

UiO-67 基导电复合材料的制备及其热电性能研究

江润璐¹, 吴鑫¹, 郭昊骋¹, 郑琦¹, 王连军¹, 江莞^{1,2}

(东华大学 1. 材料科学与工程学院, 纤维改性国家重点实验室; 2. 功能材料研究中心, 上海 201620)

摘要: 热电材料能够实现热能与电能之间直接转换, 在绿色制冷、废热回收等领域具有广阔的应用前景。目前, 对热电材料的研究主要集中在无机半导体材料和导电高分子材料上, 虽然取得了很大进展, 但探索其它新型热电材料仍具有重要意义。金属-有机框架(Metal-Organic frameworks, MOFs)是一种由有机配体和金属离子或团簇通过配位键形成的晶态多孔材料, 具有独特的多孔结构以及组分结构可调等优势, 在一定程度上可以满足“电子晶体-声子玻璃”的要求。本研究采用导电客体分子促进电荷传输的策略, 将导电高分子聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)原位聚合到锆基 MOFs 材料 UiO-67 中, 利用 MOFs 的有序孔道对 PEDOT 分子链的限域作用, 提升复合材料的电子传导能力。制备得到的 PEDOT/UiO-67 的电学性能研究表明, 该复合材料室温电导率最高可达 $5.96 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 比 PEDOT 高出 1 个数量级。同时, 该材料具有热电性能响应, 室温功率因子(Power Factor, PF)最高可达 $3.67 \times 10^{-2} \text{ nW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。本工作以 MOF 的有序孔道为反应平台, 通过简单的原位聚合合成方法构建了导电聚合物/MOFs 导电材料, 为进一步开发 MOFs 基热电材料提供了参考。

关键词: 金属-有机框架; 聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT); 电子传输; 热电性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

UiO-67 Based Conductive Composites: Preparation and Thermoelectric Performance

JIANG Runlu¹, WU Xin¹, GUO Haocheng¹, ZHENG Qi¹, WANG Lianjun¹, JIANG Wan^{1,2}

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Institute of Functional Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Thermoelectric materials are functional materials that can realize the direct conversion between heat and electricity, which have great prospects in the field of green refrigeration and waste heat recovery. To date, researches on thermoelectric materials mainly focus on semiconducting inorganic materials and conductive polymers. Although great progress has been made regarding material design and performance improvement, it is still of great significance to explore and expand thermoelectric candidates for potential application. Metal-organic frameworks (MOFs) are porous extended solids formed by coordination bonds between organic ligands and metal ions or metal clusters. They are promising candidates in the field of thermoelectrics due to their unique porous structure as well as tunable composition and structure, which could meet the requirement of "electron crystal-phonon glass". In this work,

收稿日期: 2023-04-18; 收到修改稿日期: 2023-05-23; 网络出版日期: 2023-06-16

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2232020A-02)

Fundamental Research Funds for the Central University (2232020A-02)

作者简介: 江润璐(1998-), 女, 硕士研究生. E-mail: jrl15316882687@163.com

JIANG Runlu (1998-), female, Master candidate. E-mail: jrl15316882687@163.com

通信作者: 王连军, 教授. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn; 郑琦, 副教授. E-mail: qi.zheng@dhu.edu.cn

WANG Lianjun, professor. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn; ZHEN Qi, associate professor. E-mail: qi.zheng@dhu.edu.cn

conductive polymer, poly(3, 4-vinyl dioxothiophene) (PEDOT) was *in-situ* polymerized in Zr-based MOFs UiO-67 through “conductive guest-promoted transport” approach. The confined effects originated from porous structures of MOFs on molecular chains of PEDOT effectively improve electrical conductivity of the composites. As a result, the prepared composites exhibit an electrical conductivity up to $5.96 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at room temperature, which is one order of magnitude higher than the corresponding PEDOT. Correspondingly, their power factor (PF) is up to $3.67 \times 10^{-2} \text{ nW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ at room temperature. In conclusion, this work uses ordered porous structures of MOFs as reaction platform and constructs conductive polymer/MOFs conductive materials by facile *in-situ* polymerization methods, providing a reference for further development of MOFs-based thermoelectric materials.

Key words: metal-organic framework; poly(3,4-ethyldioxothiophene); electrical conductivity; thermoelectric property

随着化石燃料的大量消耗, 能源危机和环境污染问题日益严重, 在寻求新型可再生能源和废热利用需求的驱动下, 热电材料作为一种通过固体内部载流子运动实现热能与电能直接转换的功能材料, 在绿色制冷及废热回收领域具有巨大的应用潜力^[1-2]。通常用无量纲性能优值 $ZT^{[1,3]}$ ($ZT=(S^2 \cdot \sigma \cdot T)/\kappa$) 来评价热电材料的转换效率, 其中 S 、 σ 、 κ 、 T 分别为材料的塞贝克系数、电导率、热导率和绝对温度。获得高 ZT 需要同时具备高塞贝克系数、高导电性和低导热性。三个参数相互影响并相互制约, 三者的协同调控有助于提高热电性能。 ZT 值越大, 转换效率越高, 热电性能越优异。

迄今为止, 热电材料的研究大多集中于导电聚合物^[4-5]和无机半导体材料^[6-7], 虽然取得了显著进展, 但探索具有优异热电性能的新型材料仍具有重要意义。金属-有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一种由金属离子或团簇和有机配体通过配位键形成的晶态多孔材料^[8], 具有比表面积高、结构组分可调等优势, 在催化^[9]、气体存储^[10]、分离^[11]等领域应用广泛。MOFs 的多孔结构会强烈散射声子^[12], 使其具有本征低热导率。此外, 由于电子和声子的波长不同, 连续的非孔区域仍可提供有效的电荷传输路径^[13-14], 在一定程度上满足“电子晶体-声子玻璃”, 即理想热电材料的要求^[14], 因而近年来 MOF 基热电材料引起了广泛关注。然而, MOFs 固有的低电导率限制了其在热电材料的发展。目前主要通过两种策略提高 MOFs 的电导率, 第一种策略是开发本征导电的 MOFs 基热电材料, 即通过合理选择金属离子和配体种类促进相邻的共轭基团或金属-配体之间电荷转移, 或形成框架拓扑结构设计合成 2D 导电 MOF 基热电材料^[15]。例如, Dincă 课题组^[16]报道了高导电的 2D MOF $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ (HITP=2,3,6,7,10,11-六氨基三苯), 电导率可达 $50 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 尽管其塞贝克系数较低, 仅为 $11.9 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 但

$\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 本征周期性的微孔结构可以有效散射声子, 降低热导率($\kappa=0.21 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 提高热电性能, MOF 基热电材料在室温下获得了较高的 $ZT(1.19 \times 10^{-3})$ 。朱道本课题组^[17]制备了二维拓扑结扑结构的 Ni-PTC(PTC=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-过硫醇化六苯并苯), 其电导率和塞贝克系数分别为 $9 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $47 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 具有良好的热电性能。第二种策略是将导电客体分子, 如导电聚合物、氧化还原活性分子等与 MOFs 复合, 构建客体分子/MOF 基复合体系, 从而提升 MOFs 的电导率。Talin 课题组^[18]将四氰基对醌二甲烷(TCNQ)引入 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 中, 随着 TCNQ 含量增大, 复合薄膜的电导率从 $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升至 $0.07 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 塞贝克系数可达 $375 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 同时该薄膜还具有 $0.27 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的低热导率。Le Ouay 等^[13]将导电聚合物 PEDOT 引入 Cr-MIL-101 的孔道中, 通过调控 PEDOT 含量, 使 PEDOT@Cr-MIL-101 的电导率最高可达 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。相比于利用拓展共轭策略构建本征导电的 MOFs, 第二种策略合成工艺更简便, 同时可通过调控导电客体分子种类、MOF 孔结构调节复合体系的电导率。例如, 已有研究发现 MOF 的孔道类型也可直接影响复合材料的电导率, 相比于三维孔道结构的 MOFs, 当 PEDOT 与一维通道的 La(BTC)复合时, 电导率显著下降, 仅为 $2.3 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[13], 这是由于三维骨架结构可容纳更丰富的导电高分子, 链间的相互作用有利于提升电子传输。导电 MOF 材料目前还处于起步阶段, 相关热电性能的研究仍有限, 但其电荷传输途径可调谐、导热率低和空隙率高等优势使 MOFs 成为潜在的新型热电材料^[16,18-19]。

本工作选取聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)为导电客体, Zr 基 MOFs 材料 UiO-67 为主体多孔框架, 采用原位聚合的方式制备 PEDOT/UiO-67 复合材料。通过调节 PEDOT 含量优化电导率, 并研究其复合物的热电性能, 为设计及开发 MOFs 基热电材料

提供参考。

1 实验方法

1.1 实验试剂

3,4-乙炔二氧噻吩(EDOT)为分析纯, 购于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 八水合氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)、4,4'-联苯二甲酸、碘单质、*N,N*-二甲基甲酰胺、丙酮、乙醚和甲酸均为分析纯, 购于国药集团上海化学试剂有限公司。

1.2 实验仪器

采用场发射扫描电子显微镜(TESCAN MAIA 3, 捷克共和国)表征样品的微观形貌; 采用具有 $Cu K\alpha$ 辐射源(40 kV 200 mA)的 DX 2700B 型 X 射线衍射仪(XRD)表征样品结晶特性及物相; 采用 UV3600 型紫外-可见-近红外光谱仪并以 $BaSO_4$ 作为内标物, 测试样品在 300~1500 nm 波长范围内的吸收强度; 采用激发波长 532 nm 的 Renishaw inVia Reflex 型共焦拉曼光谱仪记录样品在 500~2000 cm^{-1} 波长范围内的拉曼光谱; 采用 Quadrachrome 型吸附仪测试样品的 N_2 吸附脱附曲线, 并通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型分析其比表面积; 采用 Sinkuriko ZEM-3 型热电性能综合测试系统表征样品压片在不同温度下的电导率和塞贝克系数。

1.3 UiO-67 的制备

称取 0.6 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶解在 50 mL DMF 和 2.0 mL 甲酸的混合溶液中, 在其中加入 0.5 g 4,4'-联苯二甲酸, 超声至完全溶解, 随后将溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜, 在 120 $^{\circ}C$ 反应 24 h, 待反应结束自然冷却至室温。离心收集沉淀, 依次用 DMF 和丙酮洗涤, 并在 120 $^{\circ}C$ 真空干燥 10~15 h, 制得 UiO-67 粉末^[20]。

1.4 PEDOT/UiO-67 的制备

在 Jadhav 等^[21]工作的基础上优化 UiO-67/PEDOT 的合成步骤。分别量取 63、94.5、126 μL EDOT 溶解在 10 mL 乙醚中, 并将 300 mg UiO-67 粉末加入到 EDOT 的乙醚溶液中, 搅拌 45~60 min 至混合均匀并室温静置 48 h, 在减压条件下抽空处理该悬浮液以除去多余的 EDOT 单体, 随后将 PEDOT/UiO-67 置于 90 $^{\circ}C$ 密闭环境的碘蒸气中反应 48 h。待反应结束自然冷却至室温, 离心收集沉淀, 用正己烷、丙酮、去离子水和正己烷依次洗涤, 并在 120 $^{\circ}C$ 真空干燥 12~15 h, 制得 PEDOT/UiO-67 粉末。取出 150 mg 样品放入 $\phi 10$ mm 的模具中, 利用普通液压机压制

成 10 mm \times 10 mm 的方形压片用于热电性能测试。根据 EDOT 的含量, 将制备得到的复合物分别命名为 PEDOT/UiO-67(63 μL), PEDOT/UiO-67(94.5 μL), PEDOT/UiO-67(126 μL)。

2 结果与讨论

2.1 PEDOT/UiO-67 复合材料的物相和形貌分析

通过粉末 X 射线衍射(PXRD)表征样品组成和结晶度, 如图 1(a)所示, UiO-67 的特征衍射峰与模拟的标准衍射峰一一对应, 证明合成的 UiO-67 结晶性良好。在原位聚合 PEDOT 后, PEDOT/UiO-67 特征衍射峰与 UiO-67 一致(图 1(b)), 说明在复合 PEDOT 之后 UiO-67 的结构仍旧保持完整, 并且随着 PEDOT 含量增大, MOF 结构继续保持稳定。

通过固体紫外-可见光谱表征 PEDOT 在 UiO-67 中的复合情况。如图 2 所示, UiO-67 中 Zr-O 的吸收范围主要在紫外光区域, 在可见光区域几乎没有吸收。随着聚合反应进行, PEDOT/UiO-67 在 400 nm 以上的可见光区域出现明显吸收, 其中 400~600 nm

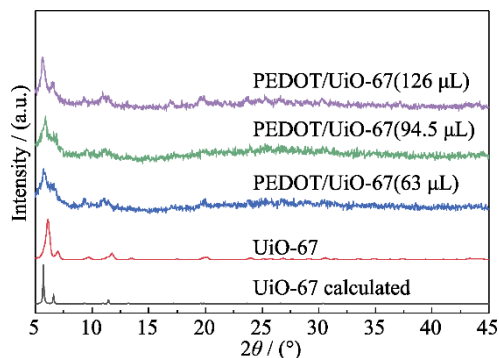


图 1 UiO-67 和 PEDOT/UiO-67 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of UiO-67 and PEDOT/UiO-67

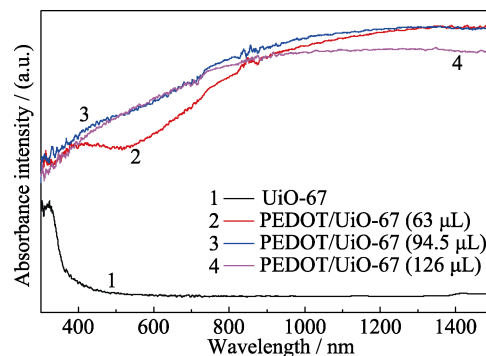


图 2 UiO-67 和 PEDOT/UiO-67 的紫外-可见光谱图
Fig. 2 UV-Vis spectra of UiO-67 and PEDOT/UiO-67
Colorful figures are available on website

处的吸收对应 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 600 nm 以上出现的极化子、双极化子对应的吸收峰, 符合导电聚合物的典型特征^[22], 证明 UiO-67 中成功聚合了 PEDOT。

拉曼光谱可进一步证明 PEDOT 在 UiO-67 中成功聚合。图 3(a) 为 PEDOT 的拉曼光谱, 其中在 1436 和 1501 cm^{-1} 处的最强峰分别对应聚合物 C=C 对称和非对称伸缩振动峰, 在 990、1264 和 1363 cm^{-1} 处存在一些强度较弱的峰, 分别对应于环氧乙烷的变形振动峰、 $\text{C}_\alpha-\text{C}_\alpha$ 环间伸缩振动峰和 $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$ 伸缩振动峰^[23-24]。如图 3(b) 所示, UiO-67 在 1616 和 1287 cm^{-1} 处出现由有机配体联苯二甲酸的特征峰^[25]。引入 PEDOT 后, PEDOT/UiO-67 在 1501 和 1436 cm^{-1} 附近也出现强烈的散射信号, 证明 PEDOT 与 UiO-67 成功复合。

图 4 为 PEDOT/UiO-67 的场发射扫描电子显微镜(FESEM)照片, 图中显示, UiO-67 纳米颗粒呈不规则球状, $\phi(400\sim 500)$ nm, PEDOT/UiO-67 纳米颗粒

形貌相似, $\sim\phi 500$ nm, 说明 PEDOT 含量对复合材料形貌和尺寸影响不大。

通过能量色散 X 射线光谱(EDS)表征元素分布(图 5)。其中, S 和 Zr 分别为来自 PEDOT 和 UiO-67 的特征元素。PEDOT/UiO-67(126 μL) 的 EDS 元素分布图可以看出, 复合材料表面 C、Zr、S 和 O 元素皆均匀分布, 没有出现任何元素组成偏析, 说明 PEDOT 与 UiO-67 复合均匀。

通过测试样品的 N_2 等温吸脱附曲线分析其 Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积。如图 6(a) 所示, UiO-67 的比表面积为 $1500.3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 对应于 I 型等温线, 较大的比表面积为负载 PEDOT 聚合物链提供了良好的多孔平台。引入 EDOT 单体并在 MOF 中原位聚合后, 随着聚合 PEDOT 含量增大, 材料的比表面积急剧下降。其中, PEDOT/UiO-67(63 μL)、PEDOT/UiO-67(94.5 μL) 和 PEDOT/UiO-67(126 μL) 的比表面积分别降至 145.7、95.3 和 $31.4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (图 6(b))。

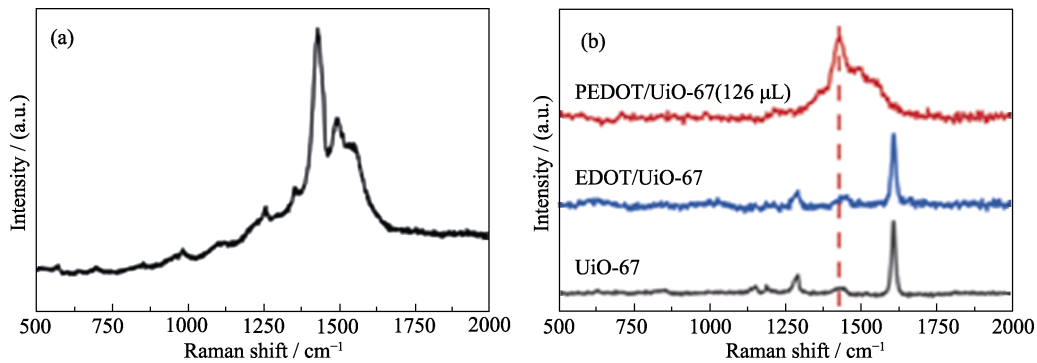


图 3 (a)PEDOT、(b)UiO-67、EDOT/UiO-67 和 PEDOT/UiO-67(126 μL) 的拉曼光谱图
Fig. 3 Raman spectra of (a) PEDOT, and (b) UiO-67, EDOT/UiO-67 and PEDOT/UiO-67(126 μL)

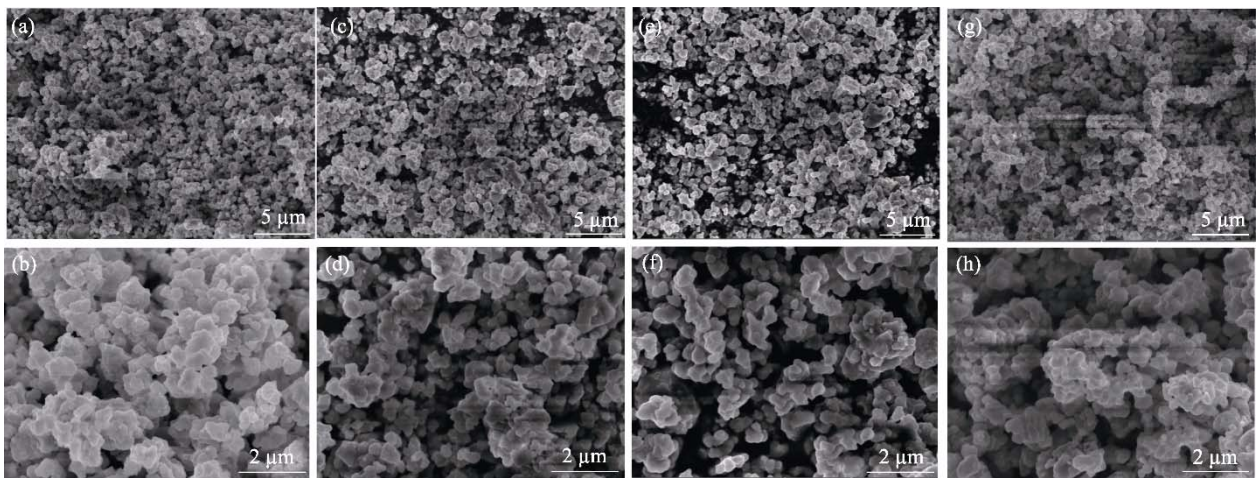


图 4 (a, b)PEDOT/UiO-67(63 μL), (c, d)PEDOT/UiO-67(94.5 μL), (e, f)PEDOT/UiO-67(126 μL)和(g, h)UiO-67 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of (a, b) PEDOT/UiO-67(63 μL), (c, d) PEDOT/UiO-67(94.5 μL), (e, f) PEDOT/UiO-67(126 μL) and (g, h) UiO-67

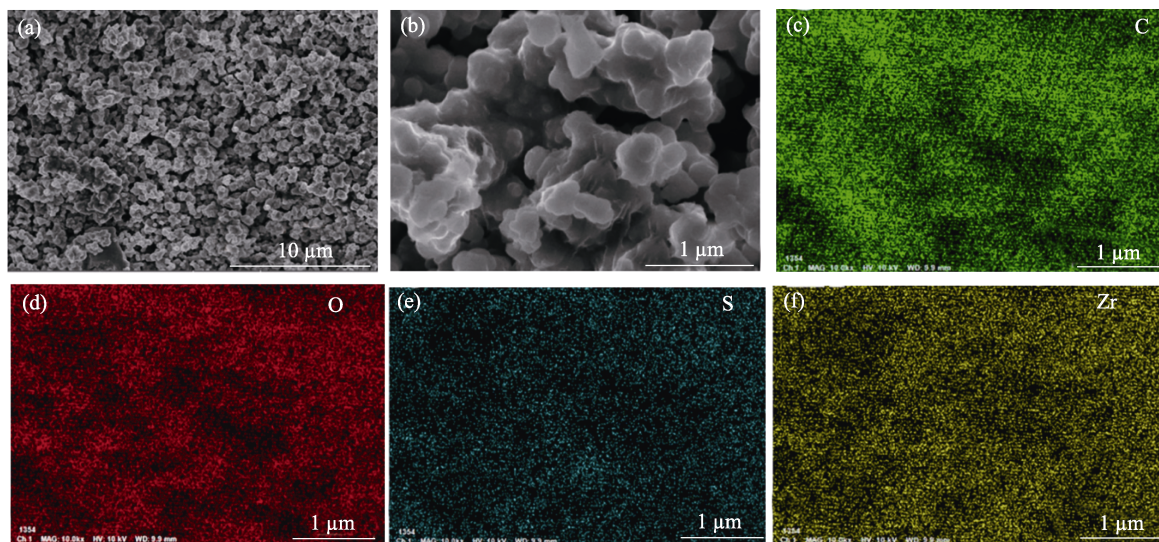


图 5 PEDOT/UiO-67(126 μL)的(a, b)SEM 照片和(c~f)C, O, S, Zr EDS 元素分布映射图
Fig. 5 (a, b) SEM images, and (c-f) C, O, S, Zr EDS elemental mappings of PEDOT/UiO-67(126 μL)

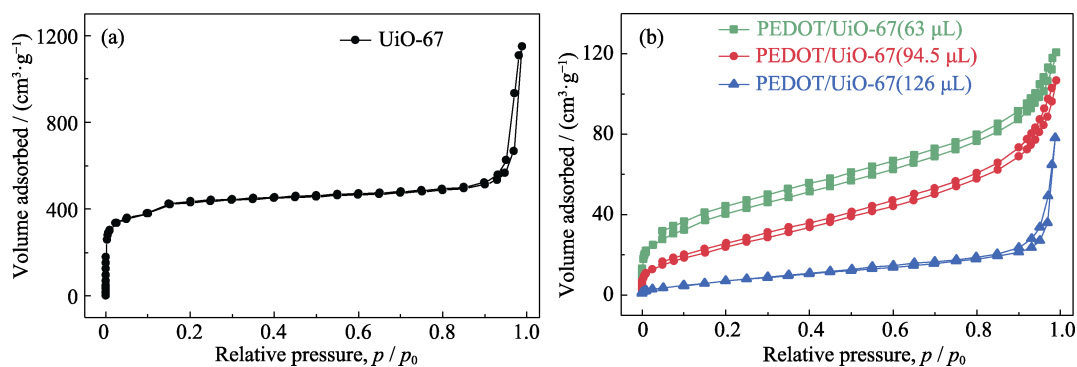


图 6 (a)UiO-67 和(b)PEDOT/UiO-67 的 N_2 吸附脱附曲线
Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of (a) UiO-67 and (b) PEDOT/UiO-67

2.2 PEDOT/UiO-67 复合材料的热电性能研究

图 7 为室温下 PEDOT/UiO-67 的塞贝克系数、电导率和功率因子随 PEDOT 含量的变化关系。当 PEDOT 含量为 63、94.5 和 126 μL 时, PEDOT/UiO-67 的室温电导率分别为 2.86×10^{-4} 、 3.03×10^{-3} 和

$5.96 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 可见引入 PEDOT 可提升 MOF 的电导率, 并且改变导电聚合物含量可调控复合体系的电导率。此外, 相比于纯 PEDOT 的电导率(仅为 $2.70 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), PEDOT/UiO-67 的电子传输性能提高了一个数量级, 这可能与 MOF 的有序多孔结

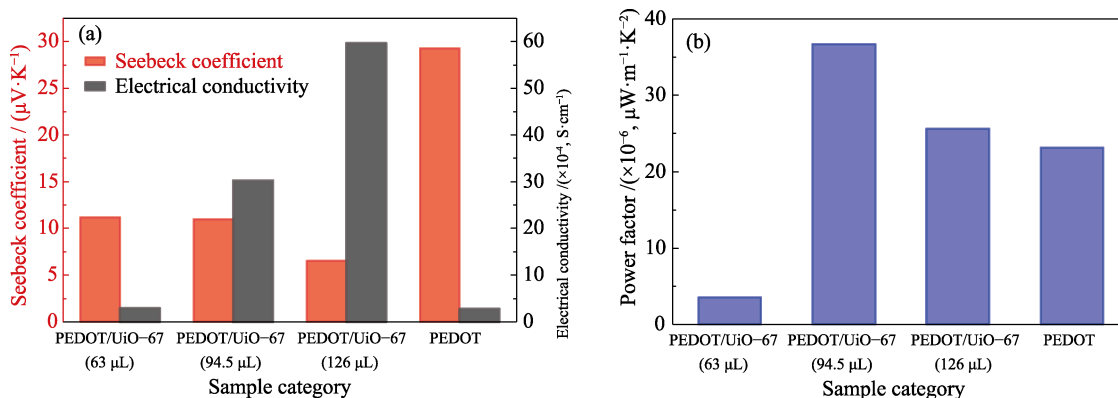


图 7 PEDOT/UiO-67 和 PEDOT 的热电性能

Fig. 7 Thermoelectric properties of PEDOT and PEDOT/UiO-67 with various PEDOT contents (a) Electrical conductivity and Seebeck coefficient; (b) Power factor. Colorful figures are available on website

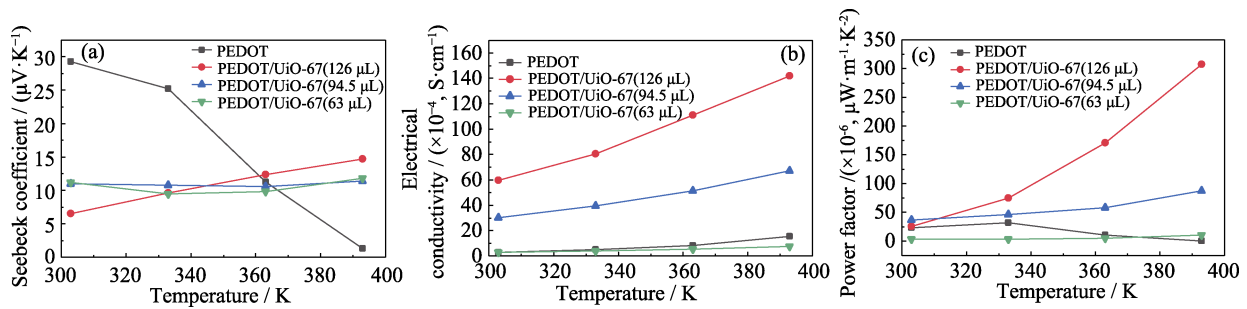


图 8 PEDOT/UiO-67 和 PEDOT 在不同温度下的热电性能

Fig. 8 Temperature-dependent thermoelectric properties of PEDOT and PEDOT/UiO-67

(a) Seebeck coefficient; (b) Electrical conductivity; (c) Power factor

构对 PEDOT 链的限域作用有关, 孔道有效提高了聚合物链的有序性, 促进形成连续的载流子运输通路, 有助于复合材料的电荷传输。表 1 总结了目前所报道的“导电聚合物@MOF”的室温电导率。其中, 本工作制备得到的 PEDOT/UiO-67 的电导率总体处于较高水平。

表 1 文献报道的 MOFs-导电聚合物基复合材料室温电导率

Table 1 Electrical conductivities of reported MOFs-conductive polymer pellets with PEDOT/UiO-67

MOF composite	Conductivity/($S \cdot cm^{-1}$)	Method	Ref.
MIL-101-PEDOT	1.1×10^{-3}	EIS ^a	[13]
La(BTC)-PEDOT	2.3×10^{-8}	EIS ^a	[13]
UiO-66-PEDOT	$\sim 1 \times 10^{-3}$	4-Probe	[21]
MIL-101-PANI	10^{-6}	-	[26]
NU-1000-polythiophene	1.3×10^{-7}	EIS	[27]
UiO-66-PPy	$\sim 2 \times 10^{-2}$	4-Probe	[21]
Cd ₂ (NDC)(PCA) ₂ -PPy	0.2	Hall bar	[28]
Cd ₂ (NDC)(PCA) ₂ -PPy	1×10^{-3}	4-Probe	[28]
PEDOT/UiO-67	3.0×10^{-3}	4-Probe	This work

^aEIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy

如图 7(a)所示, PEDOT/UiO-67 的塞贝克系数随着 PEDOT 含量增大略有下降。PEDOT/UiO-67(63 μL) 和 PEDOT/UiO-67(94.5 μL) 的塞贝克系数均为 $10 \mu V \cdot K^{-1}$ 左右; 当 EDOT 含量为 126 μL 时, 其塞贝克系数仅为 $6.6 \mu V \cdot K^{-1}$ 。相比之下, 纯 PEDOT 的塞贝克系数较高, 在室温下可达 $29.3 \mu V \cdot K^{-1}$ 。因此, 当 EDOT 含量为 94.5 μL 时, PEDOT/UiO-67 的热电性能最佳, 室温功率因子(PF)最高可达 $3.67 \times 10^{-2} nW \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$, 是 PEDOT 的 1.5 倍(图 7(b))。

图 8 为 PEDOT/UiO-67 的塞贝克系数、电导率和功率因子在 303~393 K 范围内随温度变化的关系曲线, 可以看出, 不同 EDOT 含量的 PEDOT/UiO-67 和纯 PEDOT 的电导率均随着温度

升高而增加, 符合其半导体特性。如图 8(c)所示, 当 EDOT 含量为 126 μL 时, PEDOT/UiO-67 的室温电导率为 $5.96 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$, 若温度进一步升高至 393 K, 其电导率可提升至 $1.42 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$, 而 PEDOT/UiO-67 的塞贝克系数与温度的变化关系不大, 均处于相近的水平。因此, 其功率因子也与温度呈现正相关的关系。

3 结论

本工作采用导电客体分子促进电荷传输策略将 PEDOT 原位聚合到锆基金属-有机框架 UiO-67 中, 制备得到 PEDOT/UiO-67 复合材料, 并研究了 PEDOT 含量和温度对其电导率和热电性能的影响。PEDOT/UiO-67 的电导率随着温度升高和 PEDOT 含量增大而增大, 在 120 °C 下, EDOT 为 126 μL 时, PEDOT/UiO-67 的电导率最高可达 $1.42 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$, 比 PEDOT 高一个数量级, 且优于多数已报道的 MOF 基复合材料, 这主要是由于有序的 MOFs 孔道有效提高了聚合物链的有序性, 促进形成连续的载流子运输通路, 从而有助于复合材料的电荷传输。PEDOT/UiO-67 的塞贝克系数在不同温度和 PEDOT 含量条件下无明显变化。当 EDOT 含量为 94.5 μL 时热电性能最佳, 室温功率因子最高为 $3.67 \times 10^{-2} nW \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$, 是 PEDOT 的 1.5 倍。综上, 本研究通过简单的原位聚合合成方法构建了导电聚合物/MOF 复合材料, 基于孔道限域效应, 该复合材料表现出较好的电导率并展现出热电性能响应, 为进一步开发 MOFs 基热电材料提供了参考。

参考文献:

- [1] TRITT T M, SUBRAMANIAN M A. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view. *MRS Bulletin*, 2006, **31**(3): 188.
- [2] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, **7**(2): 105.
- [3] SINGH S, LEE S, KANG H, et al. Thermoelectric power waves

- from stored chemical energy. *Energy Storage Materials*, 2016, **3**: 55.
- [4] TU S, TIAN T, OECHSLE A L, *et al.* Improvement of the thermoelectric properties of PEDOT:PSS films via DMSO addition and DMSO/salt post-treatment resolved from a fundamental view. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **429**: 132295.
- [5] LIU X, SHI X L, ZHANG L, *et al.* One-step post-treatment boosts thermoelectric properties of PEDOT:PSS flexible thin films. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, **132**: 81.
- [6] LI F, WANG H, HUANG R, *et al.* Recent advances in SnSe nanostructures beyond thermoelectricity. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(26)**: 2200516.
- [7] ZHOU C, LEE Y K, YU Y, *et al.* Polycrystalline SnSe with a thermoelectric figure of merit greater than the single crystal. *Nature Materials*, 2021, **20(10)**: 1378.
- [8] LI W H, DENG W H, WANG G E, *et al.* Conductive MOFs. *EnergyChem*, 2020, **2(2)**: 100029.
- [9] GOETJEN T A, LIU J, WU Y, *et al.* Metal-organic framework (MOF) materials as polymerization catalysts: a review and recent advances. *Chemical Communications*, 2020, **56(72)**: 10409.
- [10] JARAMILLO D E, JIANG H, EVANS H A, *et al.* Ambient-temperature hydrogen storage via vanadium(II)-dihydrogen complexation in a metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143(16)**: 6248.
- [11] LI P, SHEN Y, WANG D, *et al.* Selective adsorption-based separation of flue gas and natural gas in zirconium metal-organic frameworks nanocrystals. *Molecules*, 2019, **24(9)**: 1822.
- [12] LEE H, VASHAEE D, WANG D Z, *et al.* Effects of nanoscale porosity on thermoelectric properties of SiGe. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107(9)**: 094308.
- [13] LE OUAY B, BOUDOT M, KITAO T, *et al.* Nanostructuring of PEDOT in porous coordination polymers for tunable porosity and conductivity. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(32)**: 10088.
- [14] MINNICH A J, DRESSELHAUS M S, REN Z F, *et al.* Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy & Environmental Science*, 2009, **2(5)**: 466.
- [15] XIE L S, SKORUPSKII G, DINCĂ M. Electrically conductive metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, 2020, **120(16)**: 8536.
- [16] SUN L, LIAO B, SHEBERLA D, *et al.* A microporous and naturally nanostructured thermoelectric metal-organic framework with ultralow thermal conductivity. *Joule*, 2017, **1(1)**: 168.
- [17] CHEN Z, CUI Y, JIN Y, *et al.* Nanorods of a novel highly conductive 2D metal-organic framework based on perthiolated coronene for thermoelectric conversion. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8(24)**: 8199.
- [18] ERICKSON K J, LEONARD F, STAVILA V, *et al.* Thin film thermoelectric metal-organic framework with high Seebeck coefficient and low thermal conductivity. *Advanced Materials*, 2015, **27(22)**: 3453.
- [19] DE LOURDES GONZALEZ-JUAREZ M, FLORE E, MARTIN-GONZALE M, *et al.* Electrochemical deposition and thermoelectric characterisation of a semiconducting 2-D metal-organic framework thin film. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(26)**: 13197.
- [20] GUTOV O V, HEVIA M G, ESCUDERO-ADAN E C, *et al.* Metal-organic framework (MOF) defects under control: insights into the missing linker sites and their implication in the reactivity of zirconium-based frameworks. *Inorganic Chemistry*, 2015, **54(17)**: 8396.
- [21] JADHAV A, GUPTA K, NINAWA P, *et al.* Imparting multifunctionality by utilizing biporosity in a zirconium-based metal-organic framework. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(6)**: 2215.
- [22] PATIL A O, HEEGER A J, WUDL F. Optical properties of conducting polymers. *Chemical Reviews*, 1988, **88(1)**: 183.
- [23] HU Z, DING Y, HU X, *et al.* Recent progress in 2D group IV-IV monochalcogenides: synthesis, properties and applications. *Nanotechnology*, 2019, **30(25)**: 252001.
- [24] LINDFORS T, BOEVA Z A, LATONEN R M. Electrochemical synthesis of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) in aqueous dispersion of high porosity reduced graphene oxide. *RSC advances*, 2014, **4(48)**: 25279.
- [25] BUTOVA V, BUDNYK A P, CHARYKOV K M, *et al.* Partial and complete substitution of the 1,4-benzenedicarboxylate linker in UiO-66 with 1,4-naphthalenedicarboxylate: synthesis, characterization, and H₂-adsorption properties. *Inorganic Chemistry*, 2019, **58(2)**: 1607.
- [26] ALIEV S B, SAMSONENKO D G, MAKSIMOVSKIY E A, *et al.* Polyaniline-intercalated MIL-101: selective CO₂ sorption and supercapacitor properties. *New Journal of Chemistry*, 2016, **40(6)**: 5306.
- [27] WANG T C, HOD I, AUDU C O, *et al.* Rendering high surface area, mesoporous metal-organic frameworks electronically conductive. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(14)**: 12584.
- [28] DHARE B, NAGARKAR S, KUMAR J, *et al.* Increase in electrical conductivity of MOF to billion-fold upon filling the nanochannels with conducting polymer. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7(15)**: 2945.