文章编号:1674-2869(2024)04-0398-06

铜离子掺杂聚乙烯亚胺/碳纳米管热电薄膜的制备与表征

李 赞,李 怡,蒋 朵,杜飞鹏,张云飞*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:以单壁碳纳米管(SWCNT)为基体,掺入适量的Cu^{2+}或$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$和聚乙烯亚胺(PEI),通过溶液共混和真空抽滤方法制备得到Cu^{2+}-PEI/SWCNT和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT复合薄膜。通过扫描电子显微镜法、X射线能谱仪、红外光谱、拉曼光谱和热电仪器表征了复合薄膜的结构与性能。研究结果表明:适量Cu^{2+}和PEI掺杂SWCNT时,优化了SWCNT的载流子浓度和迁移率,提升了体系的电导率,最大电导率为1 101.3 $S\cdot cm^{-1}$,功率因子最高达到93.4 $\mu W\cdot m^{-1}\cdot K^{-2}$。掺杂$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$和PEI时,提升了SWCNT的载流子迁移率,显著提升了体系的塞贝克系数,最大塞贝克系数为45.0 $\mu V\cdot K^{-1}$,功率因子最高达到72.3 $\mu W\cdot m^{-1}\cdot K^{-2}$。虽然$Cu^{2+}$和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$提升SWCNT热电性能的机理不同,但功率因子都高于PEI/SWCNT(55.7 $\mu W\cdot m^{-1}\cdot K^{-2}$)。

关键词:铜离子;铜氨离子;聚乙烯亚胺;单壁碳纳米管;复合薄膜;热电性能
中图分类号:O631;TB34 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202312024

Preparation and characterization of copper ions-doped polyethyleneimine/carbon nanotubes thermoelectric thin films

*LI Zan, LI Yi, JIANG Duo, DU Feipeng, ZHANG Yunfei**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Using single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) as matrix and an appropriate amount of Cu^{2+} or $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ and polyethyleneimine (PEI) as dopants, Cu^{2+}-PEI/SWCNT and $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT composite thin films were prepared through solution blending and vacuum filtration methods. The structures and properties of the composite films were characterized using scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, and thermoelectric instrument. The results reveal that optimizing the SWCNT carrier concentration and mobility enhances the system conductivity when doping with an appropriate amount of Cu^{2+} and PEI. The maximum conductivity achieved is 1 101.3 $S\cdot cm^{-1}$, with the highest power factor of 93.4 $\mu W\cdot m^{-1}\cdot K^{-2}$. Doping with $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ and PEI only increased the SWCNT carrier mobility, significantly enhancing the system's Seebeck coefficient, with a maximum value of 45.0 $\mu V\cdot K^{-1}$, and the highest power factor of 72.3 $\mu W\cdot m^{-1}\cdot K^{-2}$. The mechanisms through which Cu^{2+} and $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ enhance the thermoelectric performance of SWCNT are different, but both power factors surpassing that of PEI/SWCNT (55.7 $\mu W\cdot m^{-1}\cdot K^{-2}$).

Keywords: copper ions; copper ammonia ions; polyethyleneimine; single-wall carbon nanotubes; composite film; thermoelectric performance

收稿日期:2023-12-20
基金项目:国家自然科学基金(51803157)
作者简介:李 赞,硕士研究生。Email:lizb1005@163.com
***通信作者**:张云飞,博士,副教授。Email:zyf3006@126.com
引文格式:李赞,李怡,蒋朵,等. 铜离子掺杂聚乙烯亚胺/碳纳米管热电薄膜的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(4):398-403.

热电材料可以将热能转化为电能，从废热中回收能量提高能源利用率，在柔性电子器件和可穿戴设备等领域表现出巨大的潜力[1-2]。热电材料的能量转换效率由热电优值（$ZT=S^2\sigma T/\kappa$）评估，其中S为塞贝克系数，σ为电导率，T为绝对温度，κ为导热系数[3-4]，$S^2\sigma$被定义为功率因子。由公式可知，高性能热电器件需要高塞贝克系数、高电导率和低导热系数[5]。此外，当S为正时，材料是p型热电材料；当S为负时，材料是n型热电材料[6-7]。

碳纳米管（carbon nanotube，CNT）以其优异的电学和力学性能被广泛应用于热电材料的制备。其中，单壁碳纳米管（single-wall carbon nanotube，SWCNT）具有独特的一维纳米结构、柔韧性强、带隙窄、载流子迁移率高和毒性低等多种优势，是前景广阔且被广泛研究的热电材料之一[8-9]。但是SWCNT也有易团聚、塞贝克系数低的缺点[10]。因此，常通过掺杂有机或无机材料对其进行改性，以期获得更好的热电性能。Zhou等[11]设计并合成了四苯基卟啉锌（zinc meso-tetraphenylporphine，ZnTPP），并将其与SWCNT进行复合，制备p型热电材料SWCNT/ZnTPP。在340 K时，SWCNT/ZnTPP的最大功率因子为247.2 μW·m^{-1}·K^{-2}。Qin等[12]设计了2种有机硼酸盐$Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^-$和$Ph_2I^+[B(C_6F_5)_4]^-$作为p型掺杂剂以提高SWCNT的热电性能，电子从SWCNT转移到硼酸盐的缺电子阳离子，形成稳定的配合物。SWCNT/$Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^-$和SWCNT/$Ph_2I^+[B(C_6F_5)_4]^-$杂化薄膜的最高功率因子分别为（135.5±8.4）μW·m^{-1}·K^{-2}和（156.6±7.2）μW·m^{-1}·K^{-2}。Taborowska等[13]用2，4-二硝基苯胺对SWCNT进行p型掺杂，功率因子达（125.0±13.0）μW·m^{-1}·K^{-2}，制备的热电器件在温差为140 K时，输出功率达到782.5 μW。

单一组分掺杂对SWCNT的改性具有局限性，难以满足实际需求，因此人们常利用多种组分共混，协同调节SWCNT的热电性能。Xia等[14]共掺杂TEG-C_{60}和聚乙烯亚胺（polyethyleneimine，PEI）制备了TEG-C_{60}/PEI/SWCNT，功率因子达162 μW·m^{-1}·K^{-2}，并且具有良好的空气稳定性，制备的5对p-n结组成的热电器件最大输出功率为3.6 μW。Zhang等[15]将聚（3，4-亚乙基二氧噻吩）：聚（苯乙烯磺酸盐）[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)，PEDOT:PSS]与SWCNT复合，利用高速非溶剂湍流二次掺杂法制备出PEDOT:PSS/SWCNT热电薄膜，最大功率因子为（501.3±19.2）μW·m^{-1}·K^{-2}，热电性能优异。Chen等[16]利用碘蒸气氧化CuPc/SWCNT得到了CuPcI/SWCNT杂化物，实现了载流子浓度和载流子迁移率的协同增强，从而提高了电导率。室温下，电导率最大为6 281 S·cm^{-1}，功率因子最高达304 μW·m^{-1}·K^{-2}。

PEI是简单、高效的n型热电掺杂剂[17-18]，且有研究表明PEI还能促进SWCNT的分散和成膜性能[19]。另外，金属离子能与PEI中的胺基发生螯合，从而调节SWCNT复合材料的热电性能。因此，本研究采用溶液共混和真空过滤法制备了Cu^{2+}-PEI/SWCNT和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT复合薄膜。结果表明：适量Cu^{2+}和PEI掺杂SWCNT时，优化了SWCNT的载流子浓度和迁移率，最大电导率为1 101.3 S·cm^{-1}，功率因子最高达到93.4 μW·m^{-1}·K^{-2}。当掺杂$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$和PEI时，仅仅提升了SWCNT的载流子迁移率，显著提升了体系的塞贝克系数，最大塞贝克系数为45.0 μV·K^{-1}，功率因子最高达到72.3 μW·m^{-1}·K^{-2}。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

材料：PEI（相对分子质量为10 000，纯度>99%，阿拉丁生化科技股份有限公司）。SWCNT（直径为1~3 nm，纯度≥85%，深圳市纳米港有限公司）。五水合硫酸铜、乙醇和氨水（国药集团化学试剂有限公司）。所有化学品均为分析级，无需纯化，直接使用。

测试仪器：用场发射扫描电子显微镜（field emission scanning electron microscope，FESEM）（ZEISS，GeminiSEM 300）表征表面形态。用能量散射X射线能谱仪（energy dispersive X-ray spectroscopy，EDS）（AZtec，X-MaxN 20）表征元素组成。用傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectrometer，FTIR）（Therimo Fisher Scientific，Nicolet 6700）表征分子结构和化学键。用拉曼光谱仪（Therimo Fisher Scientific，DXR Raman Microscope）表征主要化学基团。用热电参数测试系统（武汉嘉仪通科技有限公司，MRS-3）表征热电参数电导率（σ）和塞贝克系数（S）。用霍尔效应测量系统（中国精密系统工业有限公司，Pasic-Hall HT50）在恒定磁场（0.2 T）下在测量载流子浓度和迁移率。

1.2　PEI/SWCNT的制备

将1.5 mg PEI和10 mg SWCNT加入6 mL无水乙醇中，超声分散30 min，得到混合物A。磁

力搅拌24 h后，利用手持式匀浆机剪切混合物2 min获得混合物B。通过真空抽滤方法得到复合薄膜，并在60 ℃的真空烘箱中干燥12 h，制得PEI/SWCNT。

1.3 Cu^{2+}-PEI/SWCNT的制备

将1.2×10^{-5} mol的Cu^{2+}溶液滴加到混合液A中，磁力搅拌24 h后，利用手持式匀浆机剪切混合物2 min获得混合物C。通过真空抽滤方法得到复合薄膜，并在60 ℃的真空烘箱中干燥12 h，制得Cu^{2+}-PEI/SWCNT。

1.4 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT的制备

将1.2×10^{-5} mol的$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$溶液滴加到混合液A中，磁力搅拌24 h后，利用手持式匀浆机剪切混合物2 min获得混合物D。通过真空抽滤方法得到复合薄膜，并在60 ℃的真空烘箱中干燥12 h，制得$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图1是SWCNT、PEI/SWCNT、Cu^{2+}-PEI/SWCNT和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT的SEM图。原始SWCNT表现为由碳纳米管束相互交织组成的网络结构，如图1(a)所示。PEI/SWCNT的形态如图1(b)所示，部分PEI分子穿透CNT网络并吸附在SWCNT表面，使碳纳米管束紧密相连。在用Cu^{2+}和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$掺杂后，碳纳米管束变得粗糙，可以看到铜颗粒锚定在束上，如图1(c,d)所示。Cu^{2+}和PEI中的氨基发生配位反应，主要以化学方式与碳纳米管束连接。在图1(d)中，掺杂的$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$与碳纳米管束上附着的PEI中的氨基发生配体交换，使碳纳米管束间连接更紧密，形成碳纳米管簇。

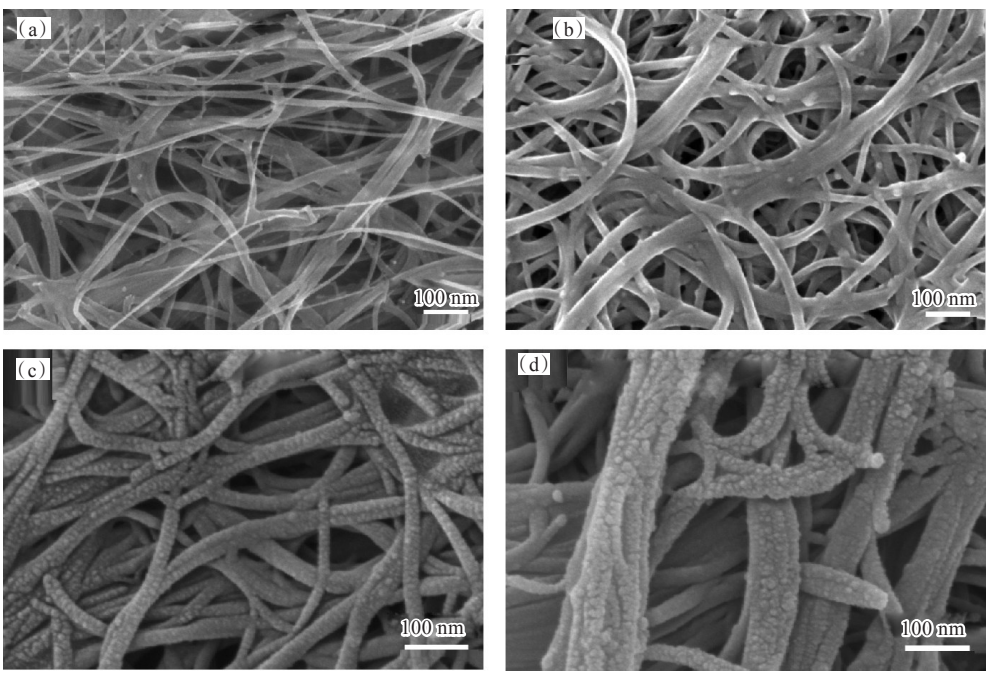


图1 SWCNT(a)、PEI/SWCNT(b)、Cu^{2+}-PEI/SWCNT(c)和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT(d)的SEM图

Fig. 1 SEM images of SWCNT (a), PEI/SWCNT (b), Cu^{2+}-PEI/SWCNT (c) and $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT (d)

图2是相同掺杂量的Cu^{2+}-PEI/SWCNT和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT复合薄膜的EDS图，可以观察到Cu^{2+}-PEI/SWCNT和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT中都包含Cu元素，证明Cu^{2+}和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$的成功掺杂。由EDS测试结果可知Cu^{2+}-PEI/SWCNT的Cu元素原子数分数为1.38，略高于$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT中Cu元素的原子数分数(0.92)，这是因为测试样品受掺杂程度不均匀，测试样品面积过小，导致测试结果具有片面性。

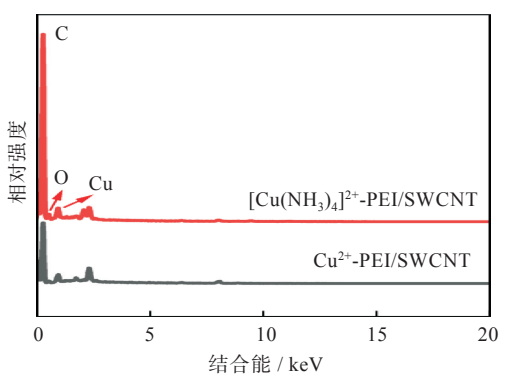


图2 样品的EDS图

Fig. 2 EDS spetra of samples

2.2　结构与组成分析

图3（a）是SWCNT、PEI/SWCNT、Cu^{2+}-PEI/SWCNT和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT的FTIR谱图。对于SWCNTs，2 972 cm^{-1}处的特征峰属于C—H拉伸振动，1 626 cm^{-1}处的特征峰属于C=C拉伸振动。3 429 cm^{-1}处的特征宽峰属于—OH，可能是SWCNT从空气中吸收的水分子。对于所有PEI掺杂的样品PEI/SWCNT、Cu^{2+}-PEI/SWCNT和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT，1 626 cm^{-1}处的特征峰归因于N—H弯曲振动，1 092 cm^{-1}处的特征峰为C—N的伸缩振动，证实了PEI在SWCNT上的存在。

图3（b）是SWCNT、PEI/SWCNT、Cu^{2+}-PEI/SWCNT和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT的拉曼光谱。对于SWCNT，1 596 cm^{-1}处的G带代表sp^2碳原子的E_{2g}振动，1 340 cm^{-1}处的弱D带代表无定形碳的结构缺陷[20]。对于PEI/SWCNT，由于PEI和SWCNT之间的相互作用，电子由PEI转移到SWCNT网络中，G峰从1 596 cm^{-1}红移到1 582 cm^{-1}。Cu^{2+}-PEI/SWCNT和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT的G峰从1 582 cm^{-1}蓝移到1 592 cm^{-1}，证明Cu^{2+}和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$向体系注入空穴载流子[21]。此外，所有样品的D带强度都很弱，I_D/I_G代表了碳材料结构的无序程度，SWCNT的I_D/I_G值（≈0.01）几乎没有变化，表明SWCNT在混合过程中的结构未受到破坏。

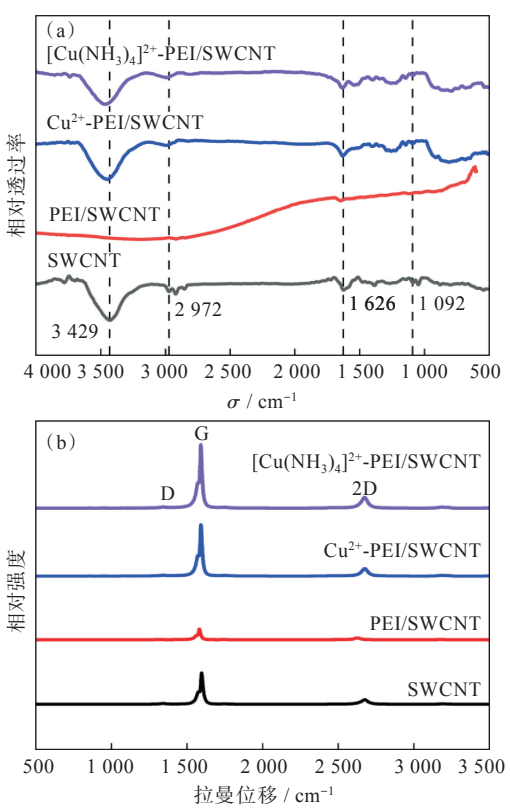


图3　样品的FTIR谱图（a）和拉曼谱图（b）

Fig. 3　FTIR spectra and Raman spectra of samples

2.3　热电性能分析

图4显示了室温下Cu^{2+}、$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$和PEI掺杂对SWCNT薄膜热电性能的影响，包括电导率、塞贝克系数和功率因子。

图4（a）显示了室温下样品的电导率，SWCNT和PEI/SWCNT（未掺杂Cu^{2+}或$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$）的电导率分别为1 056.8和358.4 $S·cm^{-1}$。这是因为PEI是n型掺杂剂，可将SWCNT薄膜由p型转变为n型，但其作为一种绝缘物质会对材料的导电性产生不良影响。对于Cu^{2+}-PEI/SWCNT，在Cu^{2+}的掺杂量为1.2×10^{-5} mol时，获得的最大电导率为

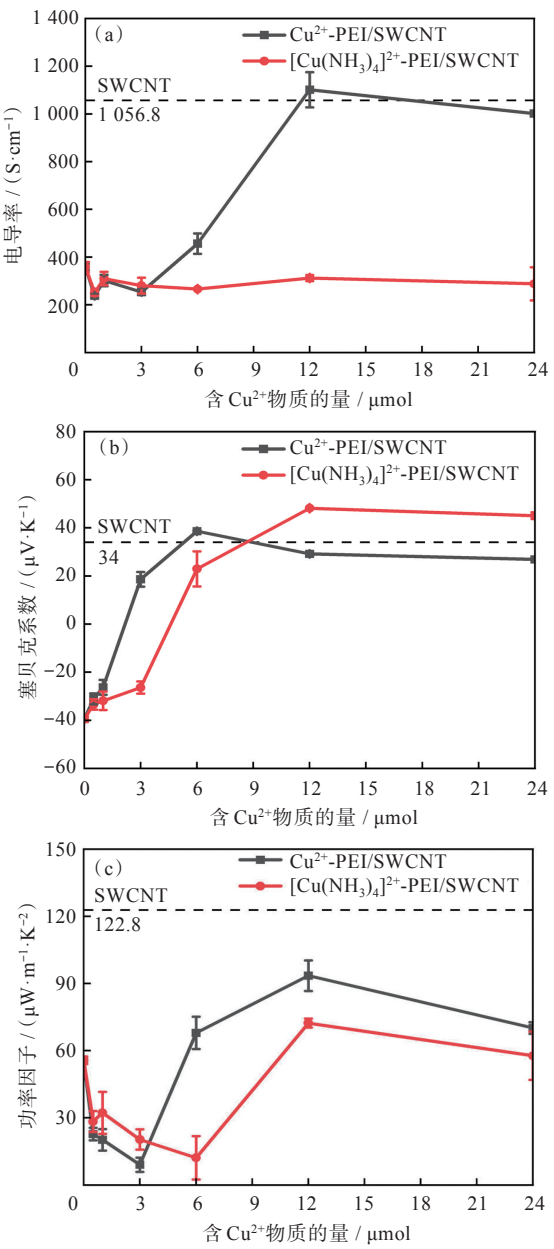


图4　热电薄膜的电导率（a）、塞贝克系数（b）和功率因子（c）

Fig. 4　Electrical conductivity (a), Seebeck coefficient (b), and power factor (c) of thermoelectric films

1 101.3 S·cm^{-1}。这是因为Cu^{2+}与PEI中胺基发生配位反应存在于SWCNT体系中，提高了体系的空穴载流子浓度和载流子迁移率，从而提高了电导率。对于$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT，最大电导率为312.3 S·cm^{-1}。这归因于铜离子外层空轨道已经被氨分子占据，尽管能与PEI中胺基发生配体交换，但与Cu^{2+}-PEI/SWCNT相比空穴载流子的浓度较少，因此电导率降低。图4(b)显示了室温下样品的塞贝克系数，SWCNT、PEI/SWCNT、Cu^{2+}-PEI/SWCNT和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT的塞贝克系数分别为34.0、−39.5、38.6和45.0 μV·K^{-1}。$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT的塞贝克系数略有增加，这是由于SWCNT与$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$之间的能量过滤效应，最大塞贝克系数为45.0 μV·K^{-1}。图4(c)显示了室温下样品的功率因子，SWCNT、PEI/SWCNT、Cu^{2+}-PEI/SWCNT和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT的最佳功率因子分别为122.8、55.7、93.4和72.3 μW·m^{-1}·K^{-2}。

通过霍尔效应测试了样品的载流子浓度和载流子迁移率，如表1所示。对于Cu^{2+}-PEI/SWCNT复合薄膜，载流子浓度和载流子迁移率分别为3.07×10^{21} cm^{-3}和5.92 cm^2·V^{-1}·s^{-1}，均高于SWCNT复合薄膜的载流子浓度(2.26×10^{21} cm^{-3})和载流子迁移率(4.62 cm^2·V^{-1}·s^{-1})，证明掺杂Cu^{2+}和PEI可以提高SWCNT薄膜的电导率。对于$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT复合薄膜，载流子浓度和载流子迁移率分别为8.25×10^{20} cm^{-3}和7.19 cm^2·V^{-1}·s^{-1}，低于SWCNT薄膜的载流子浓度。因此，掺杂$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$提高了SWCNT薄膜的塞贝克系数。

表1 样品的载流子浓度和载流子迁移率

Tab. 1 Carrier concentration and carrier mobility of samples

样品	热电材料类型	载流子浓度 / cm^{-3}	载流子迁移率 / (cm^2·V^{-1}·s^{-1})
SWCNT	p	2.26×10^{21}	4.62
PEI/SWCNT	n	2.02×10^{21}	0.79
Cu^{2+}-PEI/SWCNT	p	3.07×10^{21}	5.92
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT	p	0.83×10^{21}	7.19

3 结 论

通过溶液共混和真空过滤法制备了Cu^{2+}-PEI/SWCNT和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT复合薄膜。研究发现，适量Cu^{2+}和PEI掺杂SWCNT复合薄膜时，优化了SWCNT的载流子浓度和迁移率，提高了复合材料的电导率。当掺杂Cu^{2+}的物质的量为1.2×10^{-5} mol时，Cu^{2+}-PEI/SWCNT的最大电导率为1 101.3 S·cm^{-1}，最佳功率因子达到93.4 μW·m^{-1}·K^{-2}。当掺杂$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$和PEI时，载流子浓度降低，迁移率提高，进而提升了复合材料的塞贝克系数，$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-PEI/SWCNT的最大塞贝克系数为45.0 μV·K^{-1}，最佳功率因子为72.3 μW·m^{-1}·K^{-2}。本文为制备金属离子掺杂碳纳米管基热电复合材料提供了一种简单有效的方法。

参考文献

[1] 鲜于万新，夏致祥，田贵森，等. 苯胺四聚体/还原氧化石墨烯薄膜的热电性能研究[J]. 武汉工程大学学报，2023，45(5)：517−523.

[2] YANG X，WANG C Y，LU R，et al. Progress in measurement of thermoelectric properties of micro/nano thermoelectric materials：a critical review [J]. Nano Energy，2022，101：107553.

[3] WEI S S，ZHANG Y C，LÜ H C，et al. SWCNT network evolution of PEDOT:PSS/SWCNT composites for thermoelectric application [J]. Chemical Engineering Journal，2022，428：131137.

[4] SHI X L，ZOU J，CHEN Z G. Advanced thermoelectric design：from materials and structures to devices [J]. Chemical Reviews，2020，120(15)：7399−7515.

[5] CAO G B，NIE X X，REN Z B，et al. Simultaneously achieving green p- and n-type single-walled carbon nanotube composites by natural amino acids with high performance for thermoelectrics [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering，2022，10(36)：12009−12015.

[6] HAN J F，SONG Y J，CHEN N，et al. A dichlorinated dithienylethene-diketopyrrolopyrrole-based copolymer with pronounced P-N crossover：evidence for anionic Seebeck contribution [J]. ACS Materials Letters，2022，4(6)：1139−1145.

[7] NG H K，ABUTAHA A，VOIRY D，et al. Effects of structural phase transition on thermoelectric performance in lithium-intercalated molybdenum disulfide (Li_xMoS_2) [J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2019，11(13)：12184−12189.

[8] 陈思莹，张慧，张桥，等. 植酸掺杂聚苯胺/碳纳米管复合热电薄膜的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报，2023，45(2)：175−180.

[9] HE G L，NIE X X，CAO G B，et al. Achieving air-

stable n-type single-walled carbon nanotubes with high thermoelectric performance by doping with polyethylene glycol and *N*, *N*-dimethylferrocene-methylamine[J]. Composites Science and Technology, 2023, 238: 110043.

[10] WEI J C, WU D L, LIU C F, et al. Free-standing p-type SWCNT/MXene composite films with low thermal conductivity and enhanced thermoelectric performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135706.

[11] ZHOU Y, LIU Y J, ZHOU X Y, et al. High performance p-type organic thermoelectric materials based on metalloporphyrin/single-walled carbon nanotube composite films [J]. Journal of Power Sources, 2019, 423: 152−158.

[12] QIN Y Y, ZHANG Q C, CHEN G M. Organic borate doped carbon nanotube for enhancement of thermoelectric performance [J]. Carbon, 2021, 182: 742−748.

[13] TABOROWSKA P, JANAS D. Seamless design of thermoelectric modules from single-walled carbon nanotubes [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(17): 6818−6826.

[14] XIA Z X, TIAN G S, XIAN-YU W X, et al. Enhancement effect of the C_{60} derivative on the thermoelectric properties of n-type single-walled carbon nanotube-based films [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(49): 54969−54980.

[15] ZHANG M, CAO X Y, WEN M, et al. Highly electrical conductive PEDOT: PSS/SWCNT flexible thermoelectric films fabricated by a high-velocity non-solvent turbulent secondary doping approach [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(8): 10947−10957.

[16] CHEN Y L, YAO Q, QU S Y, et al. Significantly enhanced thermoelectric properties of copper phthalocyanine/single-walled carbon nanotube hybrids by iodine doping [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(46): 55156−55163.

[17] LI Z, JIANG D, GONG J Y, et al. N-type silver ammonia-polyethyleneimine/single-walled carbon nanotube composite films with enhanced thermoelectric properties [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(42): 29192−29200.

[18] ZHANG Y A, LU R W, ZHANG S F, et al. Intelligent light-driven flexible solar thermoelectric system [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 423: 130260.

[19] PENG X X, QIAO X, LUO S, et al. Modulating carrier type for enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyethyleneimine composites [J]. Polymers, 2019, 11(8): 1295.

[20] 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.

[21] CHEN Y L, YAO Q, QU S Y, et al. Enhanced thermoelectric performance of phthalocyanine complexes/single-walled carbon nanotube hybrids by tuning the types of metal coordination ions [J]. Composites Communications, 2021, 27: 100891.

本文编辑：苗　变