

聚苯胺复合热电材料研究进展

尹四星¹, 鹿文涛¹, 李小全², 郭存悦^{1*}

(1. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049; 2. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

摘要:热电材料是一种通过固体内部载流子迁移来实现热-电相互转换的新型功能材料。无机热电材料虽然拥有好的热电性能,但是难加工、造价高、有毒。而有机热电材料柔性高、易加工、资源丰富、成本低、绿色环保,已逐渐成为热电材料的研究重点。其中,聚苯胺(PANI)作为优良的导电聚合物,因其复合材料良好的热电性能逐渐引起人们的重视。本文介绍了聚苯胺复合热电材料近年来的研究进展,并对其未来的发展进行了展望。

关键词:聚苯胺; 复合材料; 热电性能

引言

能源危机是 21 世纪面临的主要挑战之一。目前,大多数能源由化石燃料产生。化石燃料能源利用效率低,相当一部分低质量热能被浪费,因此需要一种绿色环保的新型能源转换材料来解决目前面临的问题。

热电(TE)材料能够实现热能和电能之间的直接能量转换,它具有以下突出优点:如不需要使用传动部件、无污染、性能可靠和使用寿命长等^[1]。热电材料的性能通常用热电优值(ZT)评价: $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$,其中 S 是塞贝克系数, σ 为电导率, T 为温度, κ 为热导率。在低热导率(有机高分子材料)的情况下,材料的热电性能通常用功率因子(PF)来评价($PF = S^2 \sigma$)。

聚苯胺(PANI)是一种性能优良的导电高分子,具有较高电导率和低热导率,与无机材料复合后具有很好的热电性能,已广泛用于热电材料的研究^[2]。本文介绍了聚苯胺与各类无机材料组成的复合热电材料的制备方法,综述了其近年来的研究进展,并展望了聚苯胺复合热电材料的未来发展方向。

1 聚苯胺复合热电材料

1.1 聚苯胺/石墨烯复合热电材料

石墨烯具有超低密度和极高孔隙率,网络孔分布均匀,能为复合提供理想的骨架,因而受到广泛关注。Wang 等^[3]采用原位聚合方法将聚苯胺与三维管状石墨烯复合制成了一种具有高弹性的热电材料,制备过程如图 1 所示。该材料表现出了良好的力学稳定性,在经过 100 次 50% 的压缩循环后,其性能几乎没有变化。在 400K 时,其最大 PF 值可达 $20.3 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。一般情况下,具有良好弹性的有机材料往往具有较差的导电性和较低的热电性能,该方法克服了这一问题,塞贝克系数相对较高,导热率较低。在室温下,55% (质量分数) 的石墨烯/PANI 复合材料的 ZT 最大值为 0.02,为 PANI 基复合材料的最高水平之一。Hsieh 等^[4]采用原位电化学聚合方法合成了一种三维石墨烯/聚苯胺复合材料。该材料具有良好的导电性和合适的塞贝克系数,弯曲时保持了良好的力学稳定性,是一种很有前途的柔性 TE 材料。这种新材料提供了一种新策略,采用电化学方法在三维石墨烯支架上生长 PANI 聚合物作为填料,进一步优化了热电性能,最大 PF 值可达 $81.9 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。

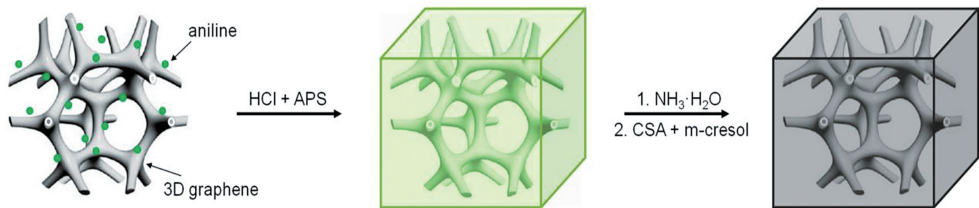


图 1 3D 石墨烯/PANI 复合材料的合成示意图^[3]

Figure 1 Schematic illustration of the synthetic procedure for 3D graphene/PANI composite bulk^[3]

1.2 聚苯胺/碳纳米管复合热电材料

碳纳米管(CNTs)具有良好的导电性、机械强度与较好的热稳定性,加入少量的碳纳米管可显著改善聚合物的导电性能和成模性。聚苯胺/碳纳米管复合薄膜能够大幅度提高材料的热电性能。Chen 等^[5]以 3D 碳纳米管为模板,有效解决了碳纳米管团聚问题,而且聚苯胺和 CNTs 之间具有 π - π 相互作用,有利于热电性能提高,从而获得较高 ZT 值,最大可达 2.2×10^{-3} 。Wang 等^[6]通过原位聚合和溶液处理相结合的方法,制备了热电性能良好的单壁碳纳米管(SWCNT)/聚苯胺复合膜,PANI 和 SWCNT 之间的强 π - π 相互作用能诱导 PANI 分子形成高度有序结构,使其电导率高达 $1.44\times10^3\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,塞贝克系数为 $38.9\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, PF 值高达 $217\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。最近,Li 等^[7]报道了一种胺基化碳纳米管(ACNT)/聚苯胺复合热电材料,ACNT 比未改性的 CNT 具有更好的润湿性和分散性,有利于导电网络形成。PANI 层与 ACNT 具有强相互作用,导致相邻 ACNT 之间的跳跃势垒减小并促进整个网络内的电荷传输,从而达到高导电性($2012\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)和较高的 PF 值($273\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)。近年来报道的其它 PANI/CNT 复合热电材料的最大 PF 值如表 1 所示。

表 1 近年来 PANI/CNT 热电材料的最大功率因子		
Table 1 The maximum PF for PANI/CNT thermoelectric materials in recent years		
样品	$PF(\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2})$	参考文献
PANI/SWCNT	20.00	[8]
PANI/SWCNT	0.17	[9]
PANI/SWCNT	6.50	[10]
PANI/MWCNT	8.98	[11]
PANI/SWCNT	180.00	[12]
PANI/SWCNT	51.00	[13]
PANI/SWCNT/Te	101.00	[14]
PANI/SWCNT/TiO ₂	114.50	[15]

1.3 聚苯胺/无机物复合热电材料

无机热电材料通常具有较高的塞贝克系数及良好的导电性,因此将无机热电材料与聚苯胺制备成复合材料是一种改善聚苯胺热电性能的有效方法。早期的研究一般是把传统的无机热电材料如碲化铅(PbTe)、碲化铋(Bi_2Te_3)等与聚苯胺复合制备热电材料^[16]。

Wang 等^[17]将碲纳米棒与聚苯胺结合形成 PANI/Te 薄膜,良好的纳米级界面改善了载流子输运性能,同时使热导率保持在 $0.2\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的较低水平,PANI/70%Te(质量分数)的复合膜的 PF 值高达 $105\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$,在 463K 下增加到 $146\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, ZT 值从 0.156(室温)增加到 0.223(390K),表现出良好的热电性能。

与金属或者金属氧化物复合也可以提高聚苯胺的热电性能。Roussel 等^[18]通过化学法合成了聚苯

胺/金属银的复合材料, 26% Ag(体积分数)负载的复合材料表现出最佳的热电性能(PF 值约为 $3\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$; ZT 值约为 0.5×10^{-3})。

最近, 研究人员将硫化锡(SnS)和 MoS_2 纳米片与聚苯胺进行复合^[19~22], 提高了聚苯胺的热电性能。Momburú 等^[19]在聚苯胺中添加少量 MoS_2 纳米片, 提高了聚苯胺的电导率和塞贝克系数, 添加 15% MoS_2 (质量分数)时, 热电性能最好(电导率为 $2.50\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 塞贝克系数为 $5.3\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$)。Ju 等^[21, 22]制备了一种含 SnS 纳米片的 PANI 复合材料, 通过控制纳米片含量, 优化了纳米片/PANI 复合材料的热电性能, ZT 值最大为 0.29×10^{-2} 。

1.4 聚苯胺/有机物复合热电材料

控制聚合物形貌可提高热电性能。已有研究表明, 纳米棒或纳米纤维形态的聚苯胺的电阻低于微米级聚苯胺^[23]。这种纳米结构改善了载流子的迁移率, 降低了导热率, 从而提高材料的塞贝克系数与热电性能。Horta-Romaris 等^[24]介绍了一种生态友好、可扩展的间接合成路线, 分别以十二烷基苯磺酸(DBSA)和 5-磺基异酚酸钠盐(NaSIPA)为掺杂剂, 制备了具有纳米结构的有机掺杂聚苯胺。PANI-DBSA 在高掺杂水平下形成良好的分层结构, 达到中等导电性, 塞贝克系数较小且恒定。与此相反, NaSIPA 由于其自身的缺陷而表现出较差的掺杂能力, 倾向于在水溶液中形成二聚体、三聚体或四聚体。因此, 与 PANI-DBSA 相比, PANI- NaSIPA 样品的电导率较低, 塞贝克系数较大。

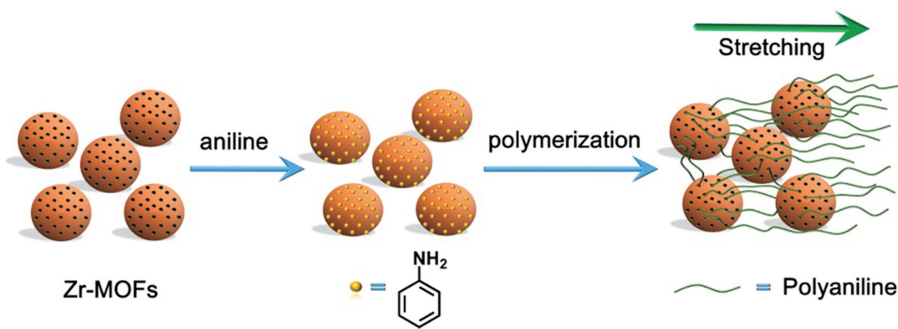


图 2 Zr-MOFs/PANI 复合材料的形成示意图^[25]

Figure 2 Schematic diagram of the formation for Zr-MOF/PANI composites^[25]

金属有机框架(MOFs)由于其高孔隙度、表面可调性和丰富的配位化学使其有着广泛的应用。Lin 等^[25]以聚苯乙烯磺酸为掺杂剂, 在锆基金属有机骨架(Zr-MOFs)存在下控制苯胺的聚合, 形成了一种新型自支撑复合热电薄膜(如图 2 所示)。聚苯胺链相互渗透到 Zr-MOFs 中, 同时聚苯胺的结晶度也提高, 从而提高导电性。20% Zr-MOFs 时, 塞贝克系数较大, PF 值高达 $664\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。MOFs 基复合材料为开发高效热电材料提供了新的方向。

1.5 聚苯胺共聚复合材料

导电聚合物的导电性很大程度上取决于聚合物链的排列, 并且完全对齐的聚合物主链可以增强共轭。Wang 等^[26]将吡咯单元引入聚苯胺主链上以改善聚苯胺主链的排列, 成功合成了纳米结构的无规共聚物(PANiPy)。PANiPy/SWCNT 复合薄膜的最高 PF 值为 $98.5\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 明显优于传统方法制备的 PANI 或聚吡咯(PPy)的碳基复合材料(如图 3 所示)。

2 结语

聚苯胺因其良好的导电性和低的导热率, 是未来较有前途的热电材料之一。通过掺杂、共聚等方法可以有效地提高聚苯胺复合材料的热电性能, 但要具有实用价值还需进一步深入研究。今后其研究方向可以考虑以下几个方面:

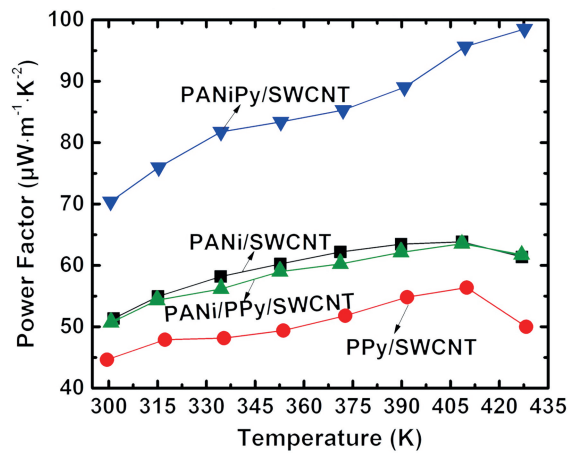


图 3 纳米结构聚合物/SWCNT 复合材料的功率因子^[26]
Figure 3 PF of nanostructured polymer/SWCNT composites^[26]

- (1)聚苯胺/碳纳米粒子复合材料是目前研究热点方向之一,但仍需提出新的概念或适当的理论来阐明相应机理,并进一步优化复合材料的热电性能;
- (2)聚苯胺与其它无机物复合材料需要提高无机纳米颗粒在聚苯胺中分散,提高聚苯胺的结晶度和有序链结构,从而进一步提高热电性能;
- (3)苯胺共聚物复合材料也是目前新兴的研究方向,值得进一步探究;
- (4)探索聚苯胺纳米复合材料的物理内涵及本质对输运性能的影响,这也将是该领域基础研究的核心和前沿问题。

参考文献:

[1] Yao C J, Zhang H L, Zhang Q. Polymers, 2019, 11(1): 107~126.

[2] Gao C, Chen G. Compos Sci Technol, 2016, 124: 52~70.

[3] Wang L, Bi H, Yao Q, et al. Compos Sci Technol, 2017, 150: 135~140.

[4] Hsieh Y Y, Zhang Y, Zhang L, et al. Nanoscale, 2019, 11(14): 6552~6560.

[5] Chen J, Gui X, Wang Z, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(1): 81~86.

[6] Wang L, Yao Q, Xiao J, et al. Chem-An Asian J, 2016, 11(12): 1804~1810.

[7] Li H, Liu S, Li P, et al. Carbon, 2018, 136: 292~298.

[8] Yao Q, Chen L, Zhang W, et al. ACS Nano, 2010, 4(4): 2445~2451.

[9] Wang Q, Yao Q, Chang J, et al. J Mater Chem, 2012, 22(34): 17612~17618.

[10] Liu J, Sun J, Gao L. Nanoscale, 2011, 3(9): 3616~3619.

[11] Zhang K, Davis M, Qiu J, et al. Nanotechnol, 2012, 23(38): 385701.

[12] Yao Q, Wang Q, Wang L, et al. Energy Environ Sci, 2014, 7(11): 3801~3807.

[13] Wang L, Yao Q, Qu S, et al. Org Electron, 2016, 39:146~152.

[14] Wang L, Yao Q, Shi W, et al. MaterChem Frontiers, 2017, 1(4): 741~748.

[15] Erden F, Li H, Wang X, et al. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(14): 9411~9418.

[16] Du Y, Shen S Z, Cai K, et al. Prog Polym Sci, 2012, 37(6): 820~841.

[17] Wang Y, Zhang S M, Deng Y. J Mater Chem A, 2016, 4(9): 3554~3559.

[18] Roussel F, King R, Kuriakose M, et al. Synth Met, 2015, 199: 196~204.

[19] Amaechi I C, Nwanya A C, Ekwealor A B C, et al. Eur Phys J--Appl Phys, 2015, 69(3): 30901.

[20] Mombru D, Romero M, Faccio R, et al. J Mater Sci-Mater Els, 2018, 29(20): 17445~17453.

[21] Ju H, Park D, Kim J. ChemEngJ, 2019, 356: 950~954.

[22] Ju H, Park D, Kim J. Polymer, 2019, 160: 24~29.

[23] Sun Y, Wei Z, Xu W, et al. Synth Metal, 2010, 160(21/22): 2371~2376.

- [24] Horta-Romaris L, González-Rodríguez M V, Lasagabáster A, et al. *Synth Metals*, 2018, 243: 44~50.
- [25] Lin C C, Huang Y C, Usman M, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 11(3): 3400~3406.
- [26] Wang S, Liu F, Gao C, et al. *Chem Eng J*, 2019, 370: 322~329.

Research Progress of Polyaniline Composite Thermoelectric Materials

YIN Si-xing¹, LU Wen-tao¹, LI Xiao-quan², GUO Cun-yue^{1*}

(1. *School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*;

2. *Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China*)

Abstract: Thermoelectric materials are a new type of functional material in which carriers migrate inside the solid to achieve direct conversion between heat and electricity. Inorganic thermoelectric materials currently have the best thermoelectric properties, but they have the disadvantages of being difficult to process, high in cost, and toxic. The organic thermoelectric materials are flexible and easy to process, rich in resources, low in cost, and environmentally friendly, thus gradually becoming the research focus of thermoelectric materials. Among them, polyaniline (PANI) is an excellent conductive polymer, which has attracted research interests due to its good thermoelectric properties. This mini-review introduces the research progress of PANI thermoelectric materials in recent years, and proposes its future development.

Key words: Polyaniline; Composites; Thermoelectric performance