

聚对苯撑纳米复合提升 ZnO 基热电材料性能

吴子华, 谢华清, 王元元, 毛建辉, 邢姣娇, 李奕怀

(上海第二工业大学 工学部环境与材料工程学院, 上海 201209)

摘 要: 以溶胶-凝胶法合成了 $\text{PPP@Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 纳米复合热电材料($x=0, 0.025$), 再以放电等离子烧结制备成块体, 并对其热电性能进行了研究。由透射电镜照片发现, PPP 纳米颗粒尺寸在 200 nm 以下。热电性能分析表明, 随着 PPP 添加量的增加, 赛贝克系数先增大后减小。电导率随 PPP 含量增加而大幅度提高。与 ZnO 块体材料相比, 溶胶-凝胶法合成的 $\text{PPP@Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 纳米复合热电材料的热导率大幅度降低, 在 640 K 时, 9wt% PPP 的纳米复合热电材料热导率降低至 5.4 W/(m·K)。电导率的增加和热导率的降低, 导致热电性能大幅度提高, 9wt% $\text{PPP@Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 纳米复合热电材料在 870 K 时具有最大 ZT 值(0.16), 是 $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 材料的 8 倍。

关 键 词: ZnO; 热电性能; 溶胶-凝胶; 分子结

中图分类号: TB34 文献标识码: A

PPP Addition to Improve Thermoelectric Properties of ZnO-based Thermoelectric Composites

WU Zi-Hua, XIE Hua-Qing, WANG Yuan-Yuan, MAO Jian-Hui, XING Jiao-Jiao, LI Yi-Huai

(School of Environment and Materials Engineering, College of Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai, 201209, China)

Abstract: $\text{PPP@Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0, 0.025$) nanocomposites were prepared by Sol-Gel method, then bulk samples were prepared by spark plasma sintering. And thermoelectric properties of the samples were studied. Transmission electron microscopy (TEM) observations indicate that PPP nanoparticles are smaller than 200 nm. With the increase of PPP content, Seebeck coefficient gradually increases at first and then decreases, while electric conductivity increases quickly. Compared with ZnO bulk samples, the thermal conductivity of $\text{PPP@Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanocomposite is decreased. The thermal conductivity of 9wt% $\text{PPP@Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ is decreased to 5.4 W/(m·K) at 640 K. The increase of electrical conductivity and the decrease of thermal conductivity resulted in a great increase in the value of thermoelectric properties. 9wt% $\text{PPP@Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ has a maximal ZT value of 0.16 at 870 K, which is 8 times of that of $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ bulk material.

Key words: ZnO; thermoelectric property; Sol-Gel; molecular junction

热电材料是一种利用半导体的塞贝克效应(Seebeck)和帕尔贴效应(Peltier)将热能直接转换为电能的功能材料^[1-2], 主要应用于热电发电和热电制冷。热电发电和制冷器件具有结构紧凑、没有移

动部件、无工作噪声和使用寿命长等特点, 作为特殊电源以及高精度温控器件在空间技术、军事装备、IT 技术等高新技术领域获得了广泛应用^[3]。

目前研究较多的热电材料可以分为三大类: 金

收稿日期: 2016-03-03; 收到修改稿日期: 2016-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(51590902, 51476095); 上海市青年东方学者岗位支持计划(QD2015052)

National Science Foundation of China(51590902, 51476095), Program for Professor of Special Appointment (Young Eastern Scholar, QD2015052) at Shanghai Institutions of Higher Learning

作者简介: 吴子华(1978-), 男, 副教授. E-mail: wuzihua@sspu.edu.cn

通讯作者: 谢华清, 教授. E-mail: hqxie@sspu.edu.cn

属固溶体、合金半导体和氧化物陶瓷^[4-5]。其中受关注最多的是以 CoSb_3 、 Bi_2Te_3 等为代表的合金材料^[6]。这类合金热电材料的转换效率较高, 适合在室温和低温条件下使用。但是它们在高温段经常出现性能不稳定和易氧化的现象, 而且原材料成本高, 并常含有对人体有害的重金属, 故存在一定应用局限性。氧化物材料具有高温性能稳定, 可以在氧化气氛的高温环境下长期工作, 它们大多数无毒、无污染而且制备过程简单、种类广泛, 整个制备过程在空气下进行, 无需抽真空等特点^[7]。其中, ZnO 具有较好的热稳定性和较高的载流子迁移率, 热电功率因子与已知的 Si-Ge 基高温热电材料相当, 是一种具有潜力的氧化物热电材料^[8-9]。Ohtaki 等^[10]1996 年首次报道的 Al 掺杂的 ZnO 具有较高的功率因子, 1000℃ 时其 ZT 值达到 0.3, 成为 n 型氧化物半导体中 ZT 值最高的材料。Zhang 等^[11]采用 Al/Ni 共掺杂的方式优化了 ZnO 的热电性能。虽然众多研究机构对 ZnO 进行了大量研究, 但其热电性能始终没能获得实质性提高。这是由于 ZnO 体系存在氧化物热电材料普遍存在的热导率较大的缺点, 使 ZT 值难以提升。Ong 等^[12]在实验基础上, 通过第一性原理计算得出, 如果有效降低声子热导率, 有望使 ZnO 的 ZT 值达到 1 以上。Liang 等^[13]研究了 Fe 掺杂 ZnO 的热电性能, 发现掺杂有利于降低热导率和提高热电性能。Jood 等^[14]通过在 ZnO 基体中添加过量的 Al 形成纳米复合材料, 使其热导率大幅度降低。根据室温实验结果推测该复合材料在 1000 K 时的热导率可降低到 2 W/(m·K), 使 ZT 值达到 0.44。

最近, 理论研究结果表明, 有机-无机纳米复合有利于提高材料体系的热电性能。有机导电聚合物具有较高的电导率和较低的热导率, 将其作为弥散纳米杂质添加到 ZnO 体系中, 纳米有机材料的离散轨道能级导电与无机半导体的连续能带导电存在本质上的差异, 使得纳米结界面具有等同于态密度扭曲甚至是理想化的单能级导电的输运特征, 有利于实现高赛贝克系数^[15-18]。聚对苯撑作为一种导电高聚物材料, 具有非常高的电导率和低的热导率, 其电导率高达 10000 S/m, 而热导率比传统的无机热电材料低 1~2 个数量级, 仅为 0.1 W/(m·K) 左右。另外, 聚对苯撑的另一个优点是耐高温, 它与 ZnO 复合, 可以使 ZnO 的高温热电性能得以体现。本工作采用溶胶-凝胶法合成了聚对苯撑(PPP)纳米复合 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 基($\text{PPP}@\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, $x=0, 0.025$)热电材料, 纳米复合 PPP 在提高电导率同时提高了 Seebeck 系数, 从而使功率因子($PF=S^2\sigma$)得到有效提高; 同时,

PPP 与 ZnO 之间较大的晶格振动差异, 使得热导率大大降低。

1 实验方法

按摩尔比, 苯: AlCl_3 : $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ =8: 2: 1 分别称取苯、 AlCl_3 和 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 制备聚对苯撑。油浴在 40℃ 保温, 将原料依次加入三颈瓶中, 在搅拌情况下反应 2 h, 然后冷却至室温。反应完成后, 向三颈瓶中缓慢加入大量去离子水, 反复过滤多次。过滤后得到的产物在 90℃ 下干燥 200 min 后, 取出备用。最后对聚对苯撑进行改性, 即将聚对苯撑放入 85% 浓度的硫酸中, 在 30℃ 下搅拌 8 min 后过滤洗涤然后干燥, 所得样品在高速球磨机上球磨 3 h, 转速为 210 r/min, 得到改性的聚对苯撑颗粒。

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{PPP}@\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 纳米复合热电材料。称取适量的醋酸锌和醋酸钴溶入一缩二乙二醇($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$), 并加入一定比例的去离子水, 在 165℃ 下搅拌 30 min, 待出现白色沉淀后静置 2 h 制得 ZnO 溶胶。随后称取一定量改性的聚对苯撑颗粒加入 ZnO 溶胶并搅拌, 然后超声分散 30 min, 升温至 170℃ 反应 1 h 后抽滤, 并用无水乙醇和去离子水洗涤多次, 最后在 100℃ 下干燥, 得到 $\text{PPP}@\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 纳米复合粉体材料, 分别为 ZnO 、5wt% $\text{PPP}@\text{ZnO}$ 、9wt% $\text{PPP}@\text{ZnO}$ 、 $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 、5wt% $\text{PPP}@\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 和 9wt% $\text{PPP}@\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 。粉体材料再经放电等离子烧结制得块体热电材料, 烧结条件为: 温度 850 K, 保温时间 15 min, 压力 40 MPa。

实验采用 D/MAX-2550V 型 X 射线衍射仪测试样品的物相组成, $\text{CuK}\alpha$, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA。采用荷兰 Philips 公司生产的 TEM(型号: FEI Techai G20)表征样品微观结构。采用美国安特公司生产的 FL4100 激光热导仪测试样品热导率, 测试得到样品的热扩散系数 λ , 热导率 k 由公式 $k=d\lambda C_p$ 计算, 其中 C_p 为样品的比热, d 为样品的密度。采用日本 ULVAC-RIKO 公司生产 ZEM-3 热电分析设备测试样品的电导率和赛贝克系数。

2 结果与讨论

$\text{PPP}@\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 材料的 XRD 图谱如图 1 所示, 从图中可以看出, 合成的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0, 0.025$)材料具有纤锌矿结构(JCPDS #89-7102); $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 材料的特征衍射峰与标准卡片相对应, 不存在明显

的杂峰, 表明样品的单相性较好。PPP@ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 纳米复合热电材料的 XRD 图谱与 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 的 XRD 图谱没有差异, 没有发现与聚对苯撑有关的衍射峰, 这可能是由于聚对苯撑的量较少, 或者聚合物呈无定形态且经过高温烧结时没有发生明显的碳化。

图 2 为溶胶-凝胶合成的 PPP@ $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 纳米复合热电材料的透射电镜照片, 从图中可以看出, 未复合 PPP 时, $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 材料呈无规则的块体, 尺寸在微米级别; 而在 PPP@ $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 纳米复合热电材料中, 基体 $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 材料内分布着许多白色的圆形纳米颗粒, 尺寸在 200 nm 以下, PPP 在基体中分散得较均匀。从图 2(d)可以看出, PPP 和 $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 之间界面清晰, 说明有机与无

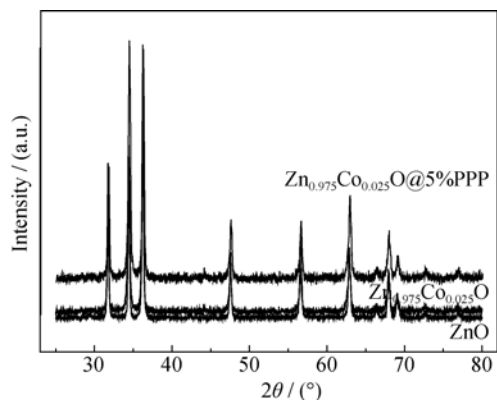


图 1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ sample

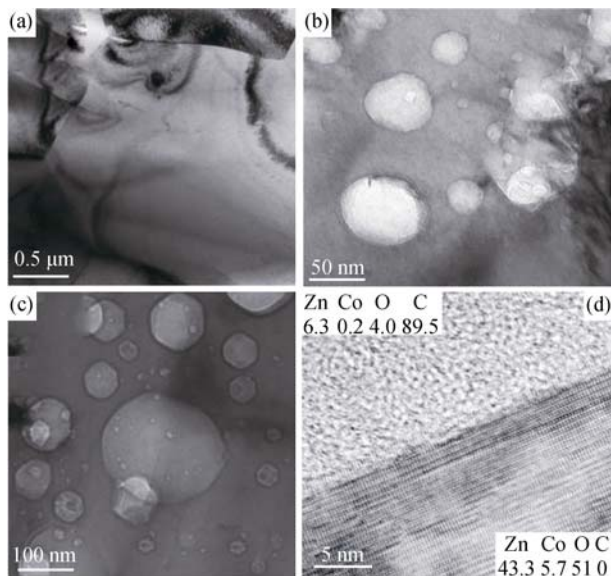


图 2 PPP@ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 材料的透射电镜照片

Fig. 2 TEM images of PPP@ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ samples

(a) $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$; (b) 5wt% PPP@ $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$; (c) 9wt% PPP@ $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$; (d) HRTEM image of 9wt% PPP@ $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$

机材料之间没有发生化学反应。能量色散谱(EDX)分析发现, 白色纳米颗粒呈现较强的 C 峰, 说明白色颗粒主要成分为 PPP; 同时存在较弱的 Zn 和 O 的峰, 表明白色颗粒存在少量的 $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 。

合成的聚对苯撑在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 之间的红外光谱如图 3(a)所示。在聚对苯撑的红外光谱中, 765 和 805 cm^{-1} 处的峰分别反映苯环间位连接和对位连接; 1000 cm^{-1} 左右的峰反映对位取代苯环的 C-C 伸缩振动; 1400 、 1480 cm^{-1} 处的峰反映苯环的骨架振动, 这一结果说明合成的有机聚合物为聚对苯撑。从图 3(b)所示的 TG-DSC 数据可以看出, 在 870 K 温度以下, 聚对苯撑保持良好的稳定性, 质量几乎没有变化, 这一结果与已经报道的聚对苯撑的物性基本吻合。

PPP@ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 纳米复合热电材料体系电导率与温度关系如图 4(a)所示, 从图中可以看出, 所有样品的电导率随温度升高而缓慢升高, 表现出半导体导电特性。Co 掺杂一定程度上提高了材料的电导率, 在 475 K 时, 电导率从未掺杂 ZnO 的 $4.5 \times 10^3 \text{ S/m}$ 提高至 $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 的 $5.8 \times 10^3 \text{ S/m}$, 提高了近 30%。而复合 PPP 纳米颗粒大大提高了 PPP@ZnO 材料体系的电导率, 添加 5wt% 的 PPP 时, 电导率提

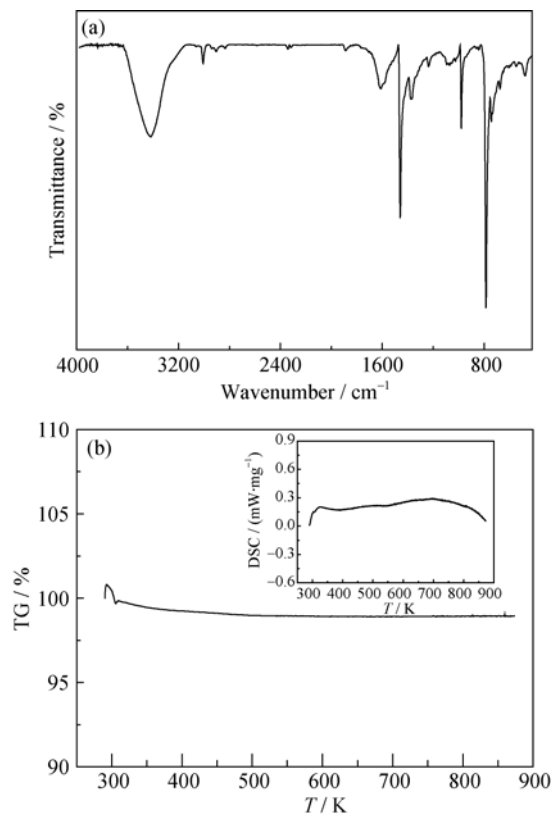


图 3 聚对苯撑 FTIR 谱和 TG-DSC 曲线

Fig. 3 FTIR spectrum and TG-DSC curve of poly(p-phenylene)

高至 $10 \times 10^3 \text{ S/m}$; 添加 9wt% 的 PPP 时, 电导率提高至 $12 \times 10^3 \text{ S/m}$, 分别比未复合的 ZnO 电导率提高了 1.2 倍和 1.6 倍。掺杂 $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 复合 PPP 后的电导率进一步提高, 9wt% $\text{PPP@Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 在 475 K 时的电导率达到 $20 \times 10^3 \text{ S/m}$, 较 ZnO 电导率提高了近 3.5 倍, 较 $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 电导率提高了 3 倍多。聚对苯撑具有极好的导电特性, 电导率大于 10000 S/m 。在氧化锌基体中添加聚对苯撑颗粒, 有利于形成导电丝通道, 提高复合材料的电导率。

图 4(b)为 $\text{PPP@Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 纳米复合热电材料体系赛贝克系数与温度关系, 可以看出, 合成样品赛贝克系数为负数, 表明样品为 n 型半导体。所有样品赛贝克系数绝对值 $|S|$ 随温度升高而逐渐升高。Co 掺杂使赛贝克系数绝对值 $|S|$ 略有减小, 在 470K 时从未掺杂 ZnO 的 $274 \mu\text{V/K}$, 减小至 $263 \mu\text{V/K}$ 。这可能是由于掺杂导致 ZnO 能带的偏移, 提高了载流子的迁移率, 从而引起赛贝克系数减小。添加 PPP 使得复合材料体系的 $|S|$ 大大减小, 在 470 K 时, 5wt% PPP@ZnO 和 9wt% PPP@ZnO 材料体系的 $|S|$ 分别减小至 $144 \mu\text{V/K}$ 和 $191 \mu\text{V/K}$, 5wt% $\text{PPP@Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 和 9wt% $\text{PPP@Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 材料体系的 $|S|$ 分别减小至 $140 \mu\text{V/K}$ 和 $160 \mu\text{V/K}$ 。

由此可以看出, 随着 PPP 添加量增加, 复合材料的 $|S|$ 先减小后增大。这可能是由于随着 PPP 含量的增加, PPP 与基体 ZnO 材料之间形成的有机-无机纳米结逐渐增多, 有机-无机纳米结的性能成为决定复合材料电性能的主要因素。从数据可以看出, $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O@5\%PPP}$ 的电导率远高于 ZnO@5\%PPP , 但是它们的赛贝克系数却几乎相同。这是由于 PPP 与 ZnO 的纳米复合材料内, 电导率和赛贝克系数由 PPP 和 ZnO 的性能以及有机-无机纳米结界面上的性能共同决定。ZnO 掺杂会导致其能带结构偏移, 从而引起 $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 电性能以及纳米结界面上赛贝克系数改变。

图 4(c)为 $\text{PPP@Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 纳米复合热电材料体系功率因子与温度关系, 从图中可以看出, PF 随温度升高而升高。掺杂 $\text{Zn}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}$ 的 PF 与未掺杂 ZnO 的 PF 之间几乎没有差异。而复合 PPP 纳米颗粒提高了材料体系的 PF , 将未复合纳米颗粒的 $2 \times 10^{-4} \text{ W/(m}\cdot\text{K}^2)$ 提高至 $4.8 \times 10^{-4} \text{ W/(m}\cdot\text{K}^2)$, 提高了 2.4 倍(在温度为 570 K 左右时)。

单能带结构中电子输运特性有利于获得高的热电转换效率^[12,14]。同时, 由于纳米有机分子的离散轨道能级导电和无机半导体的连续能带导电存在本

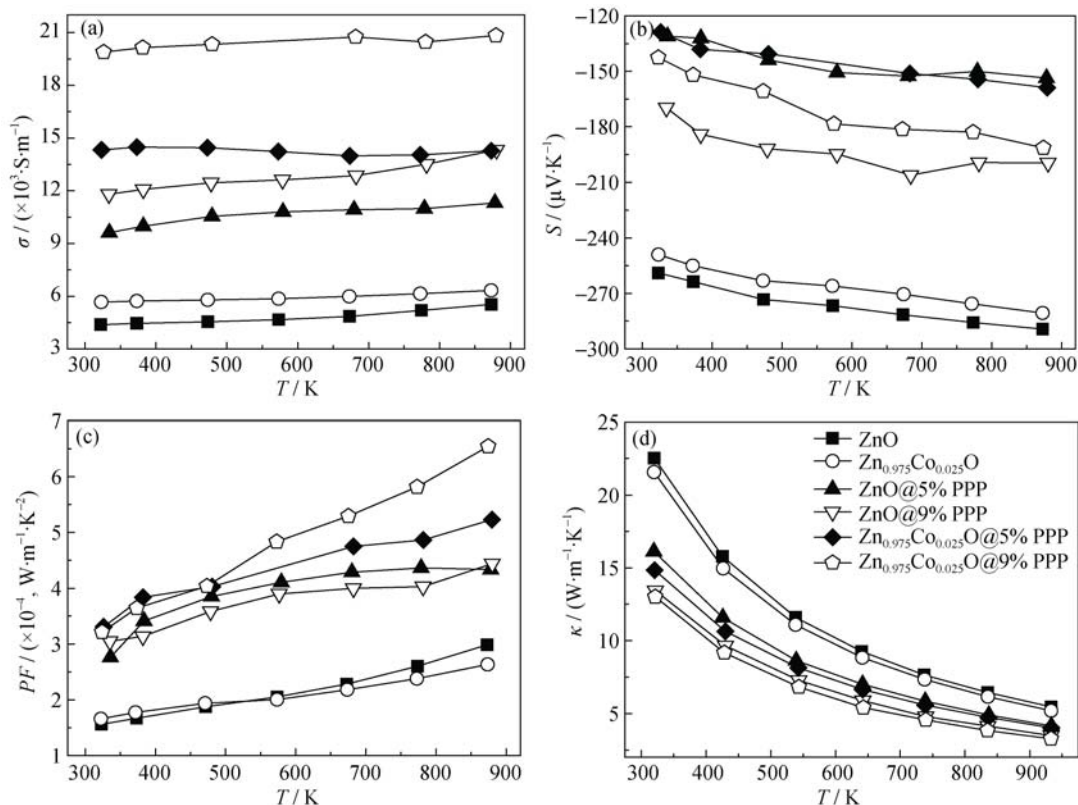


图 4 $\text{PPP@Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 材料的电性能和热导率与温度的关系

Fig. 4 Temperature dependence of electronic properties and thermal conductivity of $\text{PPP@Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ sample

质上的差异, 纳米有机-无机异质结的接触界面上存在态密度的异常突变, 因此有机-无机界面具有等同于态密度扭曲甚至是理想化的单能级导电的输运特征, 这种近似单能级输运特性是实现高赛贝克系数和高效热电转换的理想条件。

Malen 等^[15]利用简化模型详细研究了有机-无机纳米结的热电传输性能, 得出有机-无机纳米结赛贝克系数可以用下式表示:

$$G_S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{2}{E_f - E_i} \quad (1)$$

其中, G_S 为纳米结的赛贝克系数, k_B 为波尔兹曼常数, E_f 为无机材料的费米能级, E_i 为有机分子轨道能级的化学势。从公式(1)可以看出, 通过调控有机轨道能级的最高占据态(HOMO)和最低未占据态(LUMO), 使分子轨道能级 E_i 和费密能级 E_f 差异减小, 可以大大提高分子结的赛贝克系数。在负的赛贝克系数材料体系中, 最低未被占据轨道能级是起主要输运作用的分子轨道能级; 相反地, 在正的赛贝克系数材料体系中, 最高未被占据轨道能级是起主要输运作用的分子轨道能级。通过 Co 掺杂调整无机 ZnO 材料的费米能级, 使其与有机 PPP 材料的分子轨道能级差异减小, 从而提高材料体系的赛贝克系数。对于 PPP 而言, LUMO 和 HOMO 之间的带隙为 3.4 eV, 而无机 ZnO 材料的导带和价带之间的带隙为 3.2 eV^[19-21]。未掺杂 ZnO 材料的 E_f 基本上位于禁带的中央, 而随着 Co 掺杂量的增加, E_f 将向价带附近移动。同样的, 随着 Co 掺杂量的增加, E_f 也将更加靠近 LUMO, 导致 PPP@Zn_{1-x}Co_xO 纳米复合热电材料体系赛贝克系数得到提高, 从而使得纳米复合材料体系在提高电导率同时, 赛贝克系数也获得一定程度提高。

PPP@Zn_{1-x}Co_xO 纳米复合热电材料体系热导率与温度关系如图 4(d)所示。PPP 纳米复合后的热导率较未复合材料降低很多, 随着 PPP 添加量的增加, 材料体系的热导率逐渐降低。在 640 K 时, 添加 9wt% PPP 的样品降低至 5.4 W/(m·K), 较未复合时的 8.8 W/(m·K)降低了近 40%。热导率降低主要由于^[22]: (1)有机分子 PPP 与无机块体材料 Zn_{1-x}Co_xO 之间较大的原子/晶格振动差异, 有利于降低声子热导率; (2)在有机-无机纳米复合材料中, 有机无机材料之间会形成大量的界面, 当晶格尺寸与声子平均自由程相当时, 晶界散射将大大影响声子热输运。PPP@Zn_{1-x}Co_xO 纳米复合热电材料体系热电优值(ZT)与温度关系如图 5 所示, 随着 PPP 纳米颗粒添加, 材料体系的 ZT 值不断提高, 尤其是高温下的

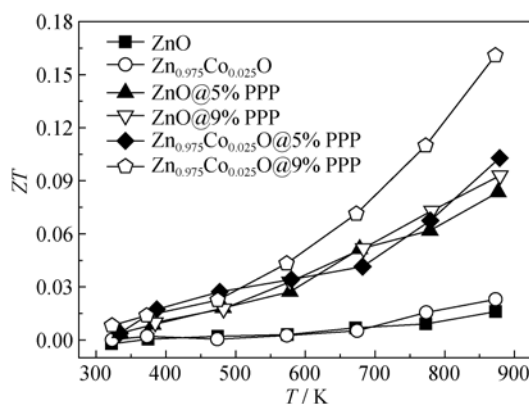


图 5 PPP@Zn_{1-x}Co_xO 材料的 ZT

Fig. 5 ZT of PPP@Zn_{1-x}Co_xO sample

ZT 值。从图 5 可以看出, 9wt%PPP @Zn_{0.975}Co_{0.025}O 在 870 K 时具有最大 ZT 值(0.16), 是 Zn_{0.975}Co_{0.025}O 材料的 8 倍。

3 结论

采用溶胶-凝胶法合成了 PPP@Zn_{1-x}Co_xO 纳米复合热电材料($x=0, 0.025$), 以放电等离子烧结制备成块体。合成的 Zn_{1-x}Co_xO 材料具有纤锌矿结构, 样品的单相性较好; PPP 纳米颗粒尺寸在 200nm 以下。添加 PPP 纳米颗粒, 大大提高了 PPP@Zn_{1-x}Co_xO 材料体系的电导率。掺杂 Co 使材料体系的赛贝克系数略有增加, 而随着 PPP 添加量增加, 赛贝克系数先减小后增大。PPP 纳米复合降低材料热导率, 随着 PPP 添加量的增加, 材料体系的热导率逐渐降低。Co 掺杂改变了 ZnO 的能带结构, E_f 将更加靠近 LUMO, 导致 PPP@Zn_{1-x}Co_xO 纳米复合热电材料体系赛贝克系数得到提高, 同时 PPP 纳米颗粒添加形成的无机有机界面降低了热导率, 从而提高了材料体系的 ZT 值。9wt%PPP @Zn_{0.975}Co_{0.025}O 在 870 K 时具有最大 ZT 值(0.16), 是 Zn_{0.975}Co_{0.025}O 材料的 8 倍。

参考文献:

- [1] ZHANG Q H, AI X, WANG W J, *et al.* Preparation of 1-D/3-D structured AgNWs/Bi₂Te₃ nanocomposites with enhanced thermoelectric properties. *Acta Materialia*, 2014, **73**(4): 37-47.
- [2] CHEN LI-DONG, XIONG ZHEN, BAI SHENG-QIANG. Recent progress of thermoelectric nano-composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(6): 561-568.
- [3] JOSEPH R S, DUCK Y C, MERCOURI G K. New and old concepts in thermoelectric materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**(46): 8616-8639.

- [4] ZHANG Q L, JANG W J, LI J L, *et al.* Preparation and thermoelectric properties of multi-walled carbon nanotube/polyaniline hybrid nanocomposites. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(39): 12109–12114.
- [5] HICKS L D, DRESSELHAUS M S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B*, 1993, **47**: 12727.
- [6] VENKATASUBRAMANIAN R, SIVOLA E, COLPITTS T, *et al.* Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001, **413**: 597–602.
- [7] HARMAN T C, TAYLOR P J, WALSH M P, *et al.* Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, 2002, **297**(5590): 2229–2232.
- [8] HU F, CAI Q, LIAO F, *et al.* Recent advancements in nanogenerators for energy harvesting. *Small*, 2015, **11**(42): 5611–5628.
- [9] ALVARADO A, ATTAPATTU J, ZHANG Y, *et al.* Thermoelectric properties of rocksalt ZnO from first-principles calculations. *J. Appl. Phys.*, 2015, **118**: 165101.
- [10] OHTAKI M, TSSUBOTA T, EGUCHI K, *et al.* High-temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**: 1816.
- [11] ZHANG D B, ZHANG B P, YE D S, *et al.* Enhanced Al/Ni co-doping and power factor in textured ZnO thermoelectric ceramics prepared by hydrothermal synthesis and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **656**: 784–792.
- [12] ONG K P, SINGH D J, WU P. Analysis of the thermoelectric properties of n-type ZnO. *Phys. Rev. B*, 2011, **83**: 115110.
- [13] LIANG X. Thermoelectric transport properties of Fe-enriched ZnO with high-temperature nanostructure refinement. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(15): 7927–7937.
- [14] JOOD P, PELECKIS G, WANG X, *et al.* Effect of gallium doping and ball milling process on the thermoelectric performance of n-type ZnO. *Journal of Materials Research*, 2012, **27**(17): 2278–2285.
- [15] MALEN J A, YEE S K, MAJUMDAR A, *et al.* Fundamentals of energy transport, energy conversion, and thermal properties in organic – inorganic heterojunctions. *Chemical Physics Letters*, 2010, **491**(4/5/6): 109–122.
- [16] SEE K C, FESER J P, CHEN C E, *et al.* Water-processable polymer–nanocrystal hybrids for thermoelectrics. *Nano Letters*, 2010, **10**(11): 4664–4667.
- [17] HE M, GE J, LIN Z, *et al.* Thermopower enhancement in conducting polymer nanocomposites via carrier energy scattering at the organic-inorganic semiconductor interface. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(8): 8351–8358.
- [18] DRAXL C A, MAJEWSKI J A, VOGL P, *et al.* First-principles studies of the structural and optical properties of crystalline poly(para-phenylene). *Physical Review B*, 1995, **51**: 9668–9676.
- [19] SHACKLETTE L W, ECKHARDT H, CHANCE R R, *et al.* Solid - state synthesis of highly conducting polyphenylene from crystalline oligomers. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, **73**: 4098.
- [20] LEE Y S, KERTESZ M. The effect of heteroatomic substitutions on the band gap of polyacetylene and polyparaphenylene derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, 1988, **88**: 2609.
- [21] FANG Y J, SHA J, WANG Z L, *et al.* Behind the change of the photoluminescence property of metal-coated ZnO nanowire arrays. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**: 033103.
- [22] BAXTER J B, SCHMUTTENMAER C A. Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(50): 25229–25239.