

Research  
Green Chemical Engineering: Soft Matter—Article

## 利用碱金属离子效应进行 PEDOT:PSS 热电性能工程设计

Jingjin Dong<sup>a</sup>, Jian Liu<sup>a</sup>, Xinkai Qiu<sup>a,b</sup>, Ryan Chiechi<sup>a,b</sup>, L. Jan Anton Koster<sup>a</sup>, Giuseppe Portale<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Groningen 9747 AG, The Netherlands

<sup>b</sup> Stratingh Institute for Chemistry, University of Groningen, Groningen 9747 AG, The Netherlands

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 31 August 2020

Revised 5 November 2020

Accepted 8 February 2021

Available online 7 May 2021

#### 关键词

PEDOT:PSS

热电性能

碱性溶液

后处理

结构-性能关系

掠入射广角X射线散射

### 摘要

聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)的电学性能设计在传感器、热电(TE)发生器和太阳能电池中的空穴传输层等各种应用方面具有巨大的潜力。应用各种策略可实现PEDOT:PSS的最佳电学性能,如碱性溶液后处理。然而,目前尚不清楚碱性溶液后处理引起的结构转变背后的工作机制和确切细节。在本研究中,我们针对三种常见的绿色碱性溶液,即LiOH、NaOH和KOH的后处理效果提出了一项比较研究,利用原子力显微镜、掠入射广角X射线散射、三波段分光光度计光谱和衰减全反射傅里叶变换红外光谱等技术研究了碱性溶液后处理诱导的薄膜结构改变。碱性溶液诱导的结构改变是造成薄膜热电功率因子提高的原因,这取决于所用的碱性溶液。根据碱金属阳离子和PSS链之间的不同亲和力来解释这一结果,这种亲和力决定了PEDOT不同的去掺杂程度。本文的结果阐明了PEDOT:PSS在暴露于高pH值溶液时发生的结构重组,并可激发未来各种应用领域的pH值/离子响应器件的创新灵感。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

最近,科学界对有机电子(OE)材料的研究兴趣日益增加[1–3]。由于具备柔性和轻质等特点,其在诸多应用(如可穿戴传感器和人造皮肤)中具有巨大的潜力[4–6]。不过,必须要调整和控制这些材料的性能,以便针对不同的应用准备理想的器件[7,8]。由于聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS;图1所示的结构)具有优异的可加工性能及力学和电学性能,研究人员在各种其他有机电子材料中对其进行了广泛研究[9,10]。因为具有在日常生活中收集废弃能量(主要为废弃热能或人体散热)的潜力,所以热电(TE)器

件是最热门的应用领域之一,热电器件的效率由所谓的“热电优值”(figure of merit, ZT)决定,表达式为: $ZT = (\sigma S^2 T) / \kappa$  [11,12],其中 $\sigma$ 是电导率, $S$ 是塞贝克系数, $\kappa$ 是热导率, $T$ 是绝对温度。对于聚合物,由于聚合物热电材料固有的低热导率,因此所谓的功率因子(PF,  $PF = \sigma S^2$ )是需要改善的主要方面[13,14]。

当用作添加剂或后处理溶剂时,首次发现高沸点极性溶剂能够增强PEDOT:PSS的电学性能[2,15,16]。例如,在PEDOT:PSS薄膜中加入二甲亚砜(DMSO)可增强相分离,并触发由拉长的PEDOT相组成的互连网络的形成。这将极大地增强 $\sigma$ (从最初的约 $10^0 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 到最佳的约 $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )而不会影响 $S$  [17]。在添加二甲亚砜

\* Corresponding author.

E-mail address: [g.portale@rug.nl](mailto:g.portale@rug.nl) (G. Portale).

的基础上, Lee等[18]通过在PEDOT:PSS纳米膜上包覆一层强还原剂(如肼),应用去掺杂工艺,提高了塞贝克系数和功率因子( $\sigma = 578 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $S = 67 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\text{PF} = 259 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ )。Fan等[19]介绍了用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaOH}$ 对PEDOT:PSS薄膜进行顺序后处理。经酸处理后,由于PSS的充分去除, $\sigma$ 急剧增加到 $2000\sim 3000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,随后形成纳米纤维结构,显著提高了薄膜中的电荷迁移率。结果表明,溶液处理降低了PEDOT的氧化水平,从而提高了塞贝克系数。尽管发现溶液处理期间 $\sigma$ 减少,但最终获得了 $334 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 的优化功率因子。这些结果表明,首先通过形貌和结构改变提高功率因子,然后通过降低PEDOT的氧化态提高塞贝克系数,可获得较大的功率因子。此外,该结果证明后处理剂的pH值与热电性能的相关性。尽管对酸性溶液(因其对电导率的积极影响)后处理已经进行了很好的研究[20–23],但仍缺乏对碱性溶液后处理的详细研究,尤其是涉及使用不同阳离子的研究。一个待回答的问题是:即使样品暴露在相同pH值的溶液中,某些阳离子是否对热电性能有影响?如果是,性能变化背后的机制是什么?

在本研究中,采用了一种非常简单且对环境友好的工艺以调节PEDOT:PSS的热电性能。将三种不同的碱性溶液[LiOH、NaOH和KOH溶于去离子(DI)水后获得]用作通过旋涂法沉积的原始PEDOT:PSS:DMSO薄膜的后处理剂(图1)。为便于进行比较,首先使用相同的浓度( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),这意味着阴离子和阳离子可以完

全解离,并且溶液中每种物质的pH值相同[24–26];对电导率和塞贝克系数进行探讨,以确定薄膜性能,并采用原子力显微镜(AFM)、掠入射广角X射线散射(GIWAXS)、三波段分光光度计(UV-vis-NIR)光谱和傅里叶衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)等一系列表征方法研究了碱溶液处理对PEDOT:PSS结构的影响。此外,使用不同的溶液浓度来获得用于调节热电性能和其他潜在应用的数据库。

## 2. 结果和讨论

### 2.1. 热电性能

图2显示了由原始薄膜和经LiOH、NaOH和KOH溶液后处理的薄膜测得的热电性能(下文将薄膜称为LiOH\_PT、NaOH\_PT和KOH\_PT)。正如预期的那样,在用碱性溶液处理时, $\sigma$ 降低,而与原始薄膜相比, $S$ 增加。但是,根据所用阳离子的种类(即不同尺寸的阳离子),后处理薄膜的 $\sigma$ 和 $S$ 都呈现明显的变化趋势。阳离子尺寸越大, $\sigma$ 越低, $S$ 越高。 $\sigma$ 从原始薄膜的 $600 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 显著下降到LiOH、NaOH和KOH后处理薄膜的 $244 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $201 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $184 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。与此同时, $S$ 急剧增加,从初始值 $15.0 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 增加到 $20.9 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $37.8 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 以及 $51.9 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。考虑不同溶液的pH值是相同的,我们推测对热电性能的主要影响因素为阳离子的性质,如下所述。由于 $S$ 的急剧增加,计算的功率因子也呈现

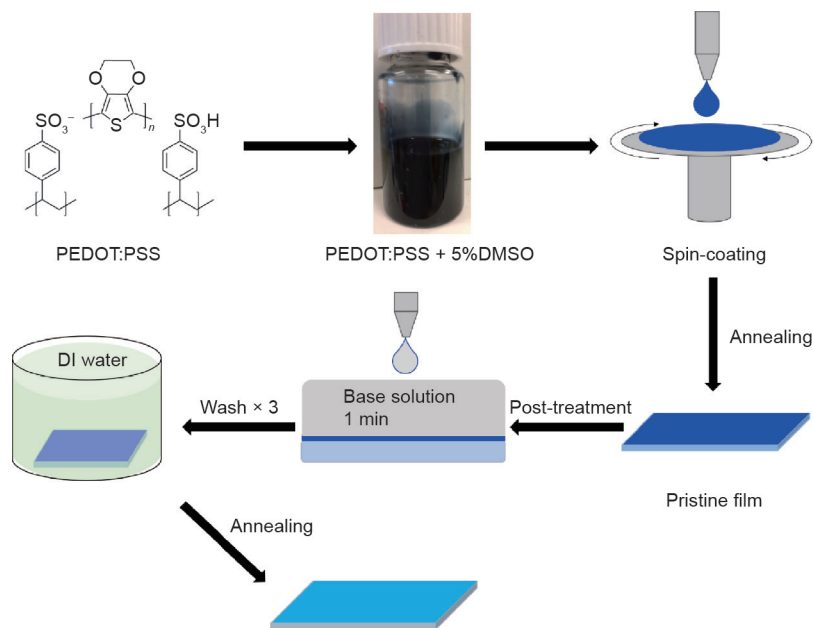


图1. 本研究采用的材料、制造和后处理工艺,用于制备PEDOT:PSS薄膜。DI: 去离子; DMSO: 二甲亚砜。

从LiOH\_PT到KOH\_PT的增加趋势[图2 (b)]。值得注意的是, KOH\_PT薄膜的优化值约为 $50.0 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 几乎是原始PEDOT:PSS:DMSO薄膜的两倍, 与许多其他复杂工程分析方法的结果相比具有竞争力[14]。

## 2.2. 表面形态和晶体结构

我们进一步用显微镜和GIWAXS研究了处理后薄膜的性能和结构之间的关系。首先, 使用光学显微镜(OM)测试薄膜的大尺度均一性。所有薄膜显示出均质结构, 无任何显著的大规模不均质性, 如我们报道的KOH\_PT样品的光学显微镜图像(见附录A中的图S1)。然后用原子力显微镜测量表面结构。使用轻敲模式原子力显微镜捕获所研究薄膜的高度和相位图像, 并在图3中进行总结。我们在原始PEDOT:PSS:DMSO薄膜的高度和相位图像中观察到PEDOT晶体的互连网络[在图3 (a)中显示为拉长的晶粒], 这与文献[17]中的结果一致。这些互连网络在用LiOH后处理的薄膜上几乎不可见[在图3 (b)中标记为LiOH\_PT]。相反, 我们在高度和相位图像中观察到圆形晶粒[图3 (b)中突出显示部分]。这种形态转变在用NaOH [在图3 (c)中标记为NaOH\_PT]和KOH [在图3 (d)中标记为KOH\_PT]后处理的薄膜中也具有持久性。所有被研究薄膜的表面粗糙度值非常相似。在后处理的薄膜中, 圆形晶粒组成的形态的形成可通过球形结晶PEDOT岛被空间分布到PSS的基质中进行合理化。从互连PEDOT微晶网络到孤立结晶岛的转变, 证实了由于平均自由程缩短造成的局部化电荷载流子和低载流子迁移率的结果[27]。另一方面, 后处理薄膜中从晶界产生的势垒仅允许高能电荷载流子向冷侧传输[28], 这解释了图2中塞贝克系数增加的现象。

采用GIWAXS研究原始薄膜和后处理薄膜的半结

晶结构, 如图4 (a)~(d)所示。与表面形貌类似, 在用碱性溶液后处理后, 块体薄膜晶体结构发生了很大的变化。为更好地观察结构变化, 图4 (e)绘制了图像的全积分线曲线。低角度区域有两个信号峰: 位于最低散射矢量( $q$ )处的(100)衍射峰以及 $0.48 \text{ \AA}^{-1}$ 左右位置的第二个峰值。注意, Pilatus检测器中的间隙引起的倾角位于全积分曲线中的这两个峰值之间, 如图4 (e)所示。不过, 这两个峰值在沿垂直平面外( $q_z$ , 近平面外散射矢量)方向的强度线切面中清晰可见, 如附录A中的图S2所示。值得注意的是, 经后处理后, 原始薄膜在 $q = 0.24 \text{ \AA}^{-1}$ 左右的(100)峰的峰值强度降低(LiOH、NaOH和KOH分别降低4%、20%和37%), 而对于LiOH\_PT、NaOH\_PT和KOH\_PT薄膜, 分别移至 $0.28 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $0.32 \text{ \AA}^{-1}$ 和 $0.36 \text{ \AA}^{-1}$ 。这意味着从原始薄膜到KOH\_PT薄膜, 相邻(100)个晶体平面之间的距离变得越来越小(分别从 $26.2 \text{ \AA}$ 到 $22.4 \text{ \AA}$ 、 $19.6 \text{ \AA}$ 和 $17.4 \text{ \AA}$ )。这种沿[100]方向更紧密的堆积有助于电荷载流子在晶体内部的传输[29]。本文中旋涂PEDOT:PSS:DMSO薄膜的(100)晶面间距 $d$ ( $d$ 表示晶体平面之间的距离)比我们以前报道的滴涂薄膜的大, 表明这两种薄膜制备方法导致了堆积差异[30]。值得注意的是, 从原始薄膜到KOH\_PT薄膜, 沿 $q_z$ 方向在 $q = 0.48 \text{ \AA}^{-1}$ 处的峰值强度呈现大幅的增加。虽然(100)峰的位置随着所用碱金属原子的不同而明显偏移, 但 $q = 0.48 \text{ \AA}^{-1}$ 时的峰值位置几乎没有变化。此外, 这两个峰值的强度趋势相反。这些现象表明, 不同于通常适用于原始PEDOT:PSS:DMSO的情况,  $q = 0.48 \text{ \AA}^{-1}$ 处的衍射峰不能归因于(200)峰。事实上, Bieβmann等[31]最近报道了两种不同类型的堆积, 这两种堆积显示了不同的(100)信号峰位置。I型PEDOT晶体显示了充分掺杂的PEDOT链被PSS紧密

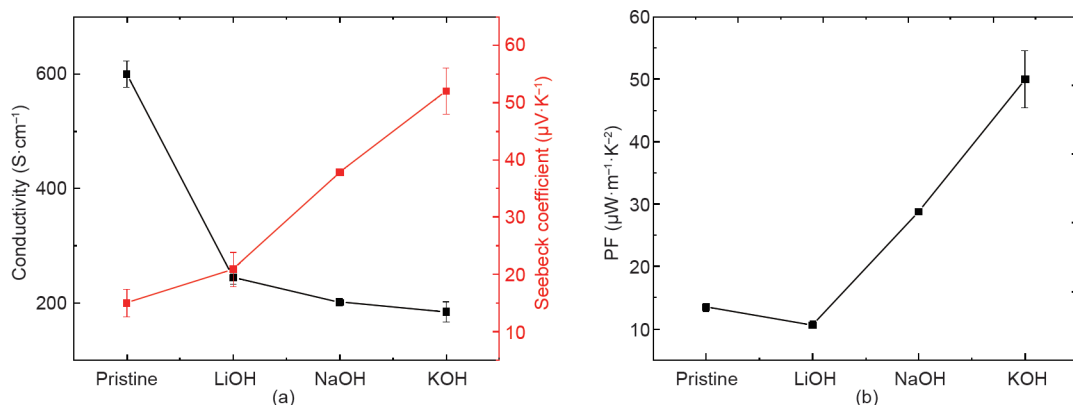


图2. 使用不同的碱性溶液对不同的PEDOT:PSS:DMSO薄膜进行后处理后的热电性能。(a) 电导率和塞贝克系数; (b) 功率因子。浓度保持在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

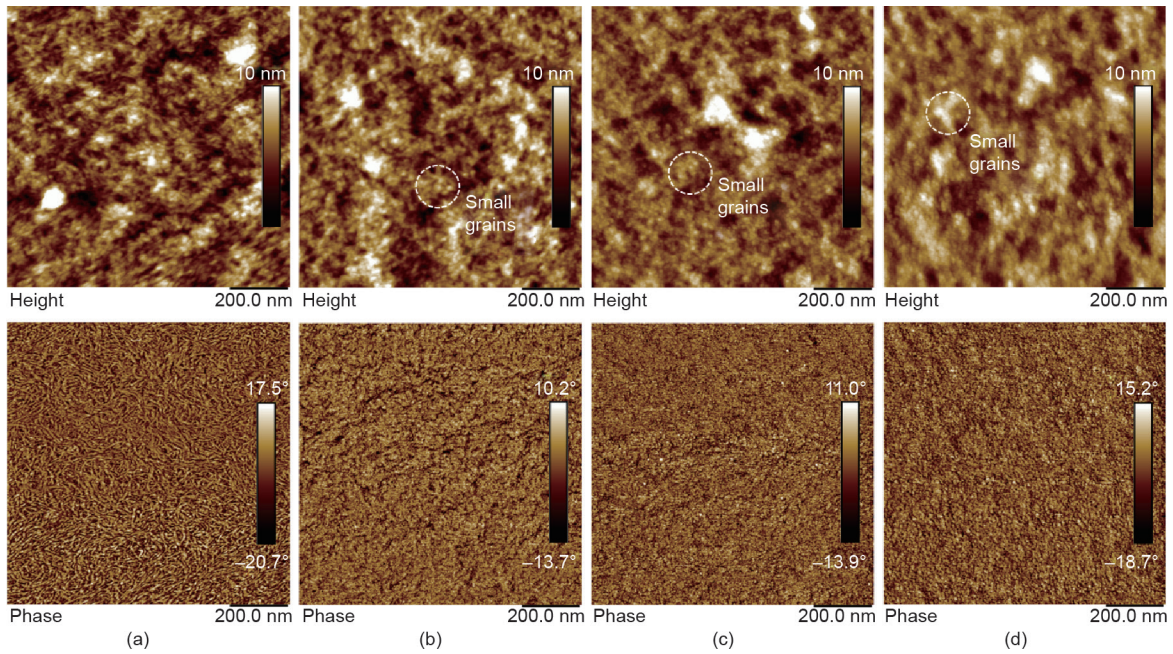


图3. 原始PEDOT:PSS:DMSO薄膜(a)和经LiOH(b)、NaOH(c)和KOH(d)后处理后的PEDOT:PSS:DMSO薄膜(b-d)的原子力显微镜高度(上)和相位(下)图像。

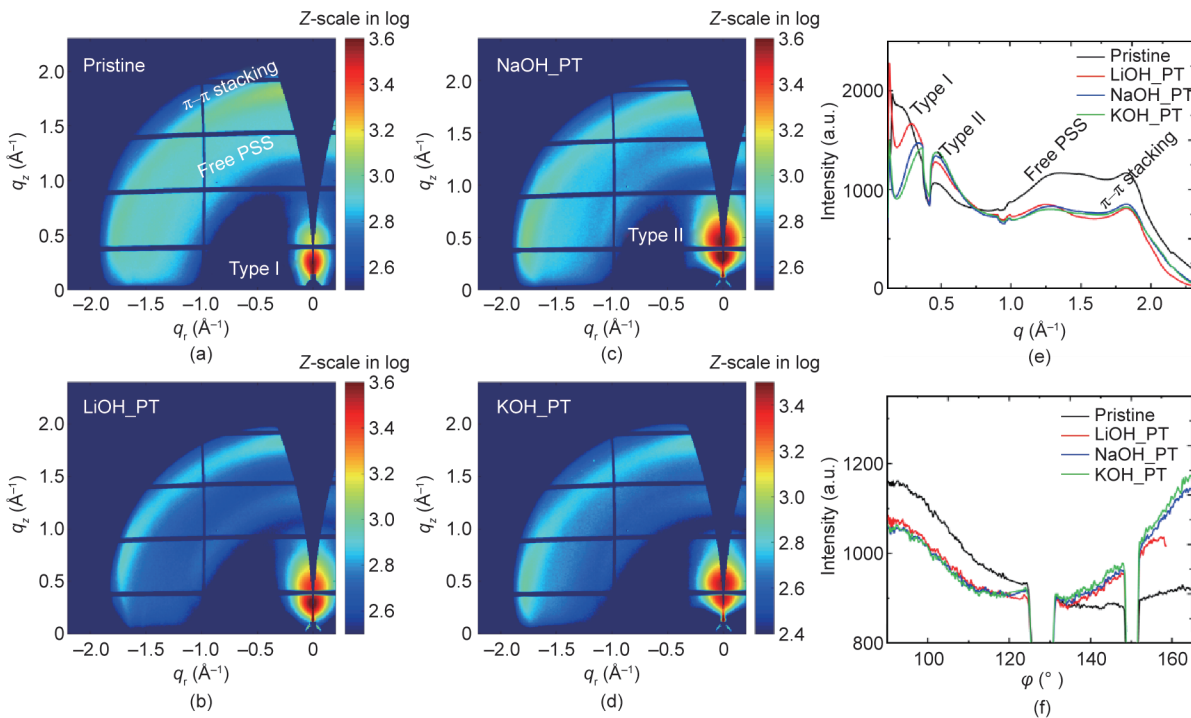


图4. 后处理PEDOT:PSS:DMSO薄膜中不同碱性溶液的GIWAXS图像(a-d)、全积分线曲线(e), 以及 $q = 1.83 \text{ \AA}^{-1}$ 左右(PEDOT  $\pi$ - $\pi$ 堆叠)处的峰值强度(f)与方位角( $\varphi$ )的关系。(e)和(f)的强度分布图中的倾角是由Pilatus探测器中的间隙造成的。 $q$ : 散射矢量;  $q_z$ : 近平面外散射矢量;  $q_r$ : 散射矢量的平行分量。

包围, 并且沿[100]方向显示出较大的晶面间距[(100)峰值朝向较小的 $q$ 值分布]。相比之下, II类PEDOT晶体显示极少PSS, 甚至无PSS, 且(100)晶面间距[(100)峰朝向较高的 $q$ 值分布]进一步缩小。在本研究中,

PEDOT堆积主要从I类变化到I类和II类的混合, 这取决于所用碱性溶液的性质(I类与II类的计算比率分别从1.80变为1.31、1.10和1.05, 从原始薄膜变为LiOH\_PT、NaOH\_PT和KOH\_PT)。这一发现表明了从PEDOT微晶

中逐渐去除掺杂的PSS的过程，因此出现了碱诱导去掺杂过程。

除PEDOT堆积结构的变化外，与PEDOT不直接相关的游离PSS链在碱处理后发生变化。游离PSS峰值从原始薄膜的约 $1.32 \text{ \AA}^{-1}$ 处明显偏移到 $1.24 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $1.28 \text{ \AA}^{-1}$ 和 $1.28 \text{ \AA}^{-1}$ 处（分别对应LiOH\_PT、NaOH\_PT和KOH\_PT）。这一观察结果表明，碱性溶液与薄膜内的游离PSS相互作用，使PSS链之间的平均距离变大（从原始薄膜的 $4.8 \text{ \AA}$ 到 $5.1 \text{ \AA}$ 、 $4.9 \text{ \AA}$ 和 $4.9 \text{ \AA}$ ，分别对应LiOH\_PT、NaOH\_PT和KOH\_PT）。相比之下，与沿PEDOT  $\pi$ - $\pi$ 堆积方向的有序性相关的（010）信号峰位置保持在 $1.83 \text{ \AA}^{-1}$ 左右，表明后处理剂不影响PEDOT链沿 $\pi$ - $\pi$ 堆叠方向的内部分子堆积距离。然而，在后处理后可观察到（010）信号峰宽度的变化[图4（e）]。对LiOH\_PT来说，（010）信号峰宽度变化很小，但对另外两个样品来说信号峰宽度的变化不可忽略。NaOH\_PT和KOH\_PT薄膜的（010）信号峰宽度显著增加，意味着沿[010]方向（ $\text{CCL}_{010}$ ）的晶体相干长度变小。由于 $\text{CCL}_{010}$ 从 $18.5 \text{ \AA}$ 变为 $15.7 \text{ \AA}$ ，因此， $\pi$ - $\pi$ 堆叠层的平均数量从5.4减少到4.5。晶体质量的损失很好地解释了薄膜电导率的下降[30]。此外，在薄膜后处理后，（010）衍射峰显示出沿水平方向的平面内 $q_y$ （提示edge-on取向，共轭平面垂直于基底）信号强度明显增强和沿垂直方向的近平面外 $q_z$ （提示face-on取向，共轭平面平行于基底）信号强度降低[如图4（f）中的信号强度曲线-方位角]。原始PEDOT:PSS:DMSO的正向晶体和侧向晶体的预估分数分别为53.3%和12.3%，而后处理样品的这些分数分别变为48.0%和18.1%（使用先前研究[30]中给出的方法计算这些值）。这一发现表明碱性溶液后处理促进了PEDOT微晶向侧向发展。这种晶体朝向的改变可部分补偿电导率的损失，限制 $\sigma$ 的下降。结合原子力显微镜的结果，GIWAXS的观察结果清楚地表明，原始薄膜中存在的细长晶粒是由优先正向的高度掺杂的PEDOT晶体形成，而后处理薄膜中出现的较小球形域是由朝向不太明显（但仍然以正向为主）的较低掺杂（甚至中性）的PEDOT晶体形成。

### 2.3. 电子结构

采用三波段分光光度计吸收光谱研究不同碱性溶液后处理的薄膜的氧化态。如图5（a）所示，与原始PEDOT:PSS:DMSO薄膜相比，后处理薄膜在 $400\sim 700 \text{ nm}$ 和 $700\sim 1200 \text{ nm}$ 波长的信号强度显著增加，表明其属于

中性和极化子状态[32,33]。同时，后处理薄膜的光谱在 $1200\sim 1600 \text{ nm}$ 波长时显示出明显的强度降低，这代表了双极化子状态。在三种碱性溶液中，LiOH\_PT和NaOH\_PT表现出非常相似的行为，而KOH\_PT表现出更强的变化。这些变化与Stepien等[34]观察到的PEDOT:PSS薄膜的变化相似，PEDOT:PSS薄膜是由添加了KOH的溶液制备的，其是碱性溶液引起去掺杂过程的直接证据。如本研究所观察到的，双极化子带的收缩和双极化子离解成极化子甚至中性物质，与远离价带的费米能级的向上移动有关，这使得该材料成为非退化半导体，并很好地解释了后处理薄膜具有高塞贝克系数的原因[图2（a）][35,36]。最近我们还注意到，研究人员对PEDOT:PSS三波段分光光度计的解释进行了修订。Zozoulenko等[37]根据密度泛函理论（DFT）计算发现， $700\sim 1000 \text{ nm}$ 处的峰值可归因于极化子和双极化子，近红外范围内的峰值可归因于具有高氧化水平的PEDOT的极化子和双极化子状态。但是，根据这一新的解释，本文得出的结论仍然成立，原因是近红外/可见光范围内的增加/减少趋势符合碱性溶液后处理后，后处理薄膜从高氧化态到低氧化态的变化。

采用傅里叶衰减全反射红外光谱法，以进一步研究碱性溶液后处理对化学结构的影响。如图5（b）所示，当比较后处理薄膜和原始薄膜的傅里叶衰减全反射红外光谱时，可以观察到几个变化：波数为 $1155 \text{ cm}^{-1}$ 的峰值在碱性溶液处理后急剧下降。该信号与质子形式的PSS的不对称S=O拉伸有关，表明 $-\text{SO}_3\text{H}$ 已转变为 $-\text{SO}_3^-$ [38]； $1524 \text{ cm}^{-1}$ 处峰值的增加归因于噻吩环的对称 $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ 拉伸，而 $1557 \text{ cm}^{-1}$ 处峰值的减少（移至 $1547 \text{ cm}^{-1}$ 处）属于不对称 $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ 拉伸，表明PEDOT的化学结构从更趋向于醌型结构变为更趋向于苯型结构[39,40]；从 $1263 \text{ cm}^{-1}$ 到 $1249 \text{ cm}^{-1}$ 的红移，代表了 $\text{C}_\alpha=\text{C}_\alpha'$ 环间拉伸，也表明 $\text{C}_\alpha$ 与 $\text{C}_\alpha'$ 之间从趋向于双键结构（醌型）变为更加趋向于单键结构（苯型）。所有这些变化进一步验证了上面讨论的碱诱导去掺杂过程。重要的是，LiOH\_PT在波数 $1220 \text{ cm}^{-1}$ 处显示出清晰的曲波峰。该峰值可归因于从 $-\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ 拉伸的S=O，表明 $\text{PSS}^-$ 和 $\text{Li}^+$ 之间的相互作用更强。鉴于下文中关于工作机制的讨论，这一观察结果非常重要。

### 2.4. 工作原理

根据以上所有分析结果，可总结出一种可能的机制。如图6所示，暴露在碱性溶液中会导致中和反应发

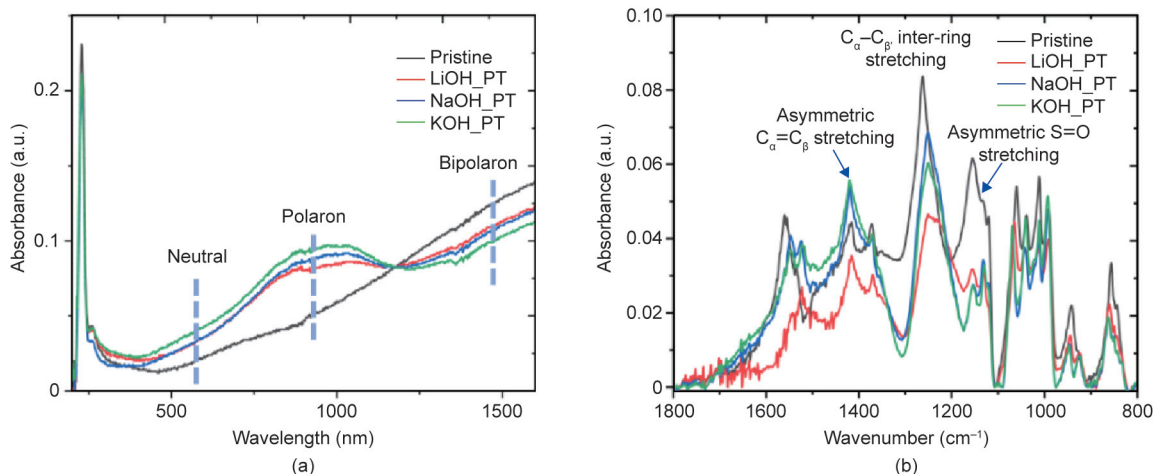


图5. 用不同碱性溶液后处理的PEDOT:PSS:DMSO薄膜的三段分光光度计光谱 (a) 和傅里叶衰减全反射红外光谱 (b)。

生, 即PSSH变为 $\text{PSS}^-$ 。同时, 部分高掺杂PEDOT链(双极化子)被还原(进入极化子状态)。由于离子大小不同, 三种碱离子对 $\text{PSS}^-$ 的亲合力也不同。作为最小的离子,  $\text{Li}^+$ 的亲合力最高, 而作为最大的离子,  $\text{K}^+$ 的亲合力最低。在这种情况下, 我们可以认为 $\text{PSS}^-$ 是一种离子交换树脂。下一步, 用去离子水清洗去除所有的游离离子。对于 $\text{KOH\_PT}$ , 游离离子意味着使用的所有 $\text{K}^+$ , 而对于 $\text{LiOH\_PT}$ , 一些 $\text{Li}^+$ 仍然留在 $\text{PSS}$ 基质中。GIWAXS中显示的 $\text{PSS}$ 峰值位移(较大的晶面间距 $d$ )和傅里叶衰减全反射红外光谱中磺酸盐峰值的出现证明了这一假设。为平衡由阳离子去除引起的负电荷(即 $\text{PSS}$ 基质中解离的磺酸盐基团),  $p$ 型掺杂的PEDOT链将接受来自 $\text{PSS}^-$ 的电子, 并去掺杂。由于 $\text{KOH\_PT}$ 具有最多的游离磺酸盐基团, 因此其应该具有最低的掺杂态。如本研究的情况, 当处于非水合状态时, 不同碱金属离子与 $\text{PSS}$ 的离子亲和力差异尤其明显[41]。图S3(a)所示为清洗前,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiOH}$ 溶液后处理过程的GIWAXS曲线的时间演变图(在 $\text{NaOH}$ 和 $\text{KOH}$ 的情况下观察到类似的趋势)。暴露于碱性溶液后, 水在最初的5~7 min内蒸发。在过量的液滴从薄膜表面蒸发后(时间点 $t = 420 \text{ s}$ ), 游离的 $\text{PSS}^-/\text{Li}^+$ 峰值位于 $q = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$ 处。直到干燥过程结束( $t = 1800 \text{ s}$ ), 它的位置不再随时间移动, 并且游离的 $\text{PSS}$ 峰形在干燥过程中变得更尖锐。此外, 在清洗和温度退火步骤之后记录样品峰位[图4(e)]。对于 $\text{LiOH\_PT}$ ,  $\text{PSS}$ 链之间的平均距离约为 $5.0 \text{ \AA}$ , 而对于 $\text{NaOH\_PT}$ 和 $\text{KOH\_PT}$ , 这个平均距离约为 $4.9 \text{ \AA}$ , 表明在游离 $\text{PSS}$ 域内存在紧密的纳米通道, 仅允许“脱水”(dehydrated)阳离子扩散[41]。本文揭示的机制很好地解释了PEDOT:PSS:DMSO薄膜之间的热电性能差异, 这些薄

膜采用具有相同还原当量但不同碱性阳离子的碱性溶液进行后处理。我们的结果是一致的, 并为之前发表的关于PEDOT:PSS酸碱处理的论文提供了补充[42]。

为进一步证实这一假设机制, 还研究了另外三种后处理剂。如图7所示, 用 $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 和 $\text{KCl}$ 水溶液后处理的PEDOT:PSS:DMSO薄膜显示出比原始PEDOT:PSS:DMSO薄膜更低的电导率和更高的塞贝克系数。但是, 三种后处理剂处理后的薄膜之间并没有显示出明显的变化趋势, 即 $\sigma$ 保持在 $400 \sim 500 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $S$ 保持在 $22.2 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 左右[图7(a)]。此外, 对于功率因子, 没有观察到明显的变化趋势(功率因子在 $23 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 和 $27 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 之间摆动)[图7(b)]。而且这些值与用简单水洗处理PEDOT:PSS:DMSO时得到的值相当接近。这一结果与我们关于离子交换树脂效应的假设高度吻合(因为该值很大程度上取决于 $\text{pH}$ 值)[43,44]。当暴露在碱性溶液中时, 游离的PSSH可以通过 $\text{OH}^-$ 成功地转化为 $\text{PSS}^-$ , 而 $\text{Cl}^-$ 与PSSH之间的相互作用较低, 因此离子交换树脂机制不适用于盐溶液后处理。此外, 本文报道的实验观察不包括能量过滤效应原理。如果认为能量过滤效应是塞贝克系数差异的主要因素, 那么由氯化物盐处理的样品的变化趋势应该适用于所有经碱性溶液处理的样品的趋势。然而, 本次的情况显然不是这样[45,46]。

## 2.5. 浓度相依性

图8(a)~(c)显示了针对不同碱金属离子和不同溶液浓度绘制的三幅热电特性图。随着溶液浓度的增加,  $\sigma$ 从 $600 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 下降到 $60 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $S$ 从 $16 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 上升到 $56 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。值得注意的是, 当 $\text{KOH}$ 的最高浓度为

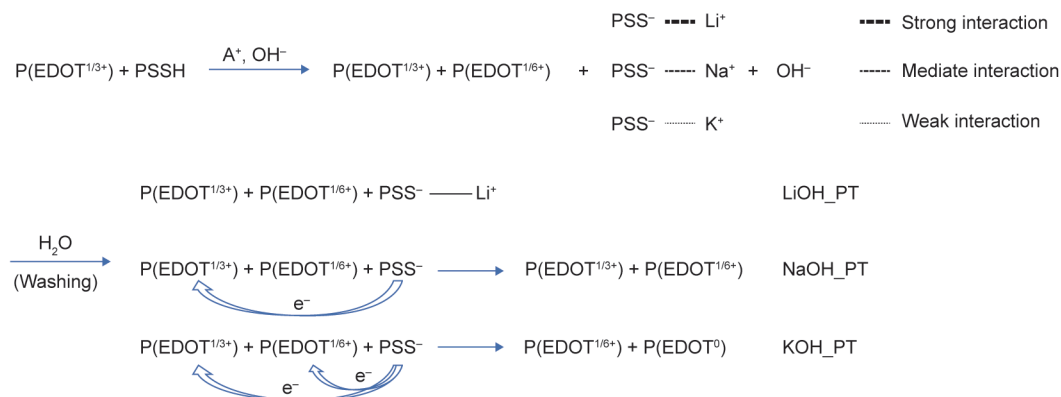


图6. PEDOT:PSS基薄膜碱性溶液后处理工艺机制。A<sup>+</sup>: Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>或K<sup>+</sup>; P(EDOT<sup>1/3+</sup>): 双极化子; P(EDOT<sup>1/6+</sup>): 单极化子; P(EDOT<sup>0</sup>): 中性。

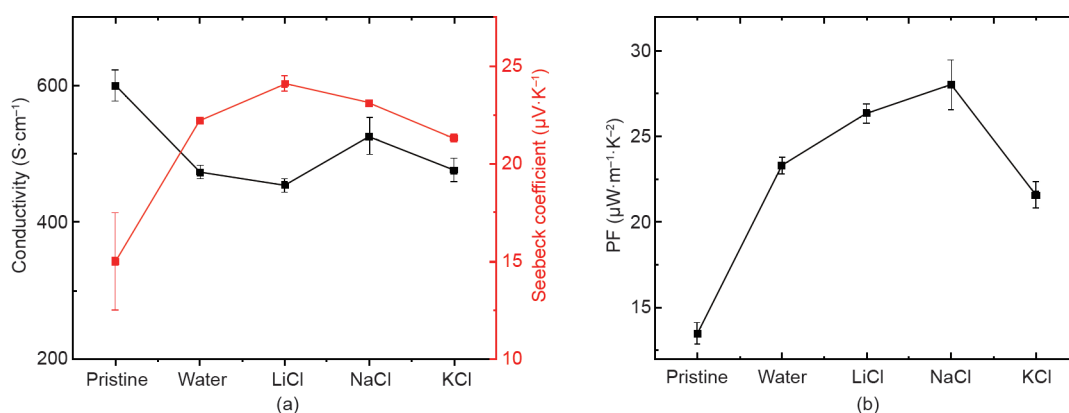


图7. 不同盐溶液后处理的PEDOT:PSS:DMSO薄膜的热电性能。(a) 电导率和塞贝克系数;(b) 功率因子。

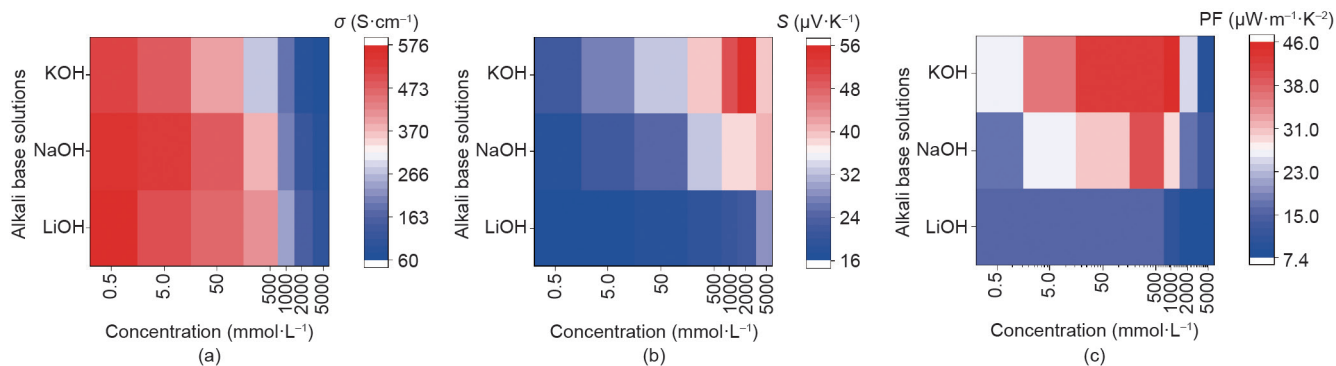


图8. 不同后处理剂浓度下LiOH\_PT、NaOH\_PT和KOH\_PT薄膜的电导率 (a)、塞贝克系数 (b) 和功率因子 (c)。

5 mol·L<sup>-1</sup>时, 塞贝克系数与较低浓度时相比有所下降。可以用下列事实来解释这一现象, 即高浓度的碱性溶液不仅破坏了拉伸的链结构, 而且破坏了结晶度, 使得热驱动的载流子在移动到冷侧时被阻挡[39,47]。附录A中的图S4为用不同浓度后处理的NaOH\_PT薄膜的GIWAXS结果, 所揭示的结构与本文显示的热电特性高度匹配。图8中的数据强调了PEDOT:PSS对碱溶液的浓

度和性质的敏感性。

### 3. 结论

总之, 本文表明PEDOT:PSS薄膜的热电性能可通过暴露于不同的碱性溶液来精细调节; 本文探索的后处理方法简单环保; 同时利用原子力显微镜、GIWAXS、三

波段分光光度计光谱和傅里叶衰减全反射红外光谱等多种表征技术揭示了可能的工作原理；在一系列不同的后处理浓度下，当使用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液时，可以达到  $56 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  的最佳功率因子；基于实测的热电性能，本文给出了电导率和塞贝克系数（作为后处理条件的函数）的数据库。

材料热电性能的变化可以根据碱金属阳离子和 PSS 链之间的不同亲和力，用“离子交换树脂效应”（ion-exchange resin effect）来解释。本文报道的碱金属离子效应在各个领域都具有潜在的应用前景，如太阳能电池的空穴传输层、有机电化学晶体管（OECT）和神经形态器件的忆阻器。

## Acknowledgements

The European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) and the Dutch Research Council (NWO) are acknowledged for allocating the beam time at the Dutch–Belgian beamline (DUBBLE, ESRF, and Grenoble) for the GIWAXS experiments. The authors are grateful to the DUBBLE team for their help during the beam time. Giuseppe Portale acknowledges the Zernike Institute for Advanced Materials for the startup funds. Jingjin Dong and Giuseppe Portale are grateful to the China Scholarship Council (201606340158).

## Compliance with ethics guidelines

Jingjin Dong, Jian Liu, Xinkai Qiu, Ryan Chiechi, Jan Anton Koster, and Giuseppe Portale declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.02.011>.

## References

- Wang Y, Yang L, Shi XL, Shi X, Chen L, Dargusch MS, et al. Flexible thermoelectric materials and generators: challenges and innovations. *Adv Mater* 2019;31(29):1807916.
- McGrail BT, Sehirlioglu A, Pentzer E. Polymer composites for thermoelectric applications. *Angew Chem Int Ed Engl* 2015;54(6):1710–23.
- Liu J, Shi Y, Dong J, Nugraha MI, Qiu X, Su M, et al. Overcoming Coulomb interaction improves free-charge generation and thermoelectric properties for n-doped conjugated polymers. *ACS Energy Lett* 2019;4(7):1556–64.
- Wang Y, Zhu C, Pfattner R, Yan H, Jin L, Chen S, et al. A highly stretchable, transparent, and conductive polymer. *Sci Adv* 2017;3(3):e1602076.
- Rivnay J, Wang H, Fenno L, Deisseroth K, Malliaras GG. Next-generation probes, particles, and proteins for neural interfacing. *Sci Adv* 2017;3(6):e1601649.
- Feig VR, Tran H, Lee M, Bao Z. Mechanically tunable conductive interpenetrating network hydrogels that mimic the elastic moduli of biological tissue. *Nat Commun* 2018;9(1):2740. Erratum in: *Nat Commun* 2018;9(1):5030.
- Liu J, Ye G, van der Zee B, Dong J, Qiu X, Liu Y, et al. N-type organic thermoelectrics of donor–acceptor copolymers: improved power factor by molecular tailoring of the density of states. *Adv Mater* 2018;30(44):1804290.
- Liu J, Qiu L, Alessandri R, Qiu X, Portale G, Dong J, et al. Enhancing molecular n-type doping of donor–acceptor copolymers by tailoring side chains. *Adv Mater* 2018;30(7):1704630.
- Sun K, Zhang S, Li P, Xia Y, Zhang X, Du D, et al. Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices. *J Mater Sci Mater Electron* 2015;26(7):4438–62.
- Zhang B, Sun J, Katz HE, Fang F, Opila RL. Promising thermoelectric properties of commercial PEDOT:PSS materials and their  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  powder composites. *ACS Appl Mater Interfaces* 2010;2(11):3170–8.
- Bell LE. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science* 2008;321(5895):1457–61.
- Tritt TM, Subramanian MA. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view. *MRS Bull* 2006;31(3):188–98.
- Bubnova O, Crispin X. Towards polymer-based organic thermoelectric generators. *Energy Environ Sci* 2012;5(11):9345–62.
- Zhu Z, Liu C, Jiang F, Xu J, Liu E. Effective treatment methods on PEDOT:PSS to enhance its thermoelectric performance. *Synth Met* 2017;225:31–40.
- Liu S, Deng H, Zhao Y, Ren S, Fu Q. The optimization of thermoelectric properties in a PEDOT:PSS thin film through post-treatment. *RSC Adv* 2015;5(3):1910–7.
- Kim GH, Shao L, Zhang K, Pipe KP. Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nat Mater* 2013;12(8):719–23.
- Luo J, Biller D, Waechtler T, Otto TW, Toader M, Gordan OD, et al. Enhancement of the thermoelectric properties of PEDOT:PSS thin films by post-treatment. *J Mater Chem A* 2013;1(26):7576–83.
- Lee SH, Park H, Kim S, Son W, Cheong IW, Kim JH. Transparent and flexible organic semiconductor nanofilms with enhanced thermoelectric efficiency. *J Mater Chem A* 2014;2(20):7288–94.
- Fan Z, Li P, Du D, Ouyang J. Significantly enhanced thermoelectric properties of PEDOT:PSS films through sequential post-treatments with common acids and bases. *Adv Energy Mater* 2017;7(8):1602116.
- Lee JH, Jeong YR, Lee G, Jin SW, Lee YH, Hong SY, et al. Highly conductive, stretchable, and transparent PEDOT:PSS electrodes fabricated with triblock copolymer additives and acid treatment. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(33):28027–35.
- Ouyang J. Solution-processed PEDOT:PSS films with conductivities as indium tin oxide through a treatment with mild and weak organic acids. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5(24):13082–8.
- McCarthy JE, Hanley CA, Brennan LJ, Lambertini VG, Gun'Ko YK. Fabrication of highly transparent and conducting PEDOT:PSS films using a formic acid treatment. *J Mater Chem C* 2014;2(4):764–70.
- Mengistie DA, Ibrahim MA, Wang PC, Chu CW. Highly conductive PEDOT:PSS treated with formic acid for ITO-free polymer solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6(4):2292–9.
- Sodium hydroxide solution [Internet]. Shanghai: Sigma-Aldrich LLC; c2021 [cited 2020 Aug 31]. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/109137?lang=en&region=NL>.
- Potassium hydroxide solution, 0.1M, Chem-Lab [Internet]. Porto: Thermo Fisher Scientific; c2021 [cited 2020 Aug 31]. Available from: <https://www.fishersci.pt/shop/products/potassium-hydroxide-0-1n-20/11933193>.
- Saario T, Tähtinen S. In situ measurement of tee effect of LiOH on the stability of zircaloy-2 surface film in PWR water. In: Proceedings of IAEA Technical Committee Meeting on Influence of Water Chemistry on Fuel Cladding Behaviour; 1993 Oct 4–8; Rez, Czech Republic; 1993.
- Saeki A, Koizumi Y, Aida T, Seki S. Comprehensive approach to intrinsic charge carrier mobility in conjugated organic molecules, macromolecules, and supramolecular architectures. *Acc Chem Res* 2012;45(8):1193–202.
- Lu J, Guo R, Dai W, Huang B. Enhanced in-plane thermoelectric figure of merit in p-type SiGe thin films by nanograin boundaries. *Nanoscale* 2015;7(16):7331–9.
- Shi W, Zhao T, Xi J, Wang D, Shuai Z. Unravelling doping effects on PEDOT at the molecular level: from geometry to thermoelectric transport properties. *J Am Chem Soc* 2015;137(40):12929–38.
- Dong J, Portale G. Role of the processing solvent on the electrical conductivity of PEDOT:PSS. *Adv Mater Interfaces* 2020;7(18):2000641.
- Bießmann L, Saxena N, Hohn N, Hossain MA, Veinot JGC, Müller-Buschbaum P. Highly conducting, transparent PEDOT:PSS polymer electrodes from post-treatment with weak and strong acids. *Adv Electron Mater* 2019;5(2):1800654.



- [32] Massonnet N, Carella A, Jaudouin O, Rannou P, Laval G, Celle C, et al. Improvement of the Seebeck coefficient of PEDOT:PSS by chemical reduction combined with a novel method for its transfer using free-standing thin films. *J Mater Chem C* 2014;2(7):1278–83.
- [33] Khan ZU, Bubnova O, Jafari MJ, Brooke R, Liu X, Gabrielsson R, et al. Acido-basic control of the thermoelectric properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)tosylate (PEDOT-Tos) thin films. *J Mater Chem C* 2015;3(40):10616–23.
- [34] Stepien L, Roch A, Schlaier S, Dani I, Kiriy A, Simon F, et al. Investigation of the thermoelectric power factor of KOH-treated PEDOT:PSS dispersions for printing applications. *Energy Harvest Syst* 2016;3(1):101–11.
- [35] Salamat S, Ahsan M, Arif I. Thermoelectric performance of non-degenerate and degenerate semiconductors. In: *Proceedings of 2017 Fifth International Conference on Aerospace Science & Engineering (ICASE)*; 2017 Nov 14–16; Islamabad, Pakistan; 2018. p. 1–5.
- [36] Hu Y, Yang R, Evans DF, Weaver JH. Direct measurements of bipolaron-band development in doped polypyrrole with inverse photoemission. *Phys Rev B* 1991;44(24):13660–5.
- [37] Zozoulenko I, Singh A, Singh SK, Gueskine V, Crispin X, Berggren M. Polarons, bipolarons, and absorption spectroscopy of PEDOT. *ACS Appl Polym Mater* 2019;1(1):83–94.
- [38] Xu ZP, Braterman PS. High affinity of dodecylbenzene sulfonate for layered double hydroxide and resulting morphological changes. *J Mater Chem* 2003;13(2):268–73.
- [39] Lefebvre M, Qi Z, Rana D, Pickup PG. Chemical synthesis, characterization, and electrochemical studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene-4-sulfonate) composites. *Chem Mater* 1999;11(2):262–8.
- [40] Mitraka E, Jafari MJ, Vagin M, Liu X, Fahlman M, Ederth T, et al. Oxygen-induced doping on reduced PEDOT. *J Mater Chem A* 2017;5(9):4404–12.
- [41] Razmjou A, Asadnia M, Hosseini E, Habibnejad Korayem A, Chen V. Design principles of ion selective nanostructured membranes for the extraction of lithium ions. *Nat Commun* 2019;10:5793.
- [42] Saxena N, Keilhofer J, Maurya AK, Fortunato G, Overbeck J, Müller-Buschbaum P. Facile optimization of thermoelectric properties in PEDOT:PSS thin films through acido-base and redox dedoping using readily available salts. *ACS Appl Energy Mater* 2018;1(2):336–42.
- [43] Anion exchange resin [Internet]. Amsterdam: Elsevier; c2021 [cited 2020 Aug 31]. Available from: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/anionexchange-resin>.
- [44] Sengupta AK. Ion exchange technology advances in pollution control. Boca Raton: CRC Press; 1995.
- [45] Guan X, Cheng H, Ouyang J. Significant enhancement in the Seebeck coefficient and power factor of thermoelectric polymers by the Soret effect of polyelectrolytes. *J Mater Chem A* 2018;6(40):19347–52.
- [46] Fan Z, Du D, Guan X, Ouyang J. Polymer films with ultrahigh thermoelectric properties arising from significant Seebeck coefficient enhancement by ion accumulation on surface. *Nano Energy* 2018;51:481–8.
- [47] Ail U, Jafari MJ, Wang H, Ederth T, Berggren M, Crispin X. Thermoelectric properties of polymeric mixed conductors. *Adv Funct Mater* 2016;26(34):6288–96.