



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114479018 B

(45) 授权公告日 2023.12.19

(21) 申请号 202111638847.9

H10N 10/856 (2023.01)

(22) 申请日 2021.12.28

H05B 3/14 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

(56) 对比文件

申请公布号 CN 114479018 A

CN 103848966 A, 2014.06.11

(43) 申请公布日 2022.05.13

CN 103443163 A, 2013.12.11

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

CN 104321894 A, 2015.01.28

地址 518057 广东省深圳市南山区粤海街道高新技术产业园南区粤兴一道18号香港理工大学产学研大楼205室

KR 20140077250 A, 2014.06.24

(72) 发明人 黄维扬 孙泽林

Pierre-Olivier Schwartz等."Ferrocene-functionalized polyheteroacenes for the use as cathode active material in rechargeable batteries".《RSC Adv.》.2018, 第8卷14193-14200.

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事务所(普通合伙) 44268

审查员 侯尊岩

专利代理人 刘芙蓉

(51) Int.Cl.

权利要求书3页 说明书11页 附图3页

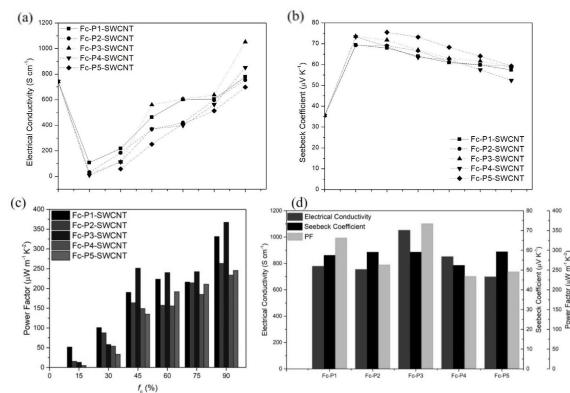
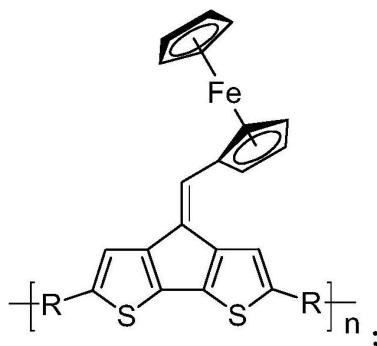
C08G 61/12 (2006.01)

(54) 发明名称

含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物及其制备方法与应用、复合热电薄膜

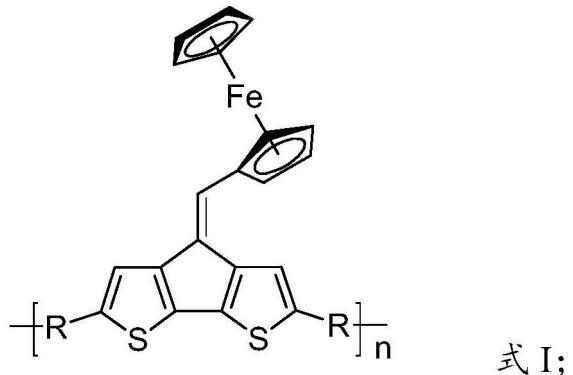
(57) 摘要

本发明公开含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物及其制备方法与应用、复合热电薄膜。该金属有机聚合物的结构通式如下式所示：

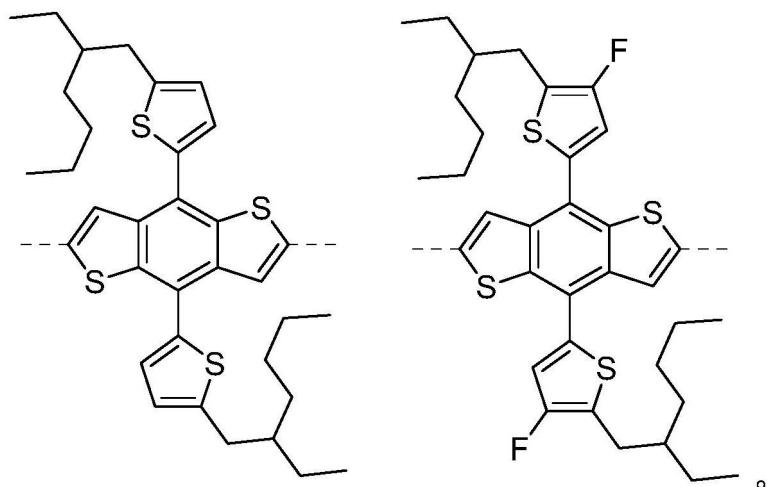
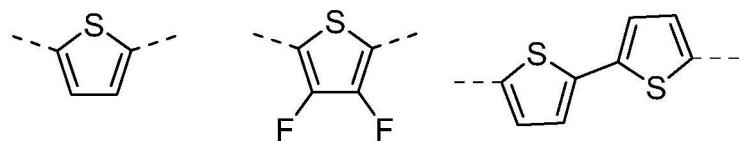


B 基、3,4-二氟噻吩基、联二噻吩基、4,8-双(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩基、4,8-双(5-(2-乙基己基-4-氟)噻吩-2-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩基结构中的任意一种。该金属有机聚合物中,二茂铁官能团与π共

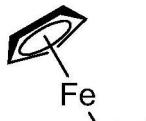
1. 一种含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物, 其特征在于, 其结构通式如式I所示:



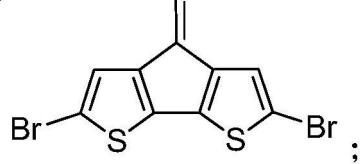
其中, R选自以下基团中的任意一种,虚线代表基团的连接键:



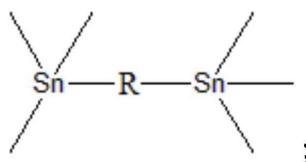
2. 一种权利要求1所述的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物的制备方法, 其特征在于, 包括步骤:



提供化合物1, 所述化合物1的结构式:



提供化合物2,所述化合物2的结构式:



将所述化合物1与所述化合物2加入到第一有机溶剂中,并加入催化剂,进行Stille偶联反应,得到式I所示的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物。

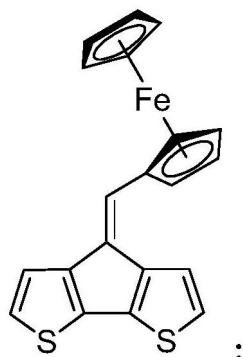
3. 根据权利要求2所述的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物的制备方法,其特征在于,所述第一有机溶剂为甲苯;和/或,所述催化剂为四(三苯基膦)钯。

4. 根据权利要求2所述的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物的制备方法,其特征在于,所述化合物2、化合物1和催化剂的摩尔比为1:1:0.05。

5. 根据权利要求2所述的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物的制备方法,其特征在于,所述Stille偶联反应的温度为105-125℃,所述Stille偶联反应的时间为45-50小时。

6. 根据权利要求2所述的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物的制备方法,其特征在于,所述化合物1的制备方法,包括步骤:

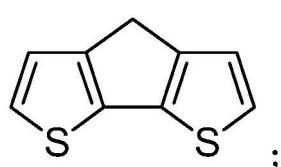
提供化合物3,所述化合物3的结构式:



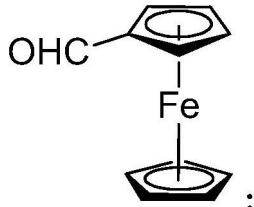
在惰性气体保护下,将所述化合物3与N-溴代丁二酰亚胺于第二有机溶剂中避光室温下搅拌,反应完毕过硅胶柱后,用淋洗液淋洗,得到所述化合物1。

7. 根据权利要求6所述的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物的制备方法,其特征在于,所述化合物3的制备方法,包括步骤:

提供化合物4,所述化合物4的结构式:



提供化合物5,所述化合物5的结构式:



在惰性气体保护下,低温条件下向含有二异丙醇胺的第三有机溶剂中注入正丁基锂,后加热至0℃,30分钟内溶液变为浅黄色;

将浅黄色溶液加入低温保护的化合物4溶液中,搅拌后加入化合物5,后升温至室温,进行搅拌反应;

反应完毕后加入无水乙醚稀释，并萃取，有机相经无水硫酸镁进行干燥，过硅胶柱后，用淋洗液淋洗，得到所述化合物3。

8. 一种权利要求1所述的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物在热电领域中的应用。

9. 一种复合热电薄膜，其特征在于，所述复合热电薄膜包括权利要求1所述的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物和单壁碳纳米管。

10. 根据权利要求9所述的复合热电薄膜，其特征在于，所述复合热电薄膜中，所述单壁碳纳米管的质量分数为15% -90%。

含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物及其制备方法与应用、复合热电薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及热电材料领域,尤其涉及一种含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物及其制备方法与应用、复合热电薄膜。

背景技术

[0002] 随着全球经济的迅猛发展,电力需求不断增加,全球化石能源日趋枯竭,化石燃料逐渐不能满足日益增长的电力需求,能源与环境问题日益突出,绿色能源研究日趋重要。研发高效,低成本,环境友好型能源成为亟待解决的问题之一。另一方面,热量被认为是可再生能源,人类无处不在的在日常生活和工业生产中产生大量废热,并且这些废热不可避免的对全球气候及生活环境造成了巨大的污染。热电材料是实现热能和电能相互转化的功能材料,其不仅可以利用自然界温差和工业废热进行热电发电,具有良好的综合社会效益,还能利用帕尔帖效应制成的热电制冷机可为超导材料、微电子系统、光通信激光二极管以及红外线传感器等提供调温系统。基于此背景,热电材料由于能够有效地将废弃热能转化成电能,已经成为了近年来国际上的研究热点之一。

[0003] 热电材料(又称温差电材料)是一类通过塞贝克(Seebeck)效应和帕尔贴(Peltier)效应实现热能和电能相互转化的功能材料。随着近年来微电子技术、航天技术、超导技术的发展以及能源与环境问题的日益加重,开发具有体积小、重量轻、坚固、无噪音、无污染、寿命长、可有效利用低密度热量等优点的热电材料再次激发起科研人员浓烈的研究兴趣,它们在能源、环境、航天、微电子等领域的应用占据越来越重要的地位。同时,与其他清洁能源如太阳能、风能相比,热电材料具有更多的功能和更为广泛的应用。例如,它可以优化电冰箱的制冷功能,并且能够利用日常生活和工业生产中产生的大量废热产生新动力。如果可以将热电材料广泛的应用到生产生活中,必可减少能源消耗和温室气体的排放,起到节能环保,废弃热能再利用的目的。所以,热电材料的开发及利用可以很大程度上为能源和环境问题提供较为先进的解决方案。深圳市目前在我国电子信息行业发展中处于领先地位,因此研发新型高效热电材料对于推动我市的经济发展具有重要作用。

发明内容

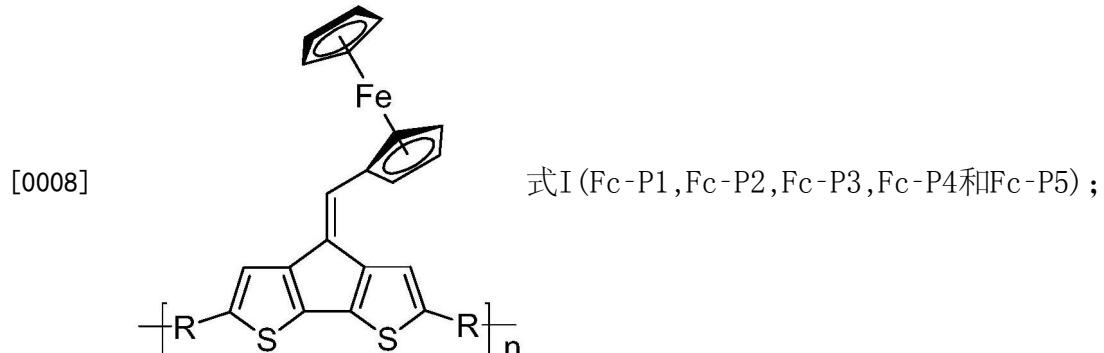
[0004] 热电材料一般分为无机热电材料和有机热电材料。而本发明主要集中在金属有机热电材料方面,为了进一步提高热电转换效率、降低期间成本、拓展热电材料在柔性电子领域的应用,开发溶液可加工有机热电材料非常有必要。

[0005] π 共轭材料由于其光学和电化学方面的独特性质而受到关注。其中,由于低聚噻吩及其衍生物在中性和氧化态下均具有优异的环境稳定性。由于二茂铁具有夹心型结构和芳香性的高度富电子体系,热稳定性好,有良好的反应活性,较易进行结构修饰,在大多数常见溶剂中可经受可逆的单电子氧化,具有易受环境影响的可逆氧化还原电对的特点,可用于合成氧化还原型大环化合物。在此基础上,本发明将具有氧化还原功能的二茂铁基团成

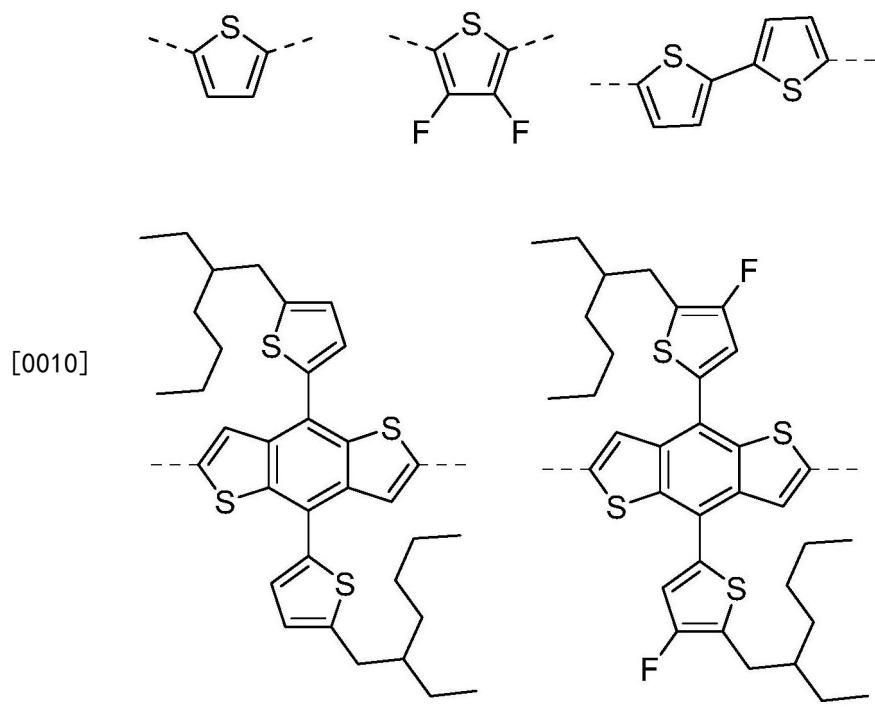
功引入到含有联噻吩结构的共轭体系中,二茂铁官能团与 π 共轭体系之间具有一定的相互作用,从而会影响聚合物结构的电化学性质,有望进一步提高材料的导电性。此外,本发明还将通过掺杂无机纳米材料制备聚合物基热电纳米复合材料,结合聚合物低 κ 、溶液可加工性、柔韧性与纳米填料高PF的优势,制备高效热电器件。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 本发明的第一方面,提供一种含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物,其中,其结构通式如式I所示(式I包括:Fc-P1,Fc-P2,Fc-P3,Fc-P4和Fc-P5):



[0009] 其中,R选自噻吩基、3,4-二氟噻吩基、联二噻吩基、4,8-双(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩基、4,8-双(5-(2-乙基己基-4-氟)噻吩-2-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩基结构中的任意一种。即,R选自以下基团中的任意一种,虚线代表基团的连接键:



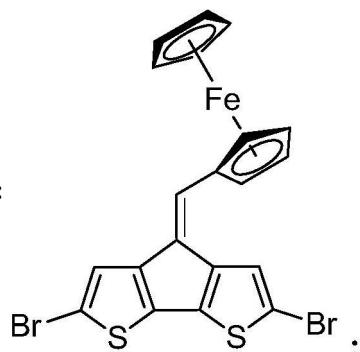
[0011] 本发明提供了一类含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物,此聚合物特征在于引入了具有夹心型结构和芳香性的高度富电子体系的二茂铁基,此基团热稳定性好,有良好的反应活性,较易进行结构修饰,在大多数常见溶剂中可经受可逆的单电子氧化,具有易受环境影响的可逆氧化还原电对的特点,可用于合成氧化还原型大环化合物,在此基础上,将具有氧化还原功能的二茂铁基团成功引入到环戊二噻吩结构的共轭体系中,环戊二

噻吩可引入不同官能团R进行修饰。

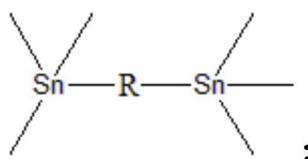
[0012] 本发明含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物的制备方法简单易实现且成本低廉。

[0013] 本发明的第二方面,提供一种本发明所述的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物的制备方法,其中,包括步骤:

[0014] S1、提供2,6-二溴-4-次甲基二茂铁-4H-环戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩,记为化合物1,所述化合物1的结构式:



[0015] S2、提供化合物2,所述化合物2的结构式: 其中所述R与上述



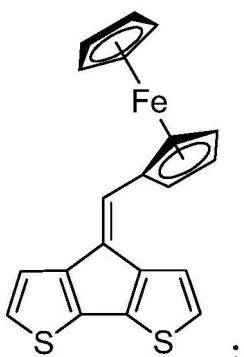
结构通式I中的R相同;

[0016] S3、将所述化合物1与所述化合物2加入到第一有机溶剂中,并加入催化剂,进行Stille偶联反应,得到式I所示的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物。

[0017] 步骤S1中,在一种实施方式中,所述化合物1的制备方法,包括步骤:

[0018] S11、提供4-次甲基二茂铁-4H-环戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩,记为化合物3,所述化

合物3的结构式:



[0019] S12、在惰性气体(如氮气)保护下,将所述化合物3与N-溴代丁二酰亚胺(NBS)于第二有机溶剂中避光室温下搅拌,反应完毕过硅胶柱后,用淋洗液淋洗,得到所述化合物1。其中,所述室温指的是16-25℃。

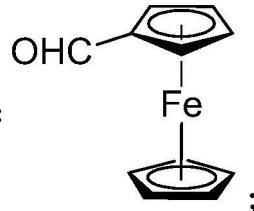
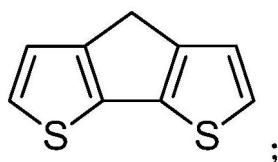
[0020] 进一步地,所述第二有机溶剂为三氯甲烷等不限于此。

[0021] 进一步地,所述淋洗液由石油醚和乙酸乙酯组成。

[0022] 进一步地,所述搅拌时间为10-14小时,如12小时。

[0023] 步骤S11中,在一种实施方式中,所述化合物3的制备方法,包括步骤:

[0024] S111、提供4H-环戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩,记为化合物4,所述化合物4的结构式:



[0025] S112、提供二茂铁甲醛,记为化合物5,所述化合物5的结构式:

[0026] S113、在惰性气体(如氮气)保护下,低温条件下(如-78℃下)向含有二异丙醇胺(DIPA)的第三有机溶剂中缓慢注入正丁基锂,后加热至0℃,30分钟内溶液变为浅黄色;

[0027] S114、将浅黄色溶液加入低温保护的化合物4溶液中,搅拌均匀后加入化合物5,后升温至室温,进行搅拌反应;

[0028] S115、反应完毕后加入无水乙醚稀释,并萃取,有机相经无水硫酸镁进行干燥,过硅胶柱后,用淋洗液淋洗,得到所述化合物3。

[0029] 进一步地,所述DIPA、正丁基锂、化合物4与化合物5的摩尔比为1.02:1.02:1:1.02。

[0030] 进一步地,所述第三有机溶剂为四氢呋喃等但不限于此。

[0031] 步骤S114中,进一步地,所述低温保护温度选择-78℃。

[0032] 步骤S114中,进一步地,室温下搅拌时间为10-14小时,如12小时。

[0033] 步骤S115中,进一步地,所述淋洗液由石油醚和乙酸乙酯组成。

[0034] 在一种实施方式中,步骤S3具体包括:在惰性气体保护下,将2,6-二溴4-次甲基二茂铁-4H-环戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩(即化合物1)与含有不同R基的双锡试剂(即化合物2)于有机溶剂中混合均匀,加入催化剂,加热至回流进行Stille偶联聚合反应,反应完毕后得到式I所示的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物。

[0035] 进一步地,所述有机溶剂为甲苯等不限于此。

[0036] 进一步地,所述催化剂为四(三苯基膦)钯($Pd(PPh_3)_4$)等不限于此。

[0037] 进一步地,所述化合物2、化合物1和催化剂的摩尔比为1:1:0.05。

[0038] 进一步地,所述Stille偶联反应的温度为105-125℃(如120℃),所述Stille偶联反应的时间为45-50小时(如48小时)。

[0039] 本发明的第三方面,提供一种本发明所述的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物在热电领域中的应用。本发明该聚合物作为金属有机聚合物在热电领域中应用。

[0040] 本发明的第四方面,提供一种复合热电薄膜,其中,所述复合热电薄膜包括本发明所述的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物和单壁碳纳米管。

[0041] 本发明的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物可以与单壁碳纳米管进行复合产生协同作用,表现出性能稳定的P型半导体性质,拓宽了P型有机热电材料的研究范围。

[0042] 进一步地,所述复合热电薄膜由本发明所述的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物和单壁碳纳米管组成。

[0043] 进一步地,所述复合热电薄膜中,所述单壁碳纳米管的质量分数为15%-90%。

[0044] 本发明设计并合成了一类含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物,将具有氧化还原功能的二茂铁基团成功引入到含有联噻吩结构的共轭体系中,二茂铁官能团与 π 共轭体系之间具有一定的相互作用,从而会影响聚合物结构的电化学性质,提高了材料的导电性。

[0045] 本发明提供的复合热电薄膜具有较高的Seebeck系数和导电率,使得复合热电薄膜具有优异的热电性能。通过调整复合热电薄膜中SWCNT的负载率(f_c) (从15%逐渐增加到90%),可以得到具有较高热电性能的薄膜材料,最高PF值为 $367.37\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。

附图说明

[0046] 图1为Fc-P1-SWCNT、Fc-P2-SWCNT、Fc-P3-SWCNT、Fc-P4-SWCNT以及Fc-P5-SWCNT复合热电薄膜与纯SWCNT的Raman谱图。

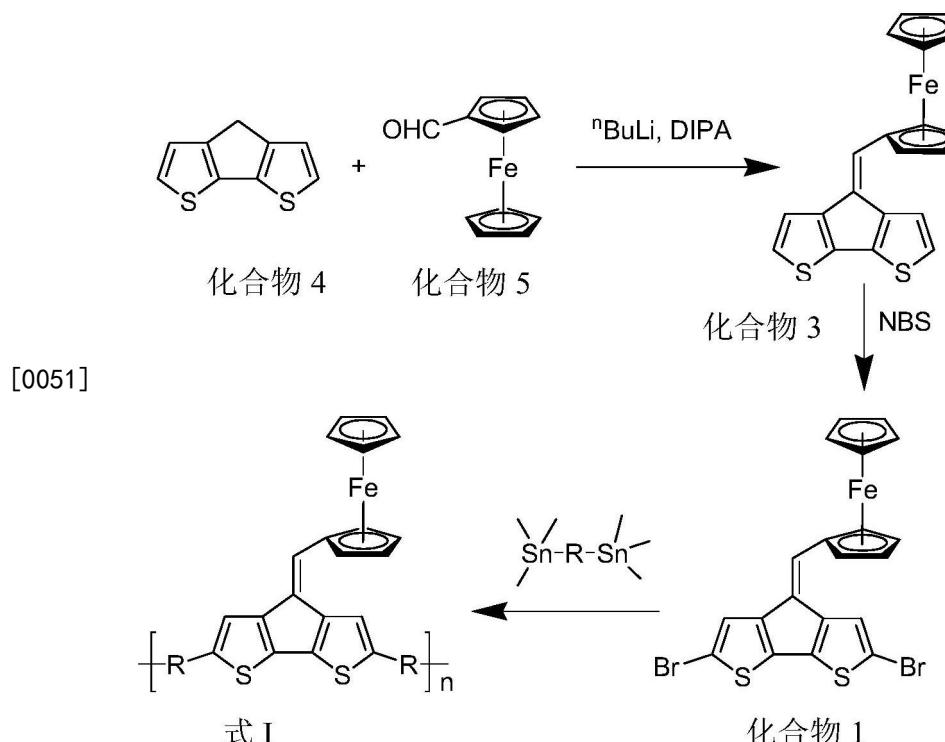
[0047] 图2为不同SWCNT负载率的Fc-P1-SWCNT复合热电薄膜的场发射扫描电镜图。

[0048] 图3中, (a) 为Fc-P1-SWCNT、Fc-P2-SWCNT、Fc-P3-SWCNT、Fc-P4-SWCNT以及Fc-P5-SWCNT复合热电薄膜在不同SWCNT负载率下的电导率; (b) 为Fc-P1-SWCNT、Fc-P2-SWCNT、Fc-P3-SWCNT、Fc-P4-SWCNT以及Fc-P5-SWCNT复合热电薄膜在不同SWCNT负载率下的塞贝克系数; (c) 为Fc-P1-SWCNT、Fc-P2-SWCNT、Fc-P3-SWCNT、Fc-P4-SWCNT以及Fc-P5-SWCNT复合热电薄膜在不同SWCNT负载率下的PF值; (d) 为Fc-P1-SWCNT、Fc-P2-SWCNT、Fc-P3-SWCNT、Fc-P4-SWCNT以及Fc-P5-SWCNT复合热电薄膜的电导率、塞贝克系数和PF值。

具体实施方式

[0049] 本发明提供一种含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物及其制备方法与应用、复合热电薄膜,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0050] 本发明提供化合物3、化合物1、式I的制备方法,其反应方程式如下所示:



[0052] 下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。所述浓度如无特别说明,均为质量百分浓度。

[0053] 实施例1

[0054] 化合物3的制备步骤如下：

[0055] 在-78℃下向含有二异丙醇胺(DIPA)(748.5mg,5.62mmol)的四氢呋喃(17mL)溶液中缓慢注入正丁基锂(2.25mL,5.62mmol),后加热至0℃,30分钟内溶液变为浅黄色。在反应瓶中将化合物4(998.3mg,5.60mmol)溶于8mL四氢呋喃中,并将溶液冷却至-78℃,然后将浅黄色溶液加入至反应液中,搅拌5分钟后,加入化合物5(120.29mg,5.62mmol),将反应升温至室温,并继续搅拌过夜。反应结束反应液呈深红色,加入无水乙醚稀释,并萃取,有机相经无水硫酸镁进行干燥。后用柱层析法纯化粗产物,得到红色粉末状产物,即化合物3,产率为57%。

[0056] 产物的核磁表征数据: ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) : δ 7.54 (s, 1H), 7.12 ~ 7.4 (m, 3H), 6.94 (s, 1H), 5.04 (s, 2H, Fc), 4.77 (s, 2H, Fc), 4.46 (s, 5H, Fc)。

[0057] 实施例2、

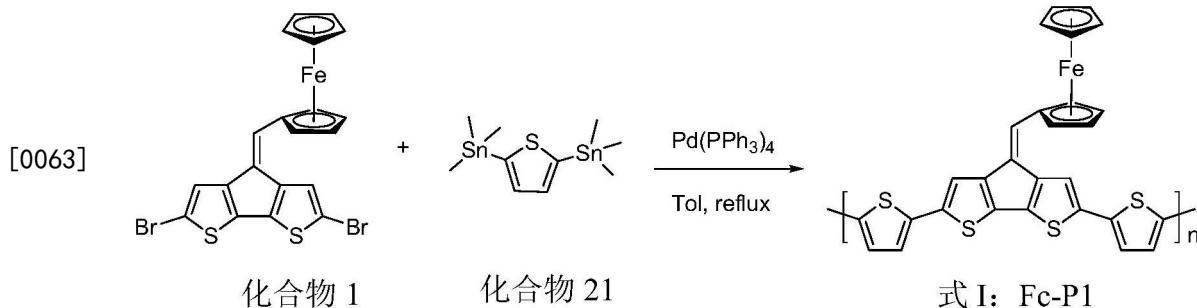
[0058] 化合物1的制备步骤如下：

[0059] 在氩气保护下,将化合物3(374mg,1.0mmol)和N-溴代丁二酰亚胺(NBS)(391.6mg,2.2mmol)溶解于10mL三氯甲烷中,避光室温下搅拌12小时。反应结束后,用柱层析法纯化粗产物,得到深红色粉末状产物,即化合物1,产率为70%。

[0060] 产物的核磁表征数据: ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) : 87.67 (s, 1H), 7.09 (s, 1H), 6.77 (s, 1H), 5.12 (s, 2H, Fc), 4.94 (s, 2H, Fc), 4.59 (s, 5H, Fc)。

[0061] 实施例3

[0062] 聚4- (二茂铁次甲基) -2- (噻吩-2-基) -4H-环戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩(记为Fc-P1)的制备路线和制备步骤分别如下:



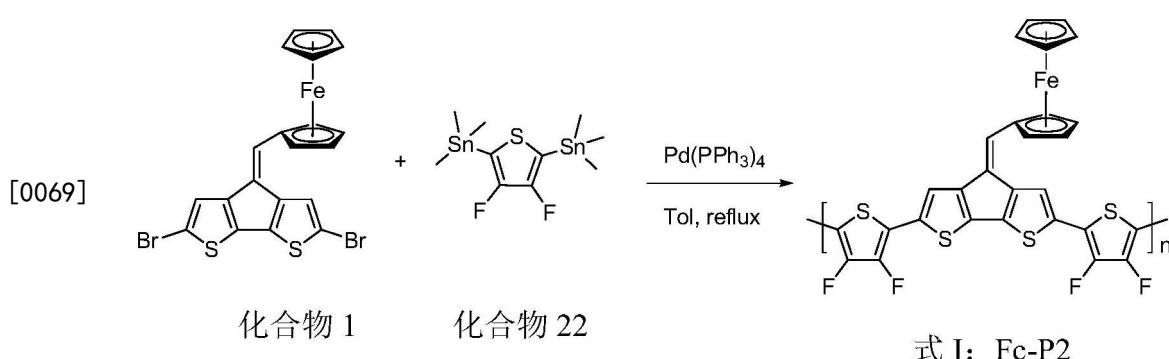
[0064] 氩气保护下,将化合物1(71.2mg,0.134mmol)和化合物21(54.8mg,0.134mmol)溶解于8mL甲苯中,氩气环境下加入8mg催化剂Pd(PPh₃)₄,加热回流48小时。反应结束后,加入100mL甲醇,有黑色粉末状沉淀析出,过滤并用甲醇充分洗涤后得到终产物Fc-P1,产率为77%。该产物的FTIR数据如下:

[0065] FTIR(KBr pellet cm⁻¹): 3105(C-H stretching,Fc), 1619(C=C stretching, Ar), 1406(C=C stretching,Fc), 1176, 1109, 1050(C-C stretching,Fc), 812(C-H bending,Fc), 483(C-Fe)。

[0066] Ar ,1406(C=C stretching,Fc), 1176,1109,1050(C-C stretching,Fc), 812(C-H bending,Fc), 483(C-Fe)。

[0067] 实施例4

[0068] 聚4-(二茂铁次甲基)-2-(噻吩-3,4-二氟-2-基)-4H-环戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩(记为Fc-P2)的制备路线和制备步骤分别如下:

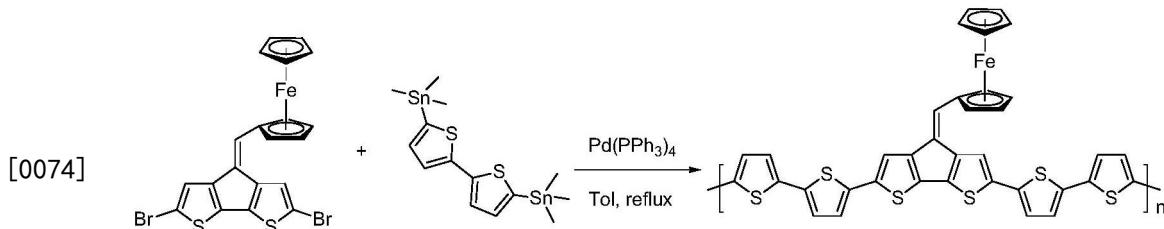


[0070] 氩气保护下,将化合物1(71.2mg,0.134mmol)和化合物22(59.8mg,0.134mmol)溶解于8mL甲苯中,氩气环境下加入8mg催化剂Pd(PPh₃)₄,加热回流48小时。反应结束后,加入100mL甲醇,有黑色粉末状沉淀析出,过滤并用甲醇充分洗涤后得到终产物Fc-P2,产率为79%。该产物的FTIR数据如下:

[0071] FTIR(KBr pellet cm⁻¹): 3122(C-H stretching,Fc), 1619(C=C stretching, Ar), 1402(C=C stretching,Fc), 1176, 1109, 1042(C-C stretching,Fc), 808(C-H bending,Fc), 489(C-Fe)。

[0072] 实施例5

[0073] 聚4-(二茂铁次甲基)-2-(联二噻吩-2-基)-4H-环戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩(记为Fc-P3)的制备路线和制备步骤分别如下:



式 I: Fc-P3

化合物 1

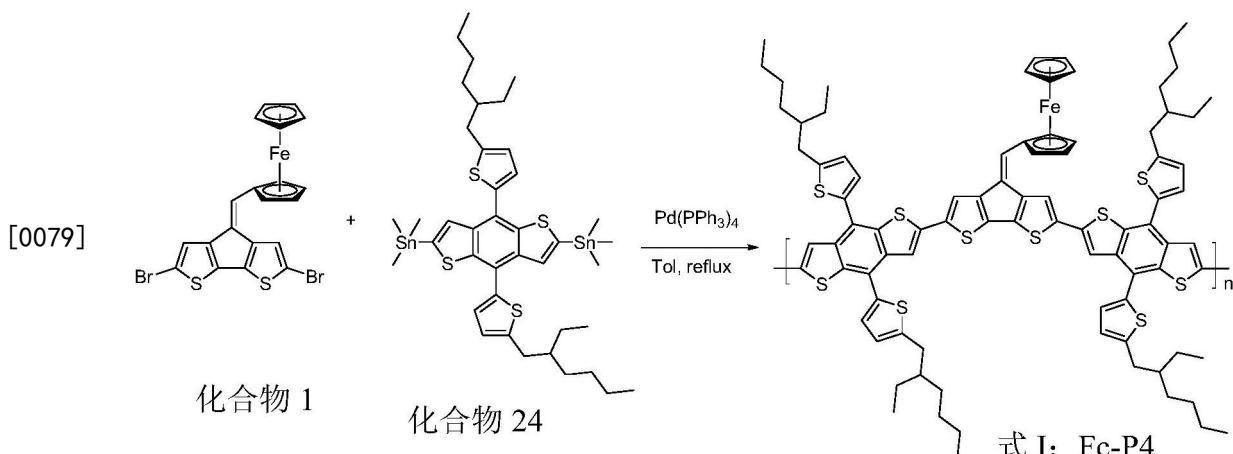
化合物 23

[0075] 氩气保护下,将化合物1(71.2mg,0.134mmol)和化合物23(65.9mg,0.134mmol)溶解于8mL甲苯中,氩气环境下加入8mg催化剂Pd(PPh₃)₄,加热回流48小时。反应结束后,加入100mL甲醇,过滤并用甲醇充分洗涤后得到终产物Fc-P3,产率为71%。该产物的FTIR数据如下:

[0076] FTIR (KBr pellet cm⁻¹): 3095 (C-H stretching, Fc), 1623 (C=C stretching, Ar), 1406 (C=C stretching, Fc), 1176, 1122, 1027 (C-C stretching, Fc), 789 (C-H bending, Fc), 493 (C-Fe)。

[0077] 实施例6

[0078] 聚2-(4-(二茂铁次甲基)-4H-环戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2-基)-4,8-双(5-(2-乙基己基)噻吩-2-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(记为Fc-P4)的制备路线和制备步骤分别如下:



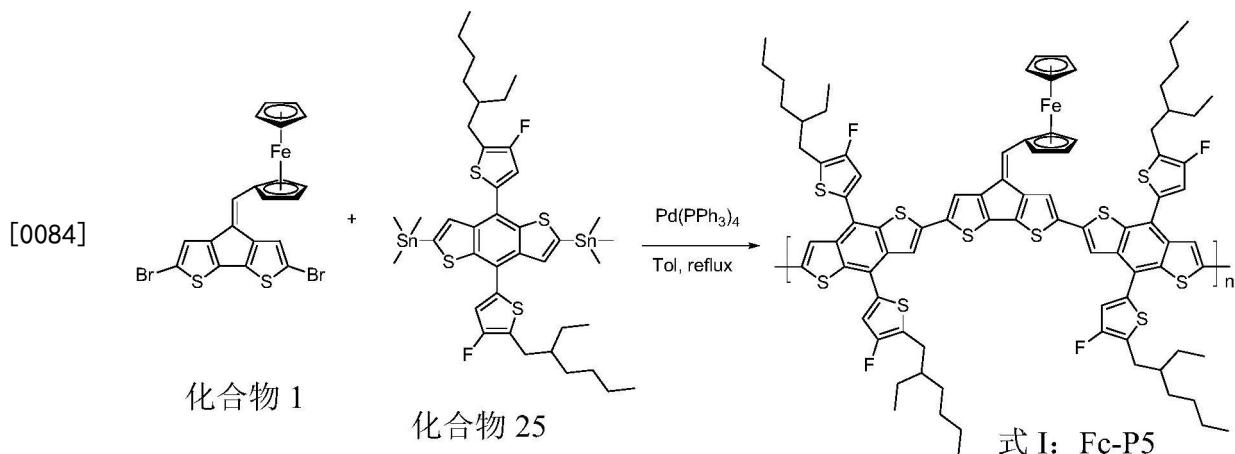
式 I: Fc-P4

[0080] 氩气保护下,将化合物1(71.2mg,0.134mmol)和化合物24(121.3mg,0.134mmol)溶解于8mL甲苯中,氩气环境下加入8mg催化剂Pd(PPh₃)₄,加热回流48小时。反应结束后,加入100mL甲醇,过滤并用甲醇充分洗涤后得到终产物Fc-P4,产率为82%。该产物的FTIR数据如下:

[0081] FTIR (KBr pellet cm⁻¹): 3150 (C-H stretching, Fc), 1616 (C=C stretching, Ar), 1400 (C=C stretching, Fc), 1167, 1035, 877, 802, 577, 486 (C-Fe)。

[0082] 实施例7

[0083] 聚2-(4-(二茂铁次甲基)-4H-环戊[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2-基)-4,8-双(5-(2-乙基己基-3-氟)噻吩-2-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(记为Fc-P5)的制备路线和制备步骤分别如下:



[0085] 氩气保护下,将化合物1(71.2mg,0.134mmol)和化合物25(126.1mg,0.134mmol)溶解于8mL甲苯中,氩气环境下加入8mg催化剂Pd(PPh₃)₄,加热回流48小时。反应结束后,加入100mL甲醇,过滤并用甲醇充分洗涤后得到终产物Fc-P5,产率为80%。该产物的FTIR数据如下:

[0086] FTIR (KBr pellet cm⁻¹): 3139 (C-H stretching, Fc), 1623 (C=C stretching, Ar), 1399 (C=C stretching, Fc), 1313, 1174, 1106, 1029, 1035, 994, 804, 563, 477 (C-Fe)。

[0087] 应用实施例

[0088] 本发明的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物可以与单壁碳纳米管进行复合产生协同作用,表现出性能稳定的P型半导体性质,拓宽了p型有机热电材料的研究范围。

[0089] 含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物与单壁碳纳米管进行复合的具体操作过程为:

[0090] 表1、含单壁碳纳米管/含二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物复合材料配方表

	复合材料样品 单壁碳纳米管 (SWCNT) 的 质量分数/ %	含二茂铁的环戊二噻吩型金属有机 聚合物(Fc-Polymer) (Fc-Polymer 分别 代表 Fc-P1 - Fc-P5) 的质量分数/ %	
[0091]	Fc-Polymer-SWCNT (f_c 为 15%)	15	85
	Fc-Polymer-SWCNT (f_c 为 30%)	30	70
	Fc-Polymer-SWCNT (f_c 为 45%)	45	55
	Fc-Polymer-SWCNT (f_c 为 60%)	60	40
	Fc-Polymer-SWCNT (f_c 为 75%)	75	25
[0092]	Fc-Polymer-SWCNT (f_c 为 90%)	90	10

[0093] 使用超声仪在冰水浴中将 SWCNT 分散在无水氯苯中 5 小时, 得到 SWCNT 分散液(浓度为 1mg/mL)。然后按表 1 比例关系配方表, 分别将不同质量的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物添加到 SWCNT 分散液中, 继续超声 3h, 将制备得到的同比例的聚合物-SWCNT 的复合材料溶液用滴涂的方式滴加到 $15 \times 15\text{mm}^2$ 的玻璃基底载玻片上, 直至溶剂彻底挥发后成膜。

[0094] 图 1 为 Fc-P1-SWCNT、Fc-P2-SWCNT、Fc-P3-SWCNT、Fc-P4-SWCNT 以及 Fc-P5-SWCNT 复合热电薄膜与纯 SWCNT 的 Raman 谱图, 其中复合热电薄膜中 SWCNT 负载率(即质量分数, 用 f_c 表示) 均为 90%。从图中可以看到, 纯 SWCNT 的 G band ($\sim 1591\text{cm}^{-1}$)、D band ($\sim 1308\text{cm}^{-1}$) 和 G' band ($\sim 2590\text{cm}^{-1}$)。SWCNT 与复合热电薄膜的特征拉曼带包括代表 sp^2 杂化碳原子面内伸缩振动的 G 带, 以及与缺陷引起的共振散射相关的 D 带。所有薄膜都表现出小的 D 峰, 复合热电薄膜的 D/G 峰比与原始 SWCNT 的 D/G 峰比相差不大, 表明在薄膜制造过程中没有观察到明显的结构缺陷。另外复合后的薄膜与纯 SWCNT 薄膜相比, 其 G 带可观察到微小的位移, 这也表明了含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物和单壁碳纳米管之间进行了有效复合。

[0095] 使用场发射扫描电镜对不同 SWCNT 负载率(f_c 分别为 15%、30%、45%、60%、75%、90%) 的 Fc-P1-SWCNT 复合热电薄膜的表面进行了放大扫描, 结果如图 2 所示, 从图中可以看出, 当 SWCNT 的负载率为 15% 时, 聚合物分子在复合薄膜的表面观察到聚集的现象, 随着 SWCNT 含量的逐渐增加, 聚集现象开始减弱, 在负载率达到 60% 时, 分散较为均匀, 在负载率为 90% 时, 分散效果最佳。

[0096] Fc-Polymer-SWCNT复合热电薄膜的热电性能是利用武汉嘉仪通薄膜热电测试系统来进行测试的。

[0097] Fc-Polymer-SWCNT复合热电薄膜的热电性能如图3所示。随着SWCNT负载率(f_c)从15%逐渐增加到90%，复合热电薄膜的电导率增加。值得注意的是，通过添加含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物，当SWCNT的复合比例为90% ($f_c = 90\%$)时，发现复合热电薄膜与纯SWCNT薄膜相比具有更高的电导率，这表明有机聚合物在提高 σ 值方面发挥了重要作用。最高的 σ 值由Fc-P3-SWCNT获得，导电率为 $1051.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，其次是Fc-P4-SWCNT ($851.7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)，Fc-P1-SWCNT ($778.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和Fc-P2-SWCNT ($754.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)，Fc-P5-SWCNT ($698.3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

[0098] 此外，塞贝克系数随着SWCNT负载率的增加而降低。在SWCNT负载率(f_c)为90%时，优化的PF值在塞贝克系数和电导率之间存在折衷。功率因子PF是由Seebeck系数和导电率共同决定的，PF的整体趋势是随着SWCNT含量的增加而上升的，其中Fc-P3-SWCNT的SWCNT负载率为90%时，其PF值达到最高 $367.37 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。

[0099] 综上所述，本发明提供的含有二茂铁的环戊二噻吩型金属有机聚合物具有较高的Seebeck系数和导电率，这使得本发明制备的复合热电薄膜具有优异的热电性能；并且本发明提供的制备方法简单易实现且成本低廉。

[0100] 应当理解的是，本发明的应用不限于上述的举例，对本领域普通技术人员来说，可以根据上述说明加以改进或变换，所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

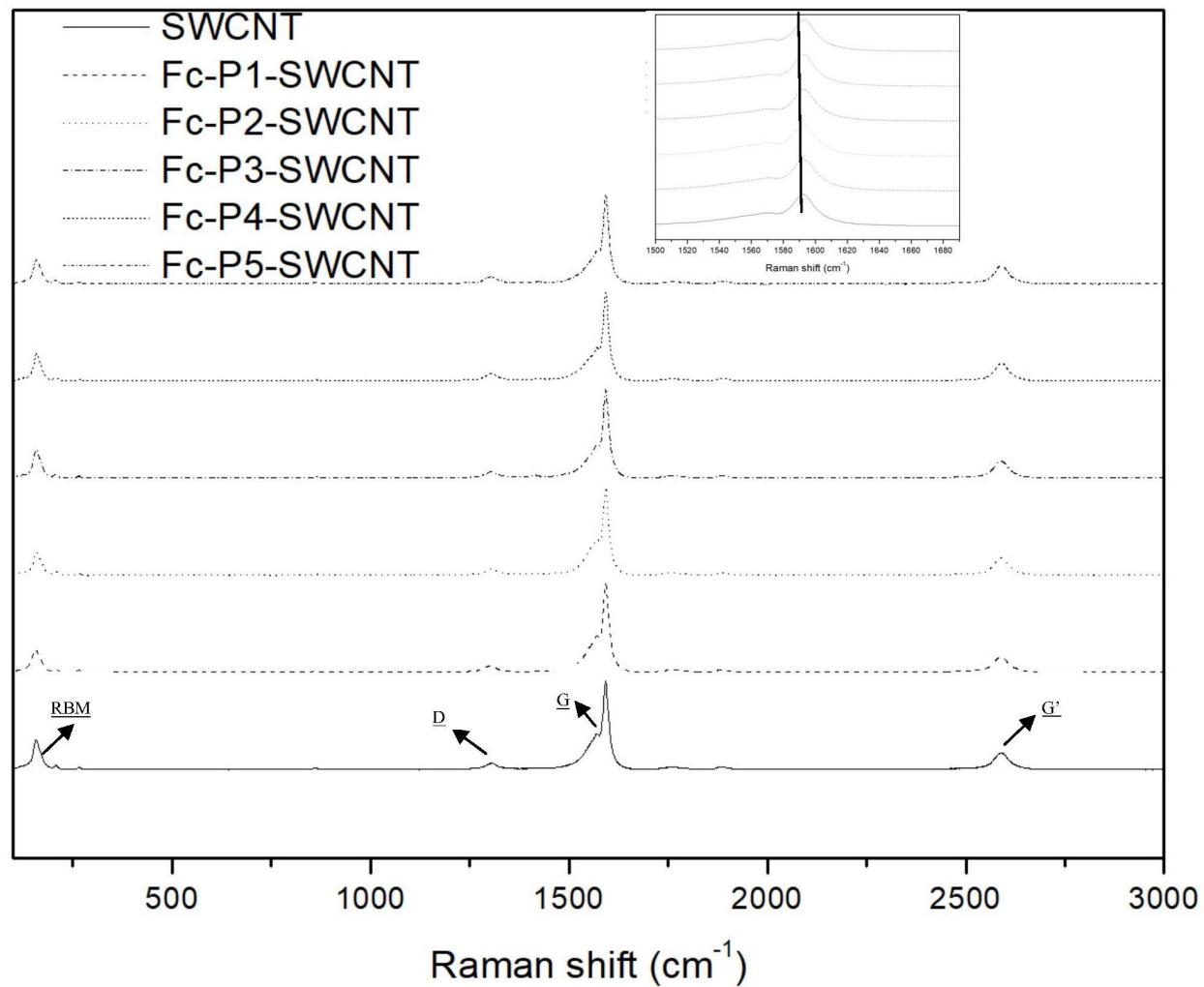


图1

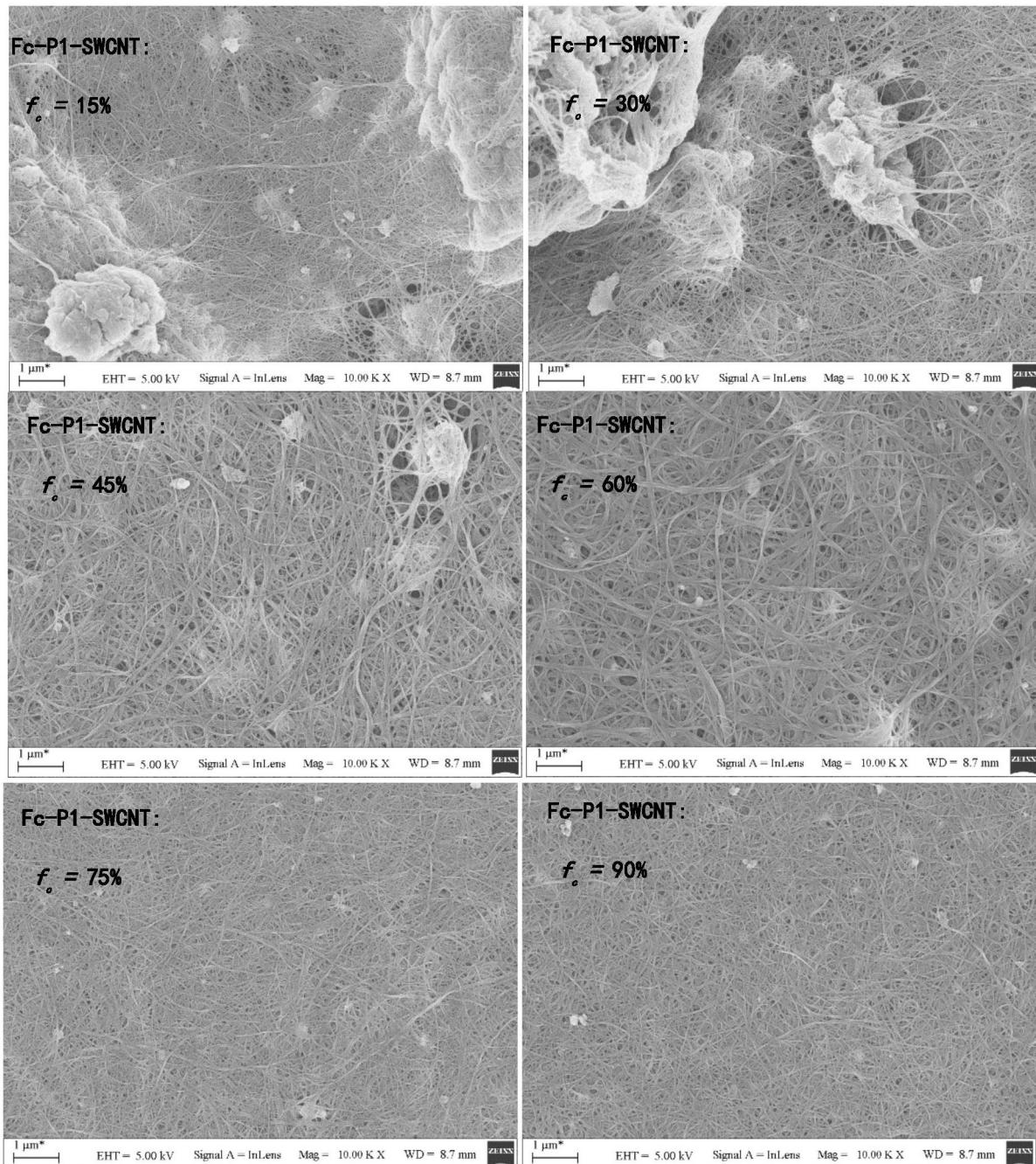


图2

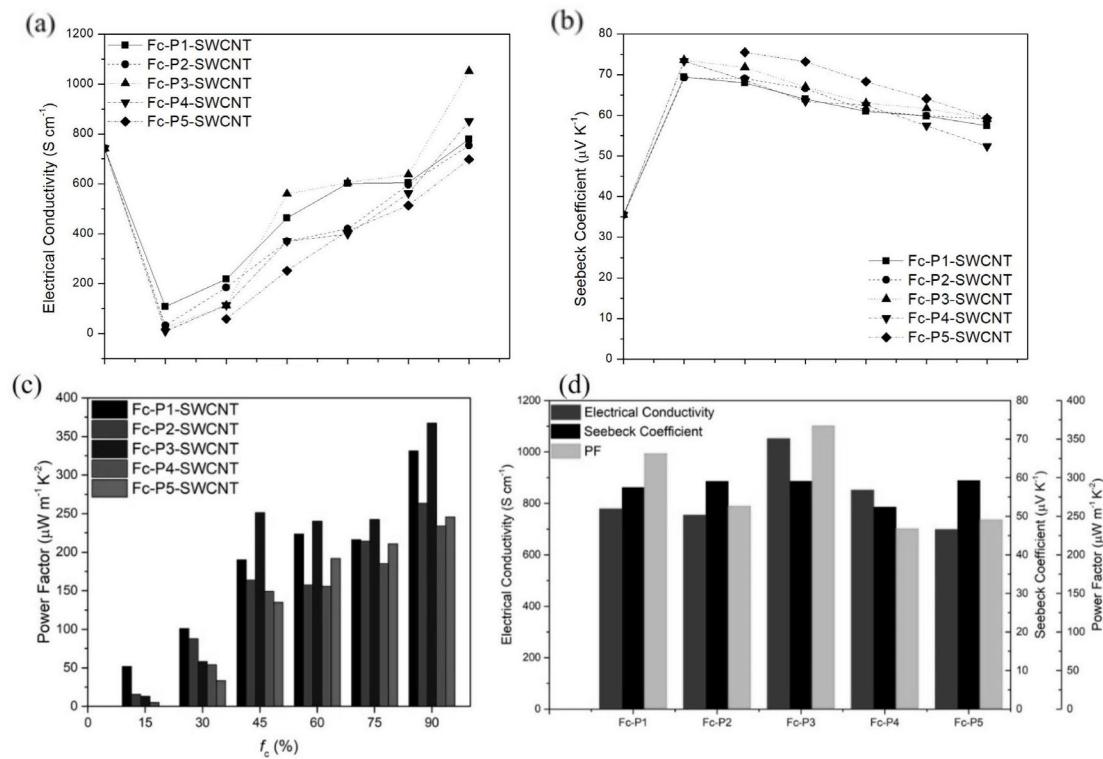


图3