

聚吡咯及其复合热电材料研究进展

梁丽荣^{1,2}, 陈光明^{1*}, 郭存悦^{2*}

(1. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室(BNLMS), 北京 100190;

2. 中国科学院大学, 化学与化工学院, 北京 100049)

摘要:聚吡咯(PPy)以其环境稳定性好、低毒、可调的导电性等优点,在热电材料研究方面日益受到人们的关注。采用纳米结构导电聚合物或将有有机导电聚合物材料与高导电性的碳纳米粒子进行复合制备聚合物/碳纳米粒子复合材料,可以有效地改善其热电性能。本文结合该领域近年来的研究进展,重点讨论了PPy及其复合热电材料的研究结果,对一维纳米结构PPy的制备也进行了论述。

关键词:聚吡咯; 碳纳米粒子; 复合材料; 热电性能

引言

当前,随着经济的飞速发展,人们对能源的需求越来越大,而这些能源主要来自于不可再生的化石燃料。此外,较低的能源利用率,大量的工业和生活余热、废热未被有效利用,而直接排放到空气中。这不仅造成了能源的大量浪费,而且导致了环境的严重污染。因此,开发寻求新型清洁能源材料是实现可持续发展要求的必要条件。

热电材料是一种利用固体内部载流子运动直接实现热能和电能之间相互转换的功能材料,具有结构简单、体积小、重量轻、无传动部件、无噪声、零排放、易控制、使用寿命长和可靠性高等优点,被认为是最有应用前景的新型能源材料之一^[1~5]。材料热电性能的评价指标为无量纲的热电优值 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, 其中 S 、 σ 、 T 和 κ 分别为材料的 Seebeck 系数、电导率、温度和热导率。对于有机聚合物而言,由于其导热系数低,因此常常可以用功率因子 $PF = S^2 \sigma$ 来衡量材料热电性能的好坏。基于其工作原理,热电材料可用于温差发电、汽车尾气和工业/生活余热、废热的回收利用、热电制冷以及传感等领域。然而,对于传统的热电材料如无机半导体(如 Bi_2Te_3 、 PbTe 等),其原材料有限、价格昂贵、加工困难,并且有毒、严重污染环境,这些都严重阻碍了其产业化应用^[2,6~8]。

近些年来,有机导电聚合物材料的研究取得了很多重要进展,有机热电材料也受到越来越多的关注。与无机热电材料相比,有机热电材料不仅资源丰富、价格低廉、易合成、易加工、质量轻,并且热导率很低(通常 $0.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \sim 0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),具有重要的应用前景^[9,10]。目前,研究较多的有机热电材料主要基于共轭型导电高分子,如聚苯胺(PANI)、聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)、聚噻吩(PTh)、聚吡咯(PPy)、聚乙炔(PA)、聚吡唑(PC)及其衍生物等。然而,相较于无机热电材料,有机热电材料的性能仍然较低。因此,如何进一步提高其热电性能是实现其广泛应用的必要条件。已有研究结果表明,构筑低维纳米结构材料,制备一维(1D)纳米线、纳米棒、纳米管或纳米纤维等,可以有利于其载流子的输运(载流子迁移率提高),从而极大地提高材料的导电性能^[11~13]。此外,与高导电性的碳纳米粒子复合(如 SWCNT、MWCNT、石墨烯等)制备聚合物/碳纳米粒子复合材料也是一种显著改善聚合物热电性能的有效方式^[14~17]。此方式可以将聚合物的低热导率与碳纳米粒子的高电导率以及优异的力学性能等有效

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.006

收稿:2016-05-20;修回:2016-06-24;

基金项目:国家自然科学基金(51573190, 51343005)资助;

作者简介:梁丽荣(1987—),女,硕士研究生,研究方向为聚合物基复合材料;

* 通讯联系人, E-mail: chengm@iccas.ac.cn; cyguo@ucas.ac.cn.

结合起来,从而得到热电性能高且具有一定机械柔性的复合材料。

在众多导电聚合物中,聚吡咯(PPy)以其环境稳定性好、低毒、可调的导电性等优点,在热电材料研究方面引起了人们的极大兴趣^[8,18~20]。鉴于此,本文将近年来有关 1D 纳米结构 PPy 的制备、PPy 及其 PPy/碳纳米粒子复合材料在热电方面应用的研究进展进行综述。

1 1D-PPy 纳米结构及其热电性能

导电聚合物 1D 纳米结构(纳米线、纳米棒、纳米管、纳米纤维)具有许多独特的优势,在微电子、电化学、光学、催化等领域发挥着越来越重要的作用。制备 1D 结构的 PPy 也是一种改善其导电性的有效方式^[11~13]。通常采用软模板法来制备 1D 纳米结构聚合物,其中表面活性剂的选择及浓度对胶束的大小及形状具有很大影响。Jang 等^[13]首次报道了采用反相胶束法(2-乙基己基琥珀酸酯磺酸钠(AOT)为表面活性剂、FeCl₃ 为氧化剂)制备 PPy 纳米管,制备过程如图 1(a)所示。所得到的 PPy 纳米管的直径约 95nm,电导率可达 30.4 S·cm⁻¹,明显高于球形 PPy 纳米粒子的电导率。随后,他们^[21]又探索了 FeCl₃ 与 AOT 的质量比、溶剂的类型(非极性溶剂)以及反应温度对反相胶束的影响。结果表明,当 FeCl₃ 与 AOT 的质量比增加、非极性溶剂的烷基链越长或反应温度越高,PPy 纳米管的直径越大。

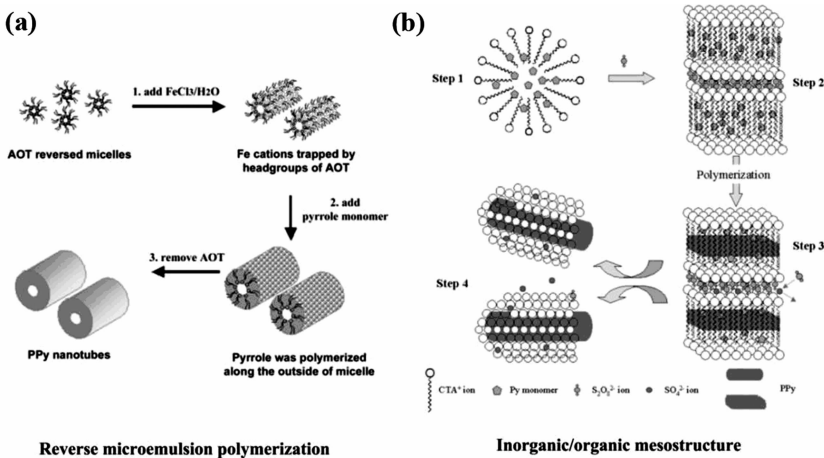


图 1 PPy 纳米结构的形成机制示意图

(a)反相胶束法^[13]; (b)有机/无机中间结构模板法^[22]

Figure 1 Schematic depictions of the formation process for PPy nanostructures

(a) Reverse microemulsion method^[13]; (b) Inorganic/organic mesostructures as template^[22]

反相胶束的影响因素很多,因此产物结构难以控制。相比之下,水相胶束法则很容易控制。Zhang 等^[22]以 CTAB 为表面活性剂、APS 为氧化剂得到了 PPy 纳米线或纳米带,其形成机制如图 1(b)所示。研究结果证明,CTAB 和 APS 对 PPy 纳米结构的形成起到了至关重要的作用,在一定的比例下,两者之间可以形成一种层状的中间体结构((CTA)₂S₂O₈),随着聚合反应的进行,S₂O₈²⁻ 被消耗,因而这种中间体也被分解,当 APS 浓度低时,很容易形成 PPy 纳米带,而过多的 APS 会促使反应继续进行,进而使得纳米带卷曲成纳米线结构。因而调控吡咯单体与 APS 的含量是得到 PPy 纳米线或纳米带的关键。为了进一步分析 PPy 纳米线及纳米带的形成机制,Zhang 等^[23]探索了表面活性剂的种类(阳离子型 CTAB、DTAB 或 OTAB,阴离子型 SDS 和非离子型 Oπ-10)和浓度、氧化剂的种类(APS 或 FeCl₃)、单体的浓度等对所制备的 PPy 的形貌、结构以及电导率的影响。只有 APS 和阳离子表面活性剂条件下才能得到 PPy 纳米线或纳米带,而 1D 纳米结构的形成是表面活性剂浓度和 Py 单体浓度共同作用的结果。

此外,以甲基橙(MO)为表面活性剂、FeCl₃ 为氧化剂,同样可以制备得到 PPy 纳米管^[24]。这主要是因为 FeCl₃ 与 MO 之间可以形成一种纤维状复合体,吡咯单体以此为模板进行聚合形成 PPy 纳米管(模

板随着 Fe^{3+} 的消耗而自动分解)。而且氧化剂的阴离子 Cl^{-1} 掺杂到 PPy 中,结合 1D 纳米管的优点,产物的电导率高达 $96\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。为了进一步分析 PPy 纳米管的形成机制($\text{MO}+\text{FeCl}_3$),Kopecská 等^[25]探索了氧化剂与单体的加入顺序、MO 与单体的摩尔比对所制备的 PPy 的形貌和电导率的影响。

同样,以 MO 为模板,通过改变氧化剂 FeCl_3 与吡咯单体的加入顺序,Wu 等^[11]制备了两种不同的 PPy 纳米管,进而在 1M HCl 溶液中处理后直接得到具有一定柔性的 PPy 纳米管薄膜。当先加入 Py 单体再加入氧化剂时,所制备的 PPy 纳米管的直径大(300nm)且长度短($1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$),而改变单体与氧化剂的加入顺序后所得到的 PPy 纳米管比较细长(直径 80nm,长度可达 $10\mu\text{m}$),而且后者所形成的纳米管弯曲缠绕在一起,有利于形成更有效的导电网络和更强的机械强度(致密)。因而 PPy 纳米管膜的电导率最高为 $9.81\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,Seebeck 系数为 $17.68\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$,其 ZT 值为 5.71×10^{-4} (热导率为 $0.17\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,310K)。

除了 1D 纳米管或纳米线,纳米棒或纳米纤维的研究也尤为重要。Lu 等^[26]以一维棒状聚集体结构的 5,10,15,20-四(4-磺酸苯基)卟啉(TPPS₄)为模板,采用不同的氧化剂制备了 PPy 纳米棒或纳米纤维,其形成机制如图 2 所示。对于纳米棒的形成,首先是线状结构的 TPPS₄ 形成环(直径约 20nm),然后由环组装成纳米管,加入 Py 单体后,单体在环表面吸附,加入氧化剂后进行聚合,后续用水处理后(TPPS₄ 模板易溶于水)直接得到 PPy 纳米棒(长度 200nm~1000nm,直径约 75nm)。而对于纳米纤维的形成,主要归因于分散剂(PVP)和氧化剂(AgNO_3)所起到的作用,一方面, AgNO_3 是一种弱氧化剂(相较于 APS 和 FeCl_3),从而有利于 TPPS₄ 模板在酸性溶液中的继续延伸增长;另一方面,PVP 作为分散剂提高了 Py 单体和氧化剂 Ag^+ 在 TPPS₄ 模板上的分散性,从而有利于 Py 单体在模板表面进行聚合。因而这种“同时增长”机制(TPPS₄ 模板的延伸和 Py 单体的聚合反应同时进行)促使最终形成的 PPy 为纳米纤维结构(长度为 200nm~3000nm,直径约 65nm)。以 APS 为氧化剂所制备的 PPy 纳米棒的电导率约 $2.7\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,而 PPy 纳米纤维(AgNO_3+PVP)的电导率可达 $8.6\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,远高于未加 PVP 所制备的 PPy 的电导率($0.6\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。

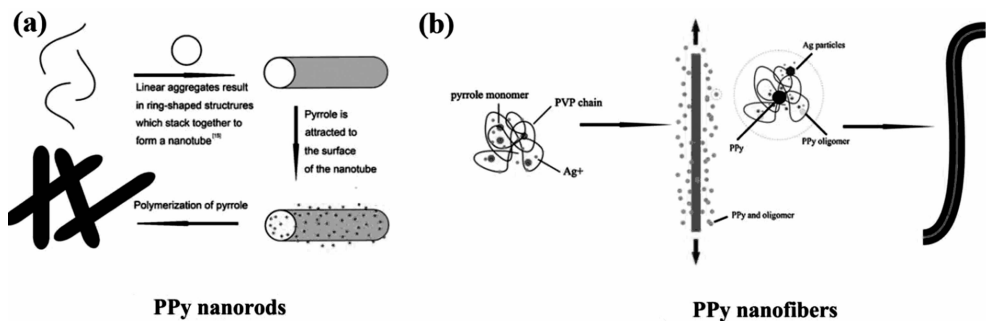


图 2 PPy 纳米棒(a)或纳米纤维(b)的形成机制^[26]

Figure 2 Schematic diagram of formation process for PPy nanorods (a) or PPy nanofibers (b)^[26]

较于化学氧化聚合,电化学聚合可以直接得到聚合物薄膜,而且可以通过电压来调控聚合物的电导率和 Seebeck 系数。Cantarero 等^[27]研究表明,当聚合电压从 -0.2V 变化到 1V 时,PPy 的电导率从 $15\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 增加到 $160\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,但是其 Seebeck 系数却从 $51\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 降低到 $6.7\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。综合电导率和 Seebeck 系数的变化,电压为 -0.2V 时所制备的 PPy 的热电性能最高,其 ZT 值为 6.8×10^{-3} (热导率约为 $0.17\pm 0.02\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。

2 PPy/碳纳米粒子复合热电材料

由于碳纳米粒子(碳纳米管、石墨烯等)优异的力学性能、较大的比表面积和较高的电导率,在复合材料的制备中扮演着越来越重要的角色。迄今为止,虽然关于 PPy 与碳纳米管复合材料的研究很多^[28~33],

但是其在热电方面的研究却很少^[18~20,34~37]。

Cai 等^[18]首次报道了 MWCNT/PPy 纳米复合材料在热电方面的研究。通过对甲苯磺酸的掺杂、改变 MWCNT 的含量,采用简便的原位化学氧化聚合法(FeCl_3 为氧化剂)得到了具有较高热电性能、核-壳结构的 MWCNT/PPy 纳米复合材料,其电导率和 Seebeck 系数如图 3(a)所示。研究表明,当 MWCNT 含量小于 15% (wt) 时,电导率随着 MWCNT 含量增加而显著提高($21.5\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} \sim 72\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$),而其 Seebeck 系数却变化不大;当 MWCNT 含量增加到 20% (wt) 时,电导率大幅度降低,而其 Seebeck 系数明显提高($6.25 \sim 25\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$)。这种现象从其复合材料的载流子浓度及其迁移率的变化可以得到很好的解释,如图 3(b) 所示。这是因为载流子浓度越大,电导率越高,而其 Seebeck 系数越低;载流子迁移率可以同时提高电导率和 Seebeck 系数。最终复合材料的功率因子可达 $2.079\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$,是 PPy 功率因子的 26 倍。

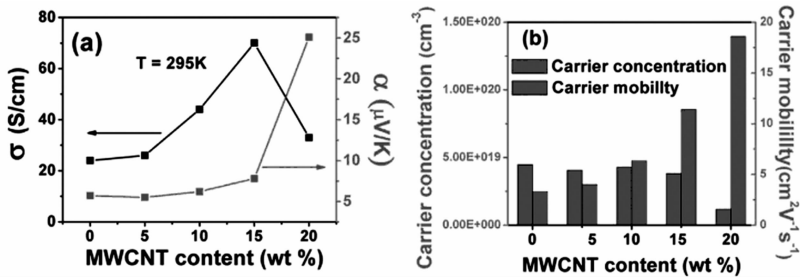


图 3 MWCNT/PPy 复合材料的电导率和 Seebeck 系数(a),载流子浓度和迁移率(b)^[18]

Figure 3 Electrical conductivity σ and Seebeck coefficient α (a), carrier concentration and carrier mobility (b) of the MWCNT/PPy composites^[18]

随后,他们^[19]又通过改变聚合方法(对比原位聚合与界面聚合)、增加 MWCNT 的含量(0~68% (wt))来进一步分析 MWCNT/PPy 纳米复合材料的热电性能。两种聚合方法对复合材料的形貌、结构和热电性能有很大影响,原位聚合法可以得到 1D 核-壳包覆结构(形成机制如图 4 所示),而界面聚合所制备的复合材料不均匀,只有少量 PPy 包覆在 MWCNT 表面,大多数 MWCNT 集成束。相较之下,原位聚合法可以形成更有效的导电网络,PPy 与 MWCNT 之间的 $\pi\pi$ 相互作用更强,从而其热电性能更好,其最高功率因子为 $2.2\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ (68% (wt) MWCNT)。

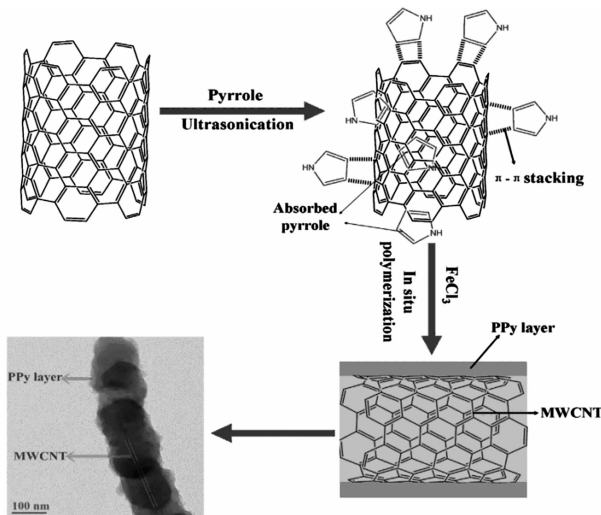


图 4 原位聚合法制备 MWCNT/PPy 复合材料示意图^[19]

Figure 4 MWCNT/PPy composites prepared by *in situ* polymerization method^[19]

相较于 MWCNT, SWCNT 具有更优异的导电性和力学性能。与粉末状产物相比, 薄膜状产物更有利于热电性能的提高和热电器件的制备。作者采用原位聚合和真空抽滤的方式制备了大面积、可拉伸、超高柔性且热电性能较高的 PPy/SWCNT 电缆结构纳米复合材料薄膜^[34], 如图 5 所示。其中, 反应介质-乙醇在复合材料的形貌调控方面起到了至关重要的作用, 使得 PPy 与 SWCNT 之间形成了更加均匀致密的包覆结构和更强的界面相互作用, 因而含醇体系中所制备的复合材料薄膜表现出具有更好的柔性(最小弯曲半径小)、更高的力学性能(断裂强度、拉伸模量和断裂伸长率大)和更突出的热电性能(电导率和功率因子高), 最高功率因子达 $19.7 \pm 0.8 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ (SWCNT:Py 为 60% (wt))。

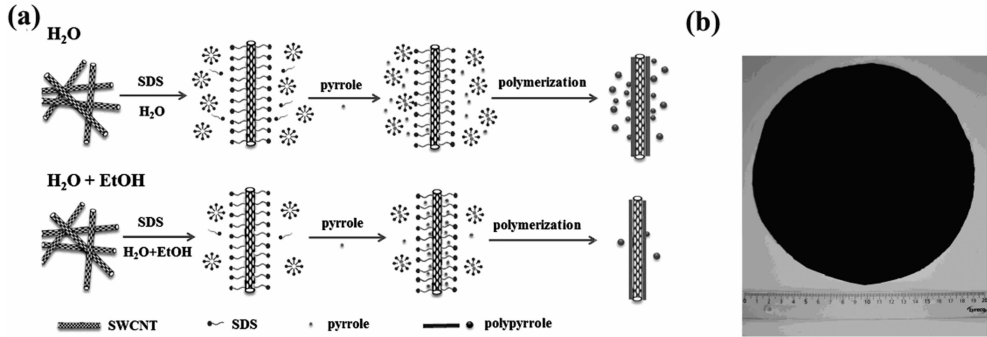


图 5 PPy/SWCNT 纳米复合材料的制备过程示意图(a)以及所制备的复合材料薄膜(b)^[34]

Figure 5 Preparation process for the PPy/SWCNT nanocomposites (a) and a photograph of the film (b)^[34]

Han 等^[20]采用模板导向原位聚合的方法制备了具有包覆结构的 PPy/rGO 纳米复合材料, 深入分析了 SDS 对复合材料形貌、稳定性及热电性能的影响, 其制备过程示意图如图 6(a) 所示。研究表明, SDS 不仅有利于改善还原石墨烯(rGO)和吡咯单体在水溶液中的分散性, 提高吡咯单体在 rGO 表面的聚合速度, 而且大幅度提高了 PPy/rGO 复合材料的热电性能。当 rGO:PPy 的质量比为 2:1 时, 复合材料的电导率和 Seebeck 系数分别为 $41.6 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $26.9 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 其功率因子可 $3.01 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 是纯 PPy 功率因子 ($0.036 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) 的 84 倍。Yin 等^[35]采用原位聚合法在水-乙醇(体积比 1:1)体系下也制备出 PPy/石墨烯纳米片(GNs)复合材料, 其形成过程如图 6(b) 所示。与 PPy/rGO 纳米复合材料的均匀包覆结构不同^[51], PPy/GNs 复合材料是由 PPy 纳米球或纳米棒包覆在 GNs 表面形成的, 这是因为当 GNs 含量低时, 吡咯单体不仅在 GNs 表面进行聚合(GNs 为模板易形成 PPy 纳米棒), 而且游离在体系中的吡咯单体也在聚合(PPy 球), 因而 GNs 表面会同时出现 PPy 纳米球或纳米棒; 而当 GNs 含量高时, 大多数吡咯单体吸附在 GNs 表面(π - π 相互作用)进行聚合, 形成 PPy 纳米棒包覆 GNs 的结构。反应介质中乙醇促进了吡咯单体的溶解和分散, 从而更有利于吡咯单体吸附在 GNs 表面进行聚合, 形成更加均匀致密的包覆层。当 GNs:Py 的质量比为 40% 时, 所制备的复合材料的功率因子高达 $10.24 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 是纯 PPy 功率因子 ($\sim 0.0376 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) 的 272 倍。

1D 纳米结构导电聚合物具有许多独特的优势, 将 1D 导电聚合物与 2D 石墨烯结合起来, 将有望得到性能更高的复合材料。Zhang 等^[36]采用界面吸附-软模板的方法得到了由 1D-PPy 纳米线原位包覆在 2D 石墨烯表面而形成的相互连通的 3D 结构的 PPy 纳米线/rGO 纳米复合材料, 其制备过程如图 7 所示。结果表明, 当 rGO:PPy 的质量比为 50% 时, 复合材料的电导率为 $75.1 \pm 6.6 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, Seebeck 系数为 $33.8 \pm 0.3 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 此时功率因子可达 $8.57 \pm 0.76 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 是纯 PPy 功率因子 ($0.018 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) 的 476.1 倍。

此外, 通过物理共混与真空抽滤相结合的方式, 将 1D-PPy 纳米线与高导电性的 1D-SWCNT 结合起来构筑具有一定层状结构的 3D-PPy 纳米线/SWCNT 复合材料也是一种改善其热电性能的简洁而有效的方式, 制备过程如图 8 所示^[37]。考虑到 PPy 本身难溶、难分散的特性, 将其超声分散在一定浓度的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液或十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶液中, 之后与具有一定分散稳定性的

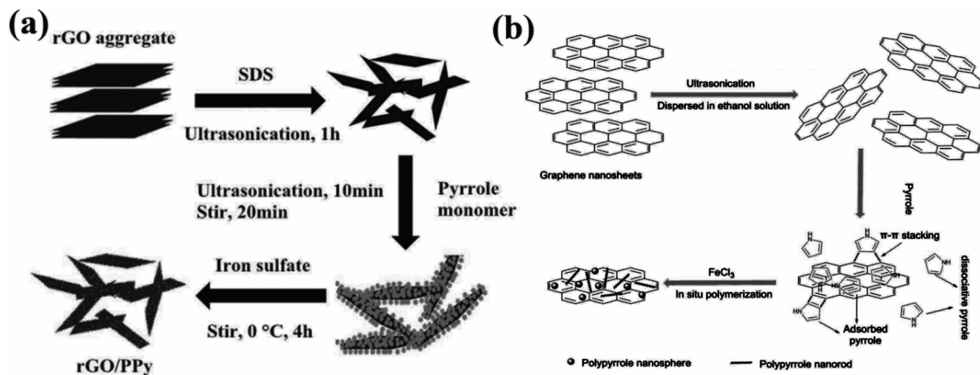


图 6 PPy/石墨烯复合材料示意图:模板导向原位聚合法(a)^[20],原位聚合法(b)^[35]

Figure 6 Schematics of PPy/graphene composites via template-directed in situ polymerization (a)^[20] or in situ polymerization method (b)^[35]

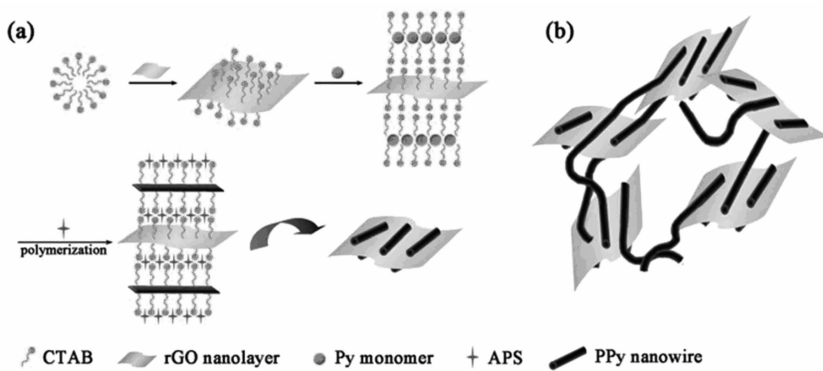


图 7 PPy 纳米线/rGO 纳米复合材料的制备示意图^[36]

Figure 7 Schematic diagram of the preparation process of the PPy nanowire/rGO composites^[36]

SWCNT(分散在 SDBS 溶液中)进行物理共混,二者分散稳定性的差别使得所制备的复合材料为层状形貌。分散介质与 SWCNT 的含量对复合材料的形貌和热电性能具有重要影响,当 SWCNT:PPy 为 60% (wt)时,S/S-PPy 纳米线/SWCNT 复合材料的功率因子高达 $21.7 \pm 0.8 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$,是纯 PPy 纳米线功率因子的 988 倍。

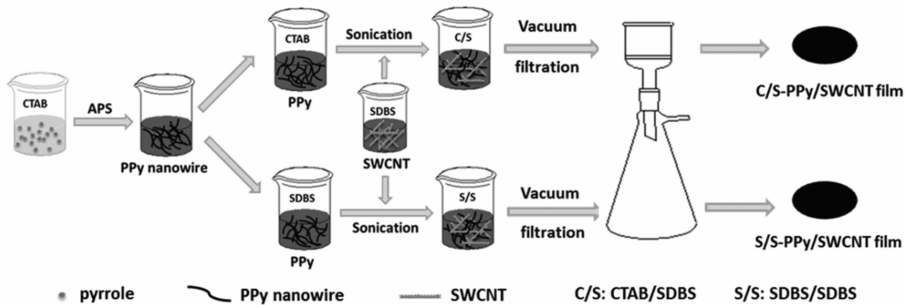


图 8 PPy 纳米线/SWCNT 纳米复合材料的制备过程示意图^[37]

Figure 8 Schematic representations of the formation of PPy nanowire/SWCNT composites^[37]

3 结束语

有机聚合物热电材料是热电材料领域和有机电子学领域的交叉前沿方向,近年来受到广泛关注并取得显著进展。其中,PPy以其优异的环境稳定性、低毒、可调的导电性等优势,在热电方面受到越来越多的关注。通过降低纳米结构材料的可控构筑或者与高导电性的碳纳米粒子复合,可以显著提高PPy的热电性能。但是,与其它导电聚合物(PANI、PEDOT、PTh)相比,PPy及其复合热电材料的研究仍处于初级阶段,急需开展大量相关系统和深入的研究。而有机材料薄膜由于具备重要的应用价值,受到人们的广泛关注。因此,通过反应介质的调控、复合、掺杂等方法制备热电性能优异的有机(PPy)/无机纳米复合材料薄膜,进而制备热电器件,是今后研究工作的重要研究方向。

参考文献:

- [1] Riffat SB, Ma X. *Appl Therm Eng*, 2003, 23: 913~935.
- [2] Du Y, Shen S Z, Cai K, et al. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 820~841.
- [3] He M, Qiu F, Lin Z. *Energ Environ Sci*, 2013, 6: 1352~1361.
- [4] Bell LE. *Science*, 2008, 321: 1457~1461.
- [5] 陈立东,熊震,柏胜强. *无机材料学报*, 2010, 25: 561~568.
- [6] Martín-González M, Caballero-Calero O, Díaz-Chao P. *Renew Sust Energ Rev*, 2013, 24: 288~305.
- [7] Alam H, Ramakrishna S. *Nano Energ*, 2013, 2: 190~212.
- [8] Gao C, Chen G. *Compos Sci Technol*, 2016, 124: 52~70.
- [9] Elsheikh M H, Shnawah D A, Sabri M F M, et al. *Renew Sust Energ Rev*, 2014, 30: 337~355.
- [10] Gao C, Chen G. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 11299~11306.
- [11] Wu J, Sun Y, Pei W B, et al. *Synth Met*, 2014, 196: 173~177.
- [12] Hu X, Chen G, Wang X, et al. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 20896~20902.
- [13] Jang J, Yoon H. *Chem Commun*, 2003, 6: 720~721.
- [14] Xu K, Chen G, Qiu D. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 12395~12399.
- [15] Xu K, Chen G, Qiu D. *Chem Asian J*, 2015, 10: 1225~1231.
- [16] Zhang Z, Chen G, Wang H, et al. *Chem Asian J*, 2015, 10: 149~153.
- [17] Yao Q, Wang Q, Wang L, et al. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3801~3807.
- [18] Wang J, Cai K, Shen S, et al. *Syn Met*, 2014, 195: 132~136.
- [19] Song H, Cai K, Wang J, et al. *Syn Met*, 2016, 211: 58~65.
- [20] Han S, Zhai W, Chen G, et al. *RSC Adv*, 2014, 4: 29281~29285.
- [21] Jang J, Yoon H. *Langmuir*, 2005, 21: 11484~11489.
- [22] Zhang X, Zhang J, Liu Z, et al. *Chem Commun*, 2004, 16: 1852~1853.
- [23] Zhang X, Zhang J, Song W, et al. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 1158~1165.
- [24] Yang X, Zhu Z, Dai T, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 1736~1740.
- [25] Kopecká J, Kopecký D, Vrnáta M, et al. *RSC Adv*, 2014, 4: 1551~1558.
- [26] Wei M, Lu Y. *Synth Met*, 2009, 159: 1061~1066.
- [27] Culebras M, Uriol B, Gómez CM, et al. *Phys Chem Chem Phys: PCCP*, 2015, 17: 15140~15145.
- [28] An K H, Jeon K K, Heo J K, et al. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A1058.
- [29] Liu X, Ly J, Han S, et al. *Adv Mater*, 2005, 17: 2727~2732.
- [30] Zhang B, Xu Y, Zheng Y, et al. *Nanoscale Res Lett*, 2011, 6: 431~439.
- [31] Wu T M, Chang H L, Lin Y W. *Compos Sci Technol*, 2009, 69: 639~644.
- [32] Yang L, Li M, Zhang Y, et al. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2013, 25: 1047~1052.
- [33] Huyen D N, Tung N T, Vinh T D, et al. *Sensors*, 2012, 12: 7965~7974.
- [34] Liang L, Gao C, Chen G, et al. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 526~532.
- [35] Wang L, Liu F, Jin C, et al. *RSC Adv*, 2014, 4(86): 46187~46193.
- [36] Zhang Z, Chen G, Wang H, et al. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 1649~1654.

[37] Liang L, Chen G, Guo C Y. *Compos Sci Technol*, 2016, 129: 130~136.

Progress in PPy and Its Composite Thermoelectric Materials

LIANG Li-rong^{1,2}, CHEN Guang-ming^{1*}, GUO Cun-yue^{2*}

(1. *Institute of Chemistry, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*; 2. *School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Recently, due to its good environmental stability, low toxicity and adjustable electrical conductivity, polypyrrole (PPy) as thermoelectric (TE) material has received increasing attention. Controlled fabrication of PPy nanostructures or compounding with high electrically conductive carbon nanoparticles to prepare polymer/carbon nanoparticle composites can effectively improve the TE performance. In this review, the recent developments of PPy and its TE composites are discussed in detail. In addition, the preparation of one-dimensional PPy nanostructures was introduced as well.

Key words: Polypyrrole; Carbon nanoparticle; Composites; Thermoelectric performance