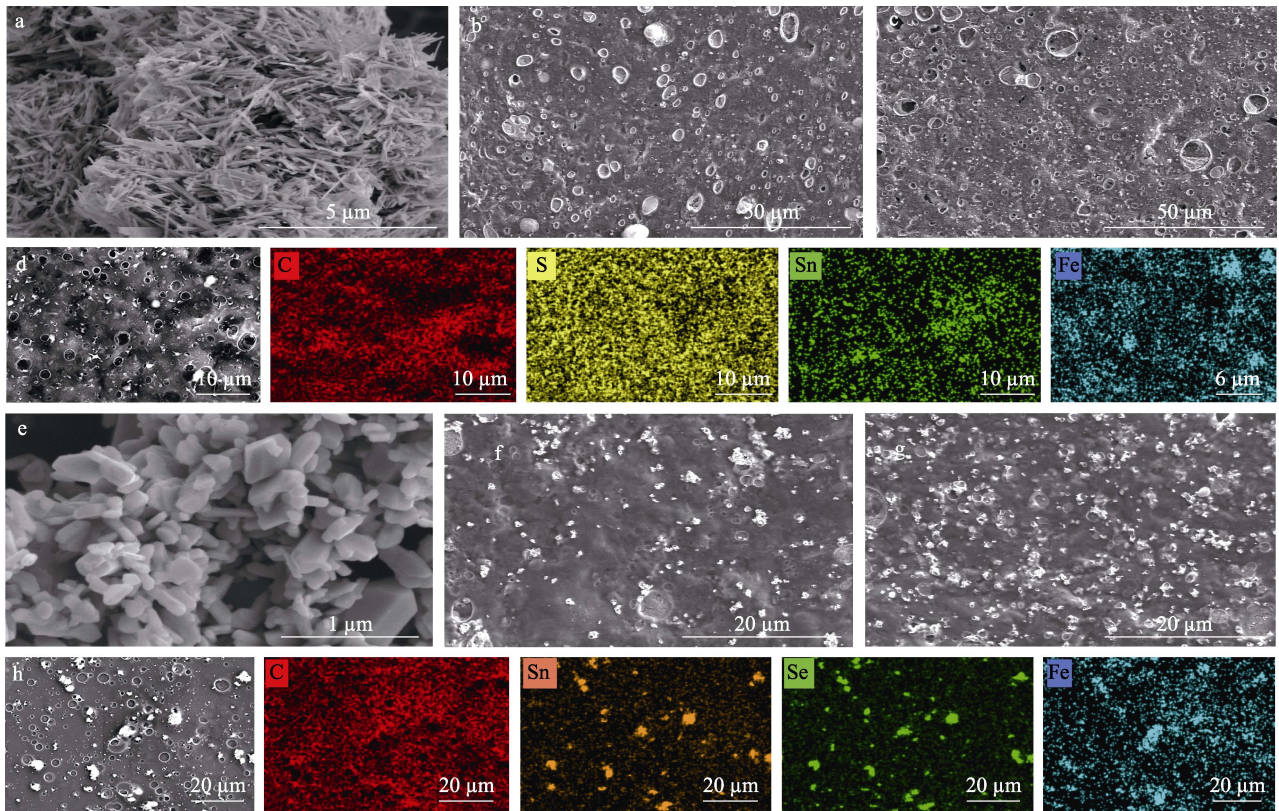


图 3 SnS 纳米带 (a)、SnS(4%)/P3HT (b)、SnS(10%)/P3HT (c) 的 SEM 图和 SnS(4%)/P3HT 的 EDS-mapping 图 (d); SnSe 纳米片 (e)、SnSe(5%)/P3HT (f)、SnSe(10%)/P3HT (g) 的 SEM 图和 SnSe(5%)/P3HT 的 EDS-mapping 图 (h)  
 Fig. 3 SEM images of SnS nanobelts (a), SnS(4%)/P3HT (b) and SnS(10%)/P3HT (c); EDS mapping images of SnS(4%)/P3HT (d); SEM images of SnSe nanoflakes (e), SnSe(5%)/P3HT (f) and SnSe(10%)/P3HT (g); EDS mapping images of SnSe(4%)/P3HT (h)

### 2.1.3 Raman 分析

图 4 为 SnS 纳米带、SnSe 纳米片、P3HT 薄膜、SnS(4%)/P3HT 和 SnSe(5%)/P3HT 的 Raman 光谱。

从图 4 可以看出，SnS 和 SnSe 仅在  $200\text{ cm}^{-1}$  附近有很弱的峰。SnS(4%)/P3HT 和 SnSe(5%)/P3HT 中 SnS 和 SnSe 的信号均不可见，都在  $1450\text{ cm}^{-1}$  附近出现了很强的 P3HT 峰，该峰对应于 C=C 双键

的伸缩振动，与 P3HT 薄膜的峰相比基本上没有位移。这可能是由于，复合薄膜表面，包括无机物团聚颗粒表面，均被 P3HT 覆盖。由此可见，在 SnS(4%)/P3HT 或 SnSe(5%)/P3HT 中的 P3HT 与 SnS 或 SnSe 没有成键，只是单纯的物理复合。这意味着两者的相互接触可能不是非常紧密，因此，复合薄膜性能提升幅度有限。

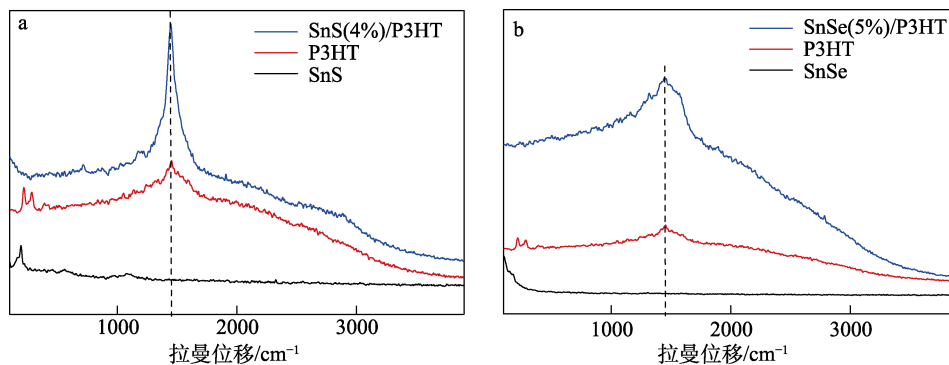


图 4 SnS 纳米带、P3HT 薄膜、SnS(4%)/P3HT 的 Raman 光谱 (a); SnSe 纳米片、P3HT 薄膜、SnSe(5%)/P3HT 的 Raman 光谱 (b)  
 Fig. 4 Raman spectra of SnS nanobelts, P3HT film and SnS(4%)/P3HT (a); Raman spectra of SnSe nanoflakes, P3HT film and SnSe(5%)/P3HT (b)

## 2.2 复合薄膜的热电性能

### 2.2.1 SnS/P3HT 的热电性能

图 5 为 5 种 SnS/P3HT 和 P3HT 薄膜的热电相关性能。

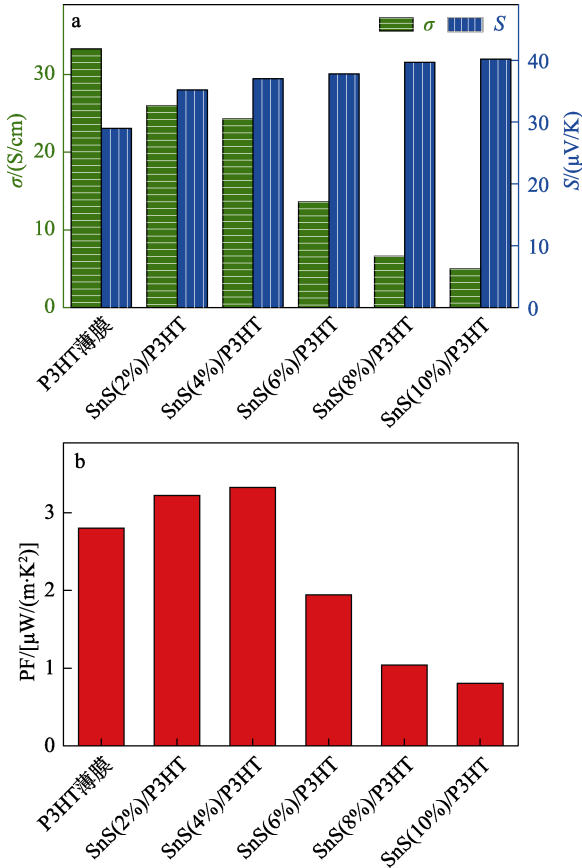


图 5 P3HT 薄膜和 SnS/P3HT 的电导率、塞贝克系数 (a) 和功率因子 (b)

Fig. 5 Conductivity and Seebeck coefficient (a) as well as power factor (b) of P3HT film and SnS/P3HT

从图 5 可以看出, SnS/P3HT 电导率随着 SnS 纳米带用量的增加而由 P3HT 薄膜的 33.3 S/cm 逐渐降至 SnS(10%)/P3HT 的 5.0 S/cm (图 5a), 这主要是因为, SnS 纳米带会阻碍 P3HT 的结晶, 对载流子传输产生消极影响。塞贝克系数随着 SnS 纳米带含量的增加而由 P3HT 薄膜的 29.0  $\mu\text{V/K}$  增加到 SnS(10%)/P3HT 的 40.2  $\mu\text{V/K}$  (图 5a)。由功率因子先升后降 (图 5b), SnS(4%)/P3HT 的功率因子达到最大, 为 3.33  $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ , 比 P3HT 薄膜的 2.80  $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ , 提高了 18.9%, 表明其具有热电应用前景。虽然该数值不如文献报道相同方法制备的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{P3HT}$  [PF=13.6  $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ ] [33], 但也能有机/无机复合热电材料研发提供一定参考。可见, P3HT 塞贝克系数较低的缺点可通过与 SnS 复合而得到改善。SnS 合适含量可以使 SnS/P3HT 的塞贝克系数提高和电导率降低达到平衡, 进而提高复合薄

膜的功率因子。

### 2.2.2 SnSe/P3HT 的热电性能

图 6 为 4 种 SnSe/P3HT 和 P3HT 薄膜的热电相关性能。

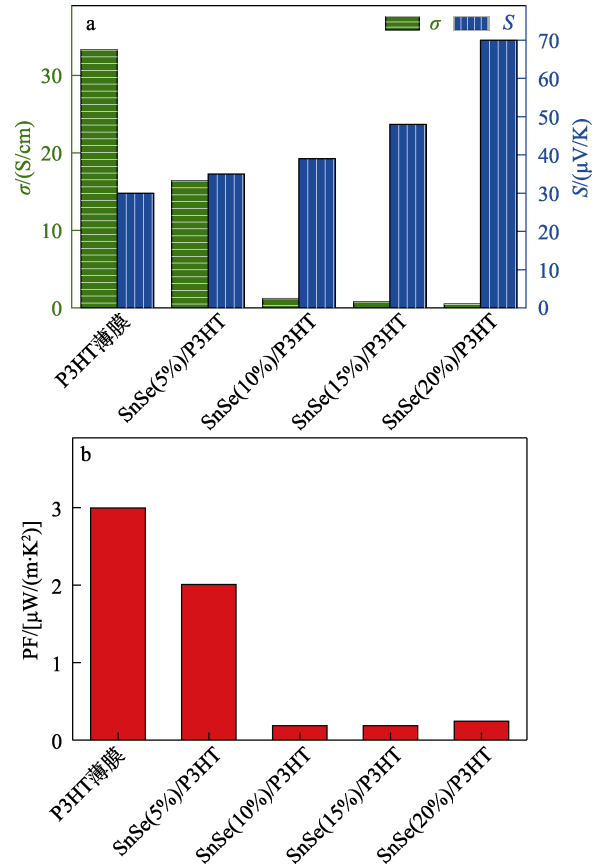


图 6 P3HT 薄膜和 SnSe/P3HT 复合膜的电导率、塞贝克系数 (a) 和功率因子 (b)

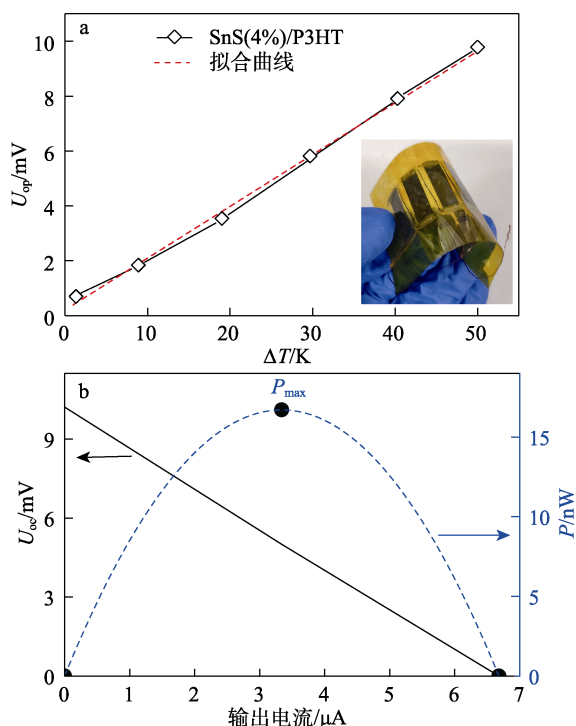
Fig. 6 Conductivity and Seebeck coefficient (a) as well as power factor (b) of P3HT film and SnSe/P3HT

从图 6 可以看出, SnSe/P3HT 电导率随着 SnSe 纳米片含量的增加而迅速降低, SnSe(5%)/P3HT 降至 P3HT 薄膜 (33.3 S/cm) 的 49.2%, 为 16.4 S/cm, SnSe(10%)/P3HT 进一步降低, 只有 1.2 S/cm, SnSe(20%)/P3HT 达到最低, 为 0.5 S/cm。主要原因可能是, SnSe 纳米片对 P3HT 的结晶性造成较大影响, 少量 SnSe 复合即可显著干扰 P3HT 的结晶, 两者相容性差, 2.1.2 节中 SEM 表征结果也验证了这一点。塞贝克系数随着 SnSe 纳米片含量的增加则逐渐增加, 由 P3HT 薄膜的 30.0  $\mu\text{V/K}$  增加到 SnSe(20%)/P3HT 的 70.0  $\mu\text{V/K}$ 。由此计算得的功率因子则一直下降, SnSe/P3HT 相对 P3HT 薄膜未能得到提高。可见, SnSe/P3HT 最大的问题是电导率严重降低。

## 2.3 柔性热电器件的应用

鉴于 SnSe/P3HT 不具备热电应用价值, 因此本文只对 SnS/P3HT 的柔性热电应用进行探讨。

图 7 为柔性热电器件 (图 7a 插图) 在不同温差 ( $\Delta T$ , K) 下的输出电压 ( $U_{op}$ , mV) 和在  $\Delta T=50$  K 下的输出功率 ( $P$ , nW)。



插图为 SnS(4%)/P3HT 制备的柔性热电器件

图 7 SnS(4%)/P3HT 制备的柔性热电器件在不同温差下的输出电压 (a) 和在温差为 50 K 下的输出功率 (b)  
Fig. 7 Output voltage at different temperature differences (a) and output power at a temperature difference of 50 K (b) for the flexible thermoelectric device prepared by SnS(4%)/P3HT

从图 7 可以看出, 该柔性热电器件的  $U_{op}$  与  $\Delta T$  成正比关系, 对  $U_{op}-\Delta T$  曲线进行线性拟合得出线性方程为  $y=0.188x+0.2$ ,  $R^2=0.9961$ 。(图 7a)。在  $\Delta T=50$  K 时该柔性热电器件的开路电压 ( $U_{oc}$ ) 和短路电流分别为 10.22 mV 和 6.68  $\mu A$ 。根据输出功率 ( $P$ ) 的计算公式:  $P=R_{load} \times [U_{oc}/(R_{in}+R_{load})]^2$  (其中:  $R_{in}$  和  $R_{load}$  分别为器件的内阻和外负载电阻,  $\Omega$ )。当  $R_{in}=R_{load}$  时,  $P$  最大, 由此计算得到该柔性热电器件在  $R_{load}=1.5$  k $\Omega$  时的最大输出功率 ( $P_{max}$ )=16.7 nW。其理论开路电压可根据  $U_{oc}=N \cdot S \cdot \Delta T$  (其中:  $N$  为热电条数) 计算。从图 5 可以得到, SnS(4%)/P3HT 的  $S=37$   $\mu V/K$ , 计算得到的  $U_{oc}$  理论值为 9.25 mV, 接近上述实测  $U_{oc}$ , 表明实验结果可靠。

### 2.4 复合薄膜的机械稳定性

图 8 为 SnS(4%)/P3HT 的弯曲循环实验测试结果。在曲率半径为 4、6、8、10、12 mm 下进行了 500 次往复循环弯曲后, 测试得到的电阻相对偏差如图 8a 所示。由图 8a 可见, 随着弯曲半径增大,

SnS(4%)/P3HT 弯曲循环前后的电阻相对偏差变小。当弯曲半径为 4 mm 时, SnS(4%)/P3HT 的电阻相对偏差达到 8.55%, 而当弯曲半径为 10 和 12 mm 时, 电阻相对偏差分别减至 2.21% 和 0.87%。

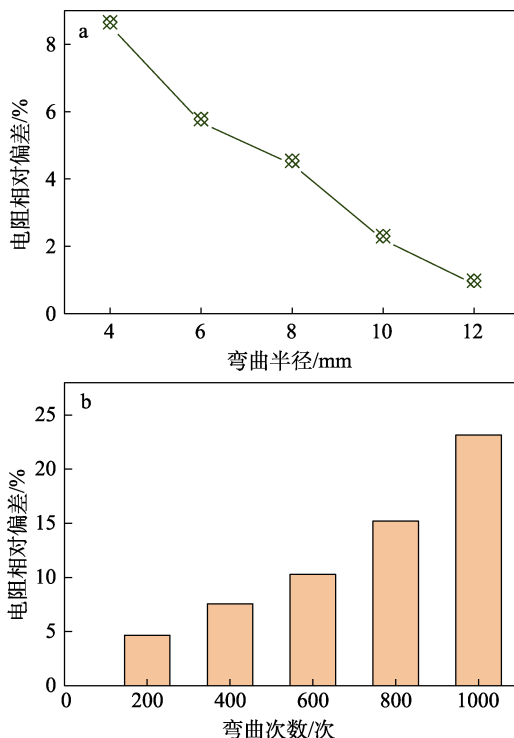


图 8 SnS(4%)/P3HT 在不同弯曲半径下 500 次弯曲循环的电阻相对偏差 (a) 和在 4 mm 弯曲半径多次弯曲循环的电阻相对偏差 (b)  
Fig. 8 Resistance relative deviation curve of SnS(4%)/P3HT after 500 bending cycles at different bending radius (a); Resistance relative deviation of SnS(4%)/P3HT after multiple bending cycles under 4 mm bending radius (b)

从图 8b 可以看出, 当弯曲半径为 4 mm 时, SnS(4%)/P3HT 的电阻相对偏差从经 200 次的重复弯曲的 4.67% 增至经 1000 次重复弯曲的 23.15%, 表明 SnS(4%)/P3HT 具备良好的柔韧性。

## 3 结论

本文将无机半导体纳米材料 SnS 或 SnSe 和有机导电聚合物 P3HT 物理复合制备了两类复合薄膜 SnS/P3HT 和 SnSe/P3HT。

- (1) SnSe 纳米片在 SnSe/P3HT 中严重团聚导致了复合薄膜电导率大幅度降低, 未能提高功率因子。
- (2) 制备的 SnS(4%)/P3HT 复合薄膜具有最大功率因子 3.33  $\mu W/(m \cdot K^2)$ , 比 P3HT 薄膜的 2.80  $\mu W/(m \cdot K^2)$  提高了 18.9%。
- (3) 在自制柔性热电器件中测得, SnS(4%)/P3HT 在  $R_{load}=1.5$  k $\Omega$  时的  $P_{max}=16.7$  nW; 当弯曲半



径为 4 mm 时, SnS(4%)/P3HT 经过 1000 次的重复弯曲后, 其电阻相对偏差为 23.15%。

本文为该领域的研究提供了一些参考, 为新型热电材料的开发及性能优化提供了支持。

#### 参考文献:

- [1] THIRUGNANASAMBANDAM M, INIYAN S, GOIC R. A review of solar thermal technologies[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(1): 312-322.
- [2] BAL L M, SATYA S, NAIK S N. Solar dryer with thermal energy storage systems for drying agricultural food products: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(8): 2298-2314.
- [3] SHI Y W, QIAO G J, JIN Z H. Progress of thermoelectric materials [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(1): 12-15.
- [4] DONG B K, ZHANG T, HE F. Research progress and application of flexible thermoelectric materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2023, 35(3): 433-444.
- [5] ZHANG Q H, BAI S Q, CHEN L D. Technologies and applications of thermoelectric devices: Current status, challenges and prospects [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(3): 279-293.
- [6] MAO J, LIU Z H, ZHOU J W, *et al.* Advances in thermoelectrics[J]. *Advances in Physics*, 2018, 67(2): 69-147.
- [7] ZHANG L, SHI X L, YANG Y L, *et al.* Flexible thermoelectric materials and devices: From materials to applications[J]. *Materials Today*, 2021, 46: 62-108.
- [8] XU S D, SHI X L, DARGUSCH M, *et al.* Conducting polymer-based flexible thermoelectric materials and devices: From mechanisms to applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 121: 100840.
- [9] DEY A, BAJPAI O P, SIKDER A K, *et al.* Recent advances in CNT/graphene based thermoelectric polymer nanocomposite: A proficient move towards waste energy harvesting[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 653-671.
- [10] JIANG M B, WU Z X, ZHOU M, *et al.* Cryogenic thermoelectric properties of BiTe-based alloys and cryo-energy power generation[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(10): 7314-7319.
- [11] KIM C, LOPEZ D H. Effects of the interface between inorganic and organic components in a Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-polypyrrole bulk composite on its thermoelectric performance[J]. *Materials*, 2021, 14(11): 3080.
- [12] KIM F, KWON B, EOM Y, *et al.* 3D printing of shape-conformable thermoelectric materials using all-inorganic Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based inks[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(4): 301-309.
- [13] HORIDE T, MURAKAMI Y, ISHIMARU M, *et al.* Thermoelectric property of SnSe films on glass substrate: Influence of columnar grain boundary on carrier scattering[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4(12): 6364-6372.
- [14] SU L Z, WANG D Y, WANG S N, *et al.* High thermoelectric performance realized through manipulating layered phonon-electron decoupling[J]. *Science*, 2022, 375(6587): 1385-1389.
- [15] XU X L, SONG Q J, WANG H F, *et al.* In-plane anisotropies of polarized raman response and electrical conductivity in layered tin selenide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(14): 12601-12607.
- [16] TANG Y, LI D C, CHEN Z, *et al.* Excellent thermal stability and thermoelectric properties of PNMA-phase SnSe in middle temperature aerobic environment[J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(11): 118105.
- [17] WANG Y Y, BAI Z Z, GUO Y, *et al.* Recent advances in 2D material/conducting polymer composites for thermoelectric energy conversion[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022, 307(9): 2200107.
- [18] NANDIHALLI N, LIU C J, MORI T. Polymer based thermoelectric nanocomposite materials and devices: Fabrication and characteristics [J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105186.
- [19] HAN W Y (韩玮屹), PENG J (彭军), SONG L Y (宋理阳), *et al.* Preparation and sensing properties of polyaniline nylon conductive fabric[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(9): 1919-1924.
- [20] ZHU H F, LIU C C, SONG H J, *et al.* Thermoelectric performance of poly(3-hexylthiophene) films doped by iodine vapor with promising high seebeck coefficient[J]. *Electronic Materials Letters*, 2014, 10(2): 427-431.
- [21] ZHOU H, CHUA M H, ZHU Q, *et al.* High-performance PEDOT: PSS-based thermoelectric composites[J]. *Composites Communications*, 2021, 27: 100877.
- [22] LI X, ZHU Z Y, WANG T Z, *et al.* Improved thermoelectric performance of P3HT/SWCNTs composite films by HClO<sub>4</sub> post-treatment[J]. *Composites Communications*, 2019, 12: 128-132.
- [23] SONG Y J, LEE J U, JO W H. Multi-walled carbon nanotubes covalently attached with poly(3-hexylthiophene) for enhancement of field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene)/multi-walled carbon nanotube composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(2): 389-395.
- [24] LIAO Z X, WANG S C, GAO C M, *et al.* Combining chemical doping and thermal annealing to optimize the thermoelectric performance of the poly(3-hexylthiophene)[J]. *Composites Communications*, 2022, 34: 101255.
- [25] LI G, HU Y, CHEN J H, *et al.* Thermoelectric and photoelectric dual modulated sensors for human internet of things application in accurate fire recognition and warning[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(41): 2303861.
- [26] WU X, LUO Q Y, YIN S X, *et al.* Organic/inorganic thermoelectric composites electrochemical synthesis, properties, and applications[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(35): 19311-19328.
- [27] LI X, LIU C C, WANG T Z, *et al.* Preparation of 2D MoSe<sub>2</sub>/PEDOT : PSS composite and its thermoelectric properties[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(11): 116410.
- [28] PARK D, KIM M, KIM J. Conductive PEDOT : PSS-based organic/inorganic flexible thermoelectric films and power generators[J]. *Polymers*, 2021, 13(2): 210.
- [29] WU Q G, ZHA K Y, ZHANG J Y, *et al.* SnS/PEDOT : PSS composite films with enhanced surface conductivities induced by solution post-treatment and their application in flexible thermoelectric[J]. *Organic Electronics*, 2023, 118: 106799.
- [30] GUO J, JIAN J K, LIU J, *et al.* Synthesis of SnSe nanobelts and the enhanced thermoelectric performance in its hot-pressed bulk composite[J]. *Nano Energy*, 2017, 38: 569-575.
- [31] YAN Z Q, ZHAO Y X, LIU D, *et al.* Thermoelectric properties of flexible PEDOT : PSS-based films tuned by SnSe via the vacuum filtration method[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(71): 43840-43846.
- [32] JINDAL S, SINGH S, SAINI G S S, *et al.* Optimization of thermoelectric power factor of (013)-oriented Ag<sub>2</sub>Se films via thermal annealing[J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 145: 111525.
- [33] HE M, GE J, LIN Z Q, *et al.* Thermopower enhancement in conducting polymer nanocomposites via carrier energy scattering at the organic-inorganic semiconductor interface[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(8): 8351-8358.