



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114891188 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 15

(21) 申请号 202210392594.X

H05B 3/14 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.14

H05B 3/20 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114891188 A

(43) 申请公布日 2022.08.12

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

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

(56) 对比文件

CN 101045796 A, 2007.10.03

CN 104804047 A, 2015.07.29

CN 110862381 A, 2020.03.06

CN 112500576 A, 2021.03.16

WO 2018006530 A1, 2018.01.11

审查员 侯尊岩

(72) 发明人 黄维扬 孙泽林 刘美彤

(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

专利代理师 刘芙蓉

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006.01)

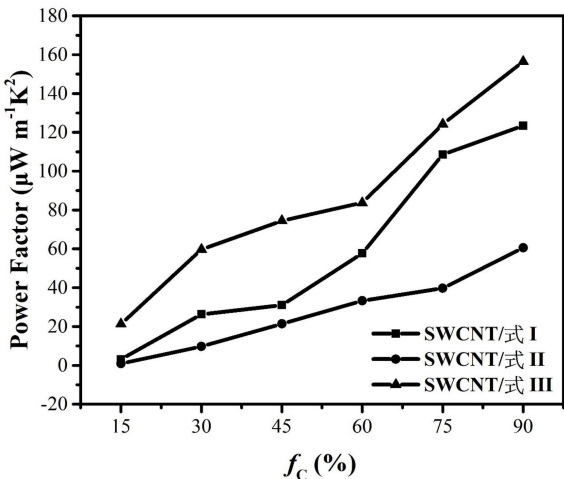
权利要求书3页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

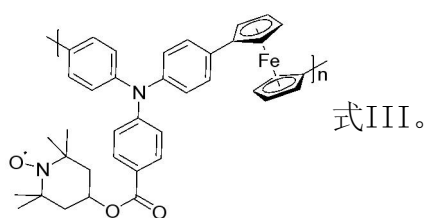
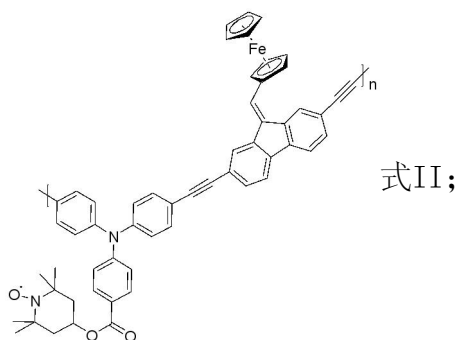
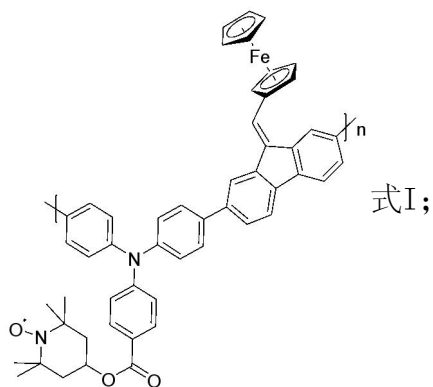
含有氮氧自由基与二茂铁基团的共轭有机
金属聚合物及制备方法与应用、复合热电薄膜

(57) 摘要

本发明公开含有氮氧自由基与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物及制备方法与应用、复合热电薄膜。本发明提供了三种金属有机共轭聚合物,包括:9-(二茂铁基亚甲基)-9H-芴以单键形式与含TEMPO的三苯胺相连的聚合物;9-(二茂铁基亚甲基)-9H-芴以三键形式与含TEMPO的三苯胺相连的聚合物;二茂铁基团直接以单键形式与含TEMPO的三苯胺相连的聚合物。本发明所述金属有机共轭聚合物与单壁碳纳米管(SWCNTs)形成复合材料,研究其在热电领域的应用,本发明复合热电薄膜中的最高功率因数(PF)为 $156.5 \pm 1.6 \mu W m^{-1} K^{-2}$ 。

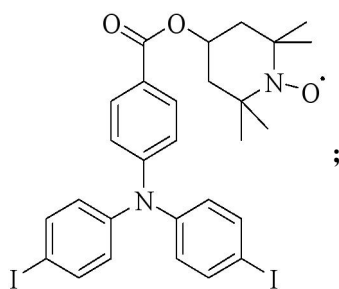


1.一种含有氮氧自由基与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物,所述共轭有机金属聚合物的结构式如式I、式II或式III所示:

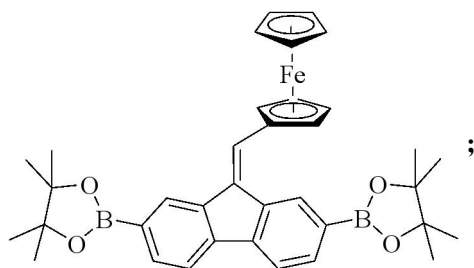


2.一种权利要求1所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物的制备方法,其特征在于,包括步骤:

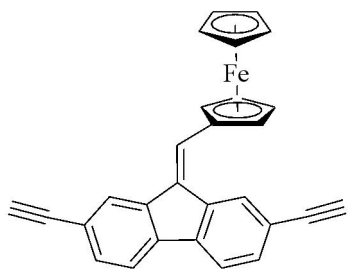
提供化合物1,所述化合物1的结构式:



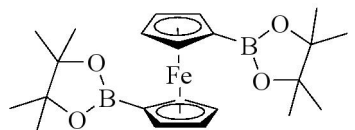
提供化合物2,所述化合物2的结构式:



提供化合物3,所述化合物3的结构式:



提供化合物4,所述化合物4的结构式:



将所述化合物1与所述化合物2加入到甲苯中,并加入催化剂,进行Suzuki偶联反应,得到式I所示的共轭有机金属聚合物;

将所述化合物1与所述化合物4加入到甲苯中,并加入催化剂,进行Suzuki偶联反应,得到式III所示的共轭有机金属聚合物;

将所述化合物1与所述化合物3加入到二氧六环与二异丙胺溶剂中,并加入催化剂,进行Sonogashira反应,得到式II所示的共轭有机金属聚合物。

3. 根据权利要求2所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物的制备方法,其特征在于,所述催化剂为[1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钯或双(三苯基膦)二氯化钯。

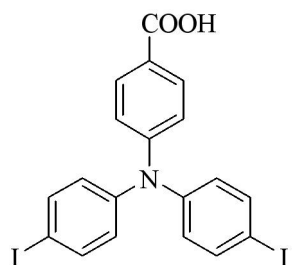
4. 根据权利要求2所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物的制备方法,其特征在于,所述化合物1、化合物2和催化剂的摩尔比为1:1:0.15;所述化合物1、化合物4和催化剂的摩尔比为1:1:0.15;所述化合物1、化合物3和催化剂的摩尔比为1:1.3:0.15。

5. 根据权利要求2所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物的制备方法,其特征在于,所述Suzuki反应的温度为80-120℃,所述Suzuki反应的时间为40-80小时;

所述Sonogashira反应的温度为80-120℃,所述Sonogashira反应的时间为40-80小时。

6. 根据权利要求2所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物的制备方法,其特征在于,所述化合物1的制备方法,包括步骤:

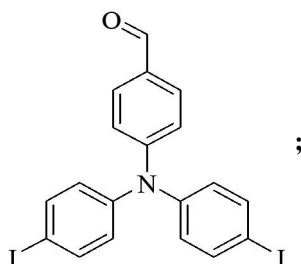
提供化合物5,所述化合物5的结构式:



将4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基溶解在二氯甲烷溶液中,然后加入所述化合物5,得到悬浮液;将4-二甲氨基吡啶和1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐置于所述悬浮液中,在室温下搅拌,然后进行纯化处理,得到所述化合物1。

7. 根据权利要求6所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物的制备方法,其特征在于,所述化合物5的制备方法,包括步骤:

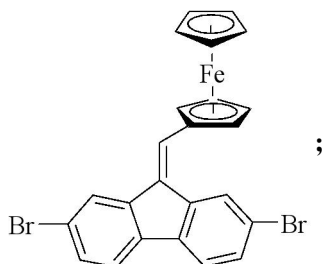
提供化合物6,所述化合物6的结构式:



将所述化合物6置于含丙酮和水的混合液中,并加入高锰酸钾,进行反应,然后进行纯化处理,得到所述化合物5。

8. 根据权利要求2所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物的制备方法,其特征在于,所述化合物2的制备方法,包括步骤:

提供化合物7,所述化合物7的结构式:



将乙酸钾、2-二环己基磷-2',4',6'-三异丙基联苯、三(二亚苄基丙酮)二钯和化合物7混合,并加入二恶烷,在惰性气氛环境下进行反应,然后进行纯化处理,得到所述化合物2。

9. 一种权利要求1所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物在热电领域中的应用。

10. 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所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物和单壁碳纳米管。

含有氮氧自由基与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物及制备方法与应用、复合热电薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及热电材料领域,尤其涉及一种含有氮氧自由基(N-O·)与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物及制备方法与应用、复合热电薄膜。

背景技术

[0002] 不可再生能源,如化石燃料、天然气等,是当今我们的主要能源来源,而随着不可再生能源的快速消耗,目前能源危机成为全球最大的问题之一,所以专注于绿色、清洁和可再生能源的开发变得迫在眉睫。在我们的日常生活中会产生大量的废热能,例如汽车摩擦、不同车辆燃烧化石燃料、地热能等,而热电材料的开发可以利用这些废热并将其转化为通过塞贝克效应有用的电能。功率因数(PF)用于确定材料的热电效率,其中 $PF = S^2\sigma$ (S表示塞贝克系数, σ 表示电导率);从此公式可以看出,如果我们需要具有高热电性能的材料,则需要同时提高塞贝克系数和电导率。

[0003] 在过去的几十年中,无机和有机热电材料均受到大量关注,无机材料的高导电性首先引起了科学家们的注意,金属镁、结晶硒和锗等常被用来提高材料的热电性能。然而,无机热电材料由于毒性高(砷(As)、铅(Pb)、铋(Bi)等)、成本高、操作困难等原因,无法在市场上商业化,与无机材料相比,有机热电材料表现出其特有的优点,例如低成本、低毒性(使用的元素主要是碳、氢、氮和氧)、环境友好、结构改变的可能性更大,可加工性更强等。近十年来,聚合物如聚(3,4-乙撑二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)、聚吡咯(PPy)、聚苯胺、聚呋喃、聚乙炔等以及供体-受体共轭聚合物在有机热电材料领域发挥重要作用。另一方面,有机金属化合物也引起了科学家们的注意,第一,金属的d轨道与有机共轭配体的p轨道相互作用,通过在化合物中引入金属,使电荷转移具有导电性;第二,当共轭配体和金属中心的氧化还原活性相互匹配时,可以提高电导率;第三,通过改变有机配体和金属中心来增加结构改性的多样性。在之前的热电材料研究中,已经合成了p型和n型聚(金属1,1,2,2-乙烯四硫醇盐)并实现了高热电性能,但他们也遇到了另一个问题,即金属聚合物不溶于所有有机溶剂,因此,这些聚合物不能广泛应用于我们的日常生活,需要设计其他有机金属化合物来满足溶液可制备性的目的。

[0004] 因此,现有技术仍有待于改进和发展。

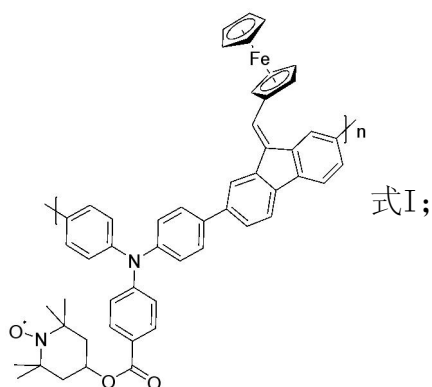
发明内容

[0005] 自由基化合物是含有不成对电子的化合物,即使没有任何化学掺杂,这些未配对的电子也可以提高有机化合物的导电性。因此,本发明主要探索含有稳定自由基部分(如氮氧自由基)的金属聚合物在热电性能方面的研究。

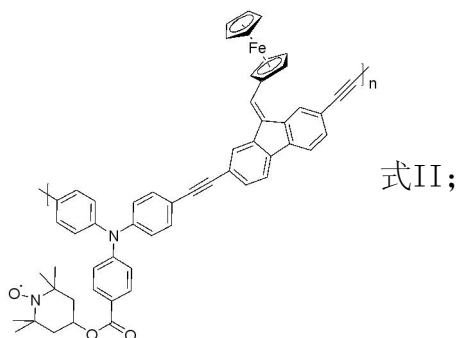
[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 本发明的第一方面,提供含有氮氧自由基(N-O·)与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物,其结构式如式I、式II或式III所示:

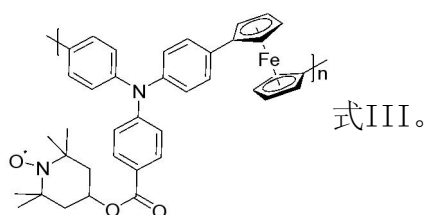
[0008]



[0009]



[0010]

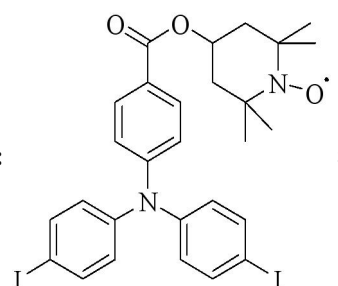


[0011] 本发明提供了三种含有氮氧自由基(N-O·)与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物,包括式I:9-(二茂铁基亚甲基)-9H-芴以单键形式与含四甲基哌啶氧化物基团的三苯胺相连的聚合物;式II:9-(二茂铁基亚甲基)-9H-芴以三键形式与含TEMPO的三苯胺相连的聚合物;式III:二茂铁基团直接以单键形式与含TEMPO的三苯胺相连的聚合物。

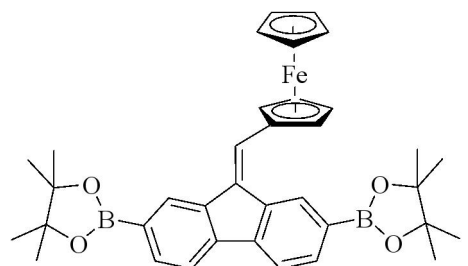
[0012] 在本发明中,二茂铁是位于芴-三苯胺聚合物的外围位置或沿聚合物主链的有机金属基团,聚合物主链中同时均引入了氮氧自由基。本发明含有氮氧自由基(N-O·)与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物的制备方法简单易实现且成本低廉。

[0013] 本发明的第二方面,提供一种本发明所述的含有氮氧自由基(N-O·)与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物的制备方法,其中,包括步骤:

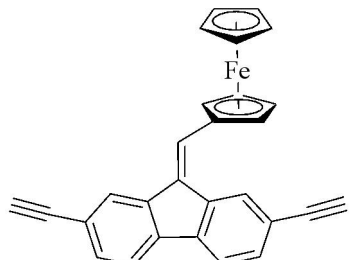
[0014] S1、提供化合物1,所述化合物1的结构式:



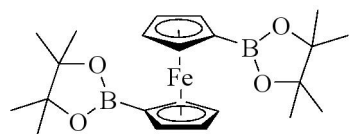
[0015] S2、提供化合物2,所述化合物2的结构式:



[0016] S3、提供化合物3,所述化合物3的结构式:



[0017] S4、提供化合物4,所述化合物4的结构式:



[0018] S5、将所述化合物1与所述化合物2加入到甲苯中,并加入催化剂,进行Suzuki偶联反应,得到式I所示的共轭有机金属聚合物;

[0019] 将所述化合物1与所述化合物4加入到甲苯中,并加入催化剂,进行Suzuki偶联反应,得到式III所示的共轭有机金属聚合物;

[0020] 将所述化合物1与所述化合物3加入到二氧六环与二异丙胺溶剂中,并加入催化剂,进行Sonogashira反应,得到式II所示的共轭有机金属聚合物。

[0021] 在一种实施方式中,所述催化剂为[1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钯或双(三苯基膦)二氯化钯等,但不限于此。

[0022] 在一种实施方式中,所述化合物1、化合物2和催化剂的摩尔比为1:1:0.15。

[0023] 在一种实施方式中,所述化合物1、化合物4和催化剂的摩尔比为1:1:0.15。

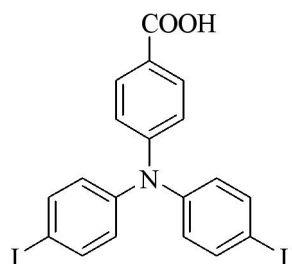
[0024] 在一种实施方式中,所述化合物1、化合物3和催化剂的摩尔比为1:1.3:0.15。

[0025] 在一种实施方式中,所述Suzuki反应的温度为80-120℃,所述Suzuki反应的时间为40-80小时。

[0026] 在一种实施方式中,所述Sonogashira反应的温度为80-120℃,所述Sonogashira反应的时间为40-80小时。

[0027] 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:

[0028] S11、提供化合物5,所述化合物5的结构式:



[0029] S12、将4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基溶解在二氯甲烷溶液中,然后加入所述化合物5,得到悬浮液;将4-二甲氨基吡啶和1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸

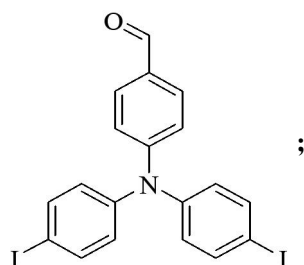
盐置于所述悬浮液中,在室温下搅拌。然后进行纯化处理,得到浅棕色固体(即化合物1)。

[0030] 进一步地,所述搅拌的时间为1-15小时,如12小时。

[0031] 进一步地,使用柱层析法进行纯化处理。

[0032] 步骤S11中,在一种实施方式中,所述化合物5的制备方法,包括步骤:

[0033] S111、提供化合物6,所述化合物6的结构式:



[0034] S112、将所述化合物6置于含丙酮和水的混合液中,并加入高锰酸钾,进行反应,然后进行纯化处理,得到所述化合物5。

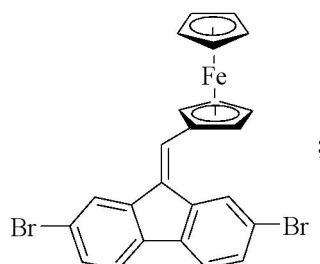
[0035] 进一步地,所述反应的温度为20-200℃。

[0036] 进一步地,所述反应的时间为1-14小时,如4小时。

[0037] 进一步地,所述纯化处理的步骤包括:通过旋转蒸发除去丙酮,然后加入蒸馏水,真空过滤溶液,后在滤液中加入浓盐酸有白色沉淀生成,将白色沉淀用大量去离子水洗涤,后真空干燥得到化合物5。

[0038] 步骤S2中,在一种实施方式中,所述化合物2的制备方法,包括步骤:

[0039] S21、提供化合物7,所述化合物7的结构式:



[0040] S22、将乙酸钾、2-二环己基磷-2',4',6'-三异丙基联苯(X-Phos)、三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)和化合物7混合,并加入二恶烷,在惰性气氛环境(如氮气环境)下进行反应,然后纯化处理(可以采用柱层析法纯化产物),得到红色固体化合物2。进一步地,所述反应的温度可以为100℃。进一步地,所述反应的时间为1-14小时,如12小时。

[0041] 步骤S21中,在一种实施方式中,所述化合物7的制备方法,包括步骤:将二异丙胺注入充满氮气的两颈圆底烧瓶中,然后将温度冷却至-78℃,注入正丁基锂,将溶液搅拌30分钟直到温度达到0℃,观察到淡黄色溶液,温度再次降至-78℃,将干燥的四氢呋喃的2,7-二溴-9H-芴注入该溶液中并搅拌5分钟,然后将在四氢呋喃溶液中的二茂铁甲醛加入溶液混合物中并在室温下搅拌过夜,反应结束后洗涤,萃取,并通过柱层析纯化产物。进一步地,所述搅拌过夜的时间为1-14小时,如12小时。

[0042] 本发明的第三方面,提供一种本发明所述的含有氮氧自由基($\text{N-O}\cdot$)与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物在热电领域中的应用。

[0043] 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氮氧自由基($\text{N-O}\cdot$)与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物和单壁碳纳米管。

[0044] 本发明的含有氮氧自由基($\text{N-O}\cdot$)与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物可以与单

壁碳纳米管进行复合产生协同作用,表现出性能稳定的半导体性质,拓宽了有机热电材料的研究范围。

[0045] 进一步地,所述复合热电薄膜由本发明所述的含有氮氧自由基(N-O•)与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物和单壁碳纳米管组成。

[0046] 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%。

[0047] 本发明设计并合成了一类含有氮氧自由基(N-O•)与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物,将其与单壁碳纳米管复合,本发明提供的复合热电薄膜具有较高的Seebeck系数和导电率,其中当聚合物(式III)-SWCNT的负载率(f_c)为90%时,具有最高的电导率($440.2 \pm 1.2 \text{ S cm}^{-1}$)和功率因数($156.5 \pm 1.6 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$)。

附图说明

[0048] 图1为SWCNT/聚合物(式I-式III)复合热电薄膜与纯SWCNT的Raman谱图。

[0049] 图2为SWCNT负载率为15%时的SWCNT/式I、SWCNT/式II以及SWCNT/式III复合热电薄膜的场发射扫描电镜图。

[0050] 图3为SWCNT负载率为45%时的SWCNT/式I、SWCNT/式II以及SWCNT/式III复合热电薄膜的场发射扫描电镜图。

[0051] 图4为SWCNT负载率为90%时的SWCNT/式I、SWCNT/式II以及SWCNT/式III复合热电薄膜的场发射扫描电镜图。

[0052] 图5为SWCNT/式I、SWCNT/式II以及SWCNT/式III复合热电薄膜在不同SWCNT负载率下的电导率。

[0053] 图6为SWCNT/式I、SWCNT/式II以及SWCNT/式III复合热电薄膜在不同SWCNT负载率下的塞贝克系数。

[0054] 图7为SWCNT/式I、SWCNT/式II以及SWCNT/式III复合热电薄膜在不同SWCNT负载率下的功率因数(PF)值。

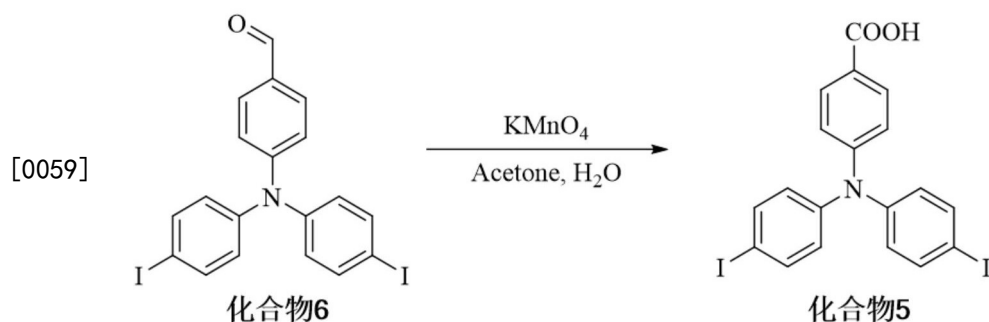
具体实施方式

[0055] 本发明提供一种含有氮氧自由基(N-O•)与二茂铁基团的共轭有机金属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用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0056] 本发明提供化合物1、化合物2、化合物5、化合物7、式I、式II、式III的制备方法。

[0057] 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。

[0058] 实施例1

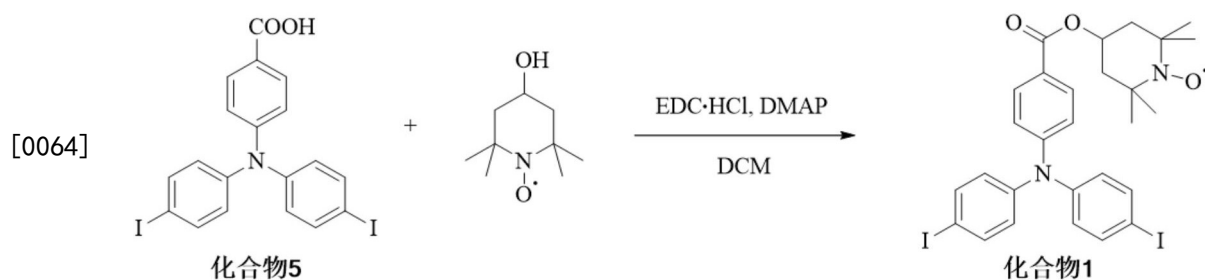


[0060] 化合物5的制备步骤如下：

[0061] 将化合物6置于含22.5 mL丙酮和7.5 mL水的两颈圆底烧瓶中,将高锰酸钾(1.20 g, 7.62 mmol) 均分为五份在一小时内加入至该烧瓶中,回流4小时,通过旋转蒸发除去丙酮,然后加入蒸馏水,真空过滤溶液,后在滤液中加入浓盐酸有白色沉淀生成,将白色沉淀用大量去离子水洗涤,后真空干燥得到产物化合物5,产率为38 %。¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂SO) δ 7.81 (d, J= 8.8 Hz, 2H), 7.68 (d, J= 8.7 Hz, 4H), 6.96 (d, J= 8.8 Hz, 2H), 6.90 (d, J= 8.7 Hz, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, (CD₃)₂SO) δ 166.98, 150.35, 145.85, 138.67, 131.12, 127.44, 124.21, 120.99, 88.76. HRMS (ESI): C₁₉H₁₃I₂NO₂ • m/z: 540.9026 for [M⁺] [calcd: 540.9036]

[0062] 实施例2

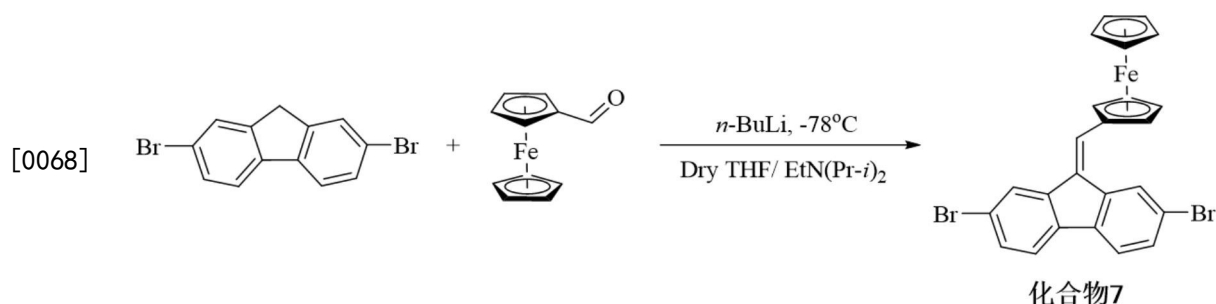
[0063] 化合物1的制备步骤如下：



[0065] 将4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(0.433 g, 2.51 mmol) 溶解在圆底烧瓶中的二氯甲烷溶液中,然后将化合物5 (1 g, 1.85 mmol) 添加到溶液中,得到悬浮液;将4-二甲氨基吡啶 (0.429 g, 3.51 mmol) 和1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐 (0.107 g, 0.56 mmol) 置于悬浮液中,在室温下搅拌过夜。饱和盐水溶液用于洗涤溶液混合物,得到有机部分,用无水硫酸钠干燥,后使用柱层析法纯化产物得到浅棕色固体,即化合物1,产率为21 %。HRMS (ESI): C₂₈H₂₉I₂N₂O₃ • m/z: 695.0262 for [M⁺] [calcd.: 695.0268]。

[0066] 实施例3

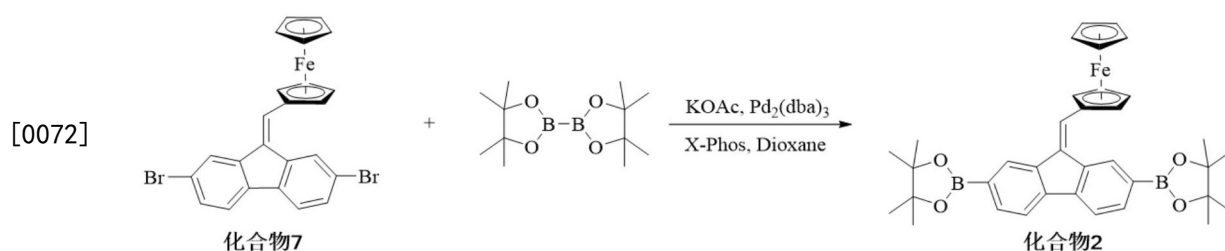
[0067] 化合物7的制备步骤如下：



[0069] 将二异丙胺 (0.865 mL, 11.84 mmol) 注入充满氮气的两颈圆底烧瓶中,然后将温度冷却至 -78°C , 注入 2.4 M 正丁基锂的正己烷溶液 (3.34 mL, 8.02 mmol), 将溶液搅拌 30 分钟直到温度达到 0°C , 观察到淡黄色溶液, 温度再次降至 -78°C , 将 2,7-二溴-9H-芴 (2 g, 6.17 mmol) 溶解于 30 mL 的干燥四氢呋喃中, 再将其注入到上述淡黄色溶液中并搅拌 5 分钟, 然后将在四氢呋喃溶液中的二茂铁甲醛 (1.32 g, 6.17 mmol) 加入溶液混合物中并在室温下搅拌过夜, 反应结束后洗涤, 萃取, 并通过柱层析纯化产物, 得到红色固体化合物 7, 产率为 52 %。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.39 (d, $J=1.8$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J=1.7$ Hz, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.53 - 7.39 (m, 3H), 4.72 (t, $J=1.8$ Hz, 2H), 4.56 (t, $J=1.8$ Hz, 2H), 4.25 (s, 5H)。

[0070] 实施例4

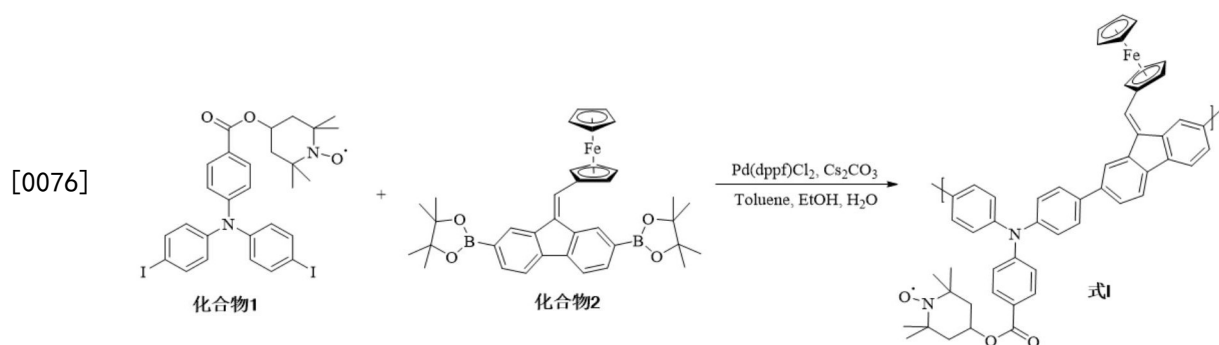
[0071] 化合物2的制备步骤如下:



[0073] 将乙酸钾 (576 mg, 5.87 mmol)、2-二环己基磷-2',4',6'-三异丙基联苯 (X-Phos) (28 mg, 0.059 mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯 ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) (269 mg, 0.29 mmol) 和化合物 7 (500 mg, 0.98 mmol) 加入到双颈圆底烧瓶中, 将 25 mL 干燥的二恶烷注入烧瓶中, 将溶液混合物在氮气环境下在 100°C 搅拌过夜, 采用柱层析法纯化产物, 得到红色固体化合物 2, 产率为 45 %。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.86 (s, 1H), 8.22 (d, $J=0.9$ Hz, 1H), 8.08 - 7.73 (m, 4H), 7.57 (s, 1H), 4.78 (t, $J=1.8$ Hz, 2H), 4.50 (t, $J=1.9$ Hz, 2H), 4.26 (s, 5H), 1.41 (s, 12H), 1.35 (s, 12H)。 ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 142.84, 140.56, 139.98, 136.59, 133.99, 133.81, 132.88, 131.04, 127.31, 125.86, 119.43, 119.29, 83.83, 83.66, 83.49, 83.17, 71.180, 70.116, 70.036, 69.713, 69.64, 29.68, 25.15, 25.00, 24.91, 24.56. HRMS (MALDI-TOF): m/z : 614.2442 [calcd.: 614.1770]。

[0074] 实施例5

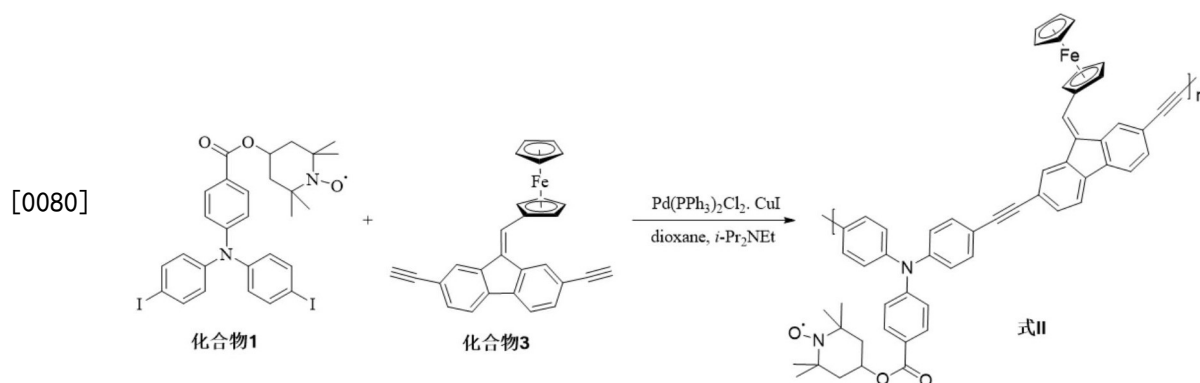
[0075] 式I的制备步骤如下:



[0077] 将碳酸铯 (295 mg, 0.91 mmol), [1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钯 (33.1 mg, 0.045 mmol), 化合物1 (210 mg, 0.30 mmol) 和化合物2 (185 mg, 0.30 mmol) 加入 Schlenk 管中, 将脱气的甲苯注入 Schlenk 管中, 将溶液混合物加热至 110°C 并搅拌 3 天, 后将溶液冷却至室温并通过去离子水洗涤, 并通过旋转蒸发器除去溶剂; 将粗产物用乙醚洗涤, 收集红色固体并真空干燥得到式 I 所示的共轭有机金属聚合物, 产率为 74%。FTIR (KBr pellet cm^{-1}): 1708.96 (C=O stretching), 1596.69 (C=C stretching), 1507.06 & 1316.05 (N-O stretching)。

[0078] 实施例 6

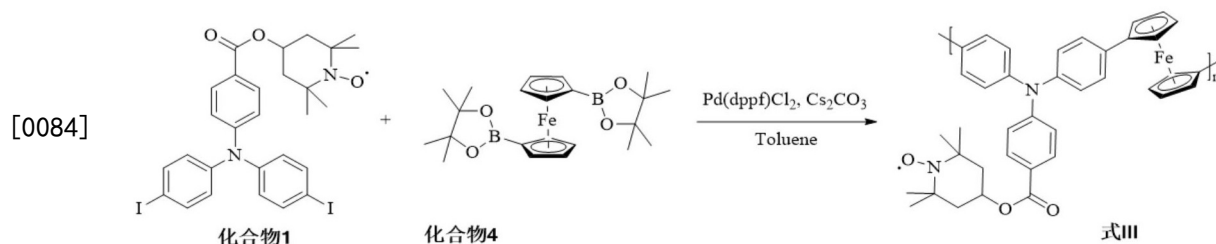
[0079] 式 II 的制备步骤如下:



[0081] 将 Cs_2CO_3 (371 mg, 1.14 mmol), 碘化铜 (9.28 mg, 0.049 mmol), 双(三苯基膦)二氯化钯(II) (34.2 mg, 0.049 mmol), 化合物1 (226 mg, 0.32 mmol) 和化合物3 (146 mg, 0.36 mmol) 加入 Schlenk 管中, 将脱气后的二氧六环和二异丙胺注入 Schlenk 管中, 将溶液混合物加热至 90°C 并搅拌 3 天; 溶液冷却至室温, 用去离子水洗涤, 旋转蒸发除去溶剂, 粗产物用乙醚洗涤, 收集红色固体并真空干燥得到式 II 所示的共轭有机金属聚合物, 产率为 62%。FTIR (KBr pellet cm^{-1}): 2199.18 ($\text{C}\equiv\text{C}$ stretching), 1709.60 (C=O stretching), 1623.17 (C=C stretching), 1504.88 & 1314.44 (N-O stretching)。

[0082] 实施例 7

[0083] 式 III 的制备步骤如下:



[0085] 将 Cs_2CO_3 (451 mg, 1.38 mmol)、 Pd(dppf)Cl_2 (51.4 mg, 0.070 mmol)、化合物1 (321 mg, 0.46 mmol)和化合物4 (222 mg, 0.46 mmol) 加入Schlenk管中,将脱气的甲苯注入Schlenk管中,将溶液混合物加热至110℃并搅拌3天;将溶液冷却至室温并通过去离子水洗涤,通过旋转蒸发器除去溶剂,将粗产物用乙醚洗涤,收集棕色固体并真空干燥得到式III所示的共轭有机金属聚合物,产率为68 %。FTIR (KBr pellet cm^{-1}): 1710.09 (C=O stretching), 1596.38 (C=C stretching), 1506.75&1315.05 (N-O stretching)。

[0086] 应用实施例

[0087] 本发明的含有氮氧自由基(N-O·)与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物可以与单壁碳纳米管进行复合产生协同作用,表现出性能稳定的半导体性质,拓宽了有机热电材料的研究范围。

[0088] 含有氮氧自由基(N-O·)与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物与单壁碳纳米管进行复合的具体操作过程为:

[0089] 表1、含单壁碳纳米管/含有氮氧自由基(N-O·)与二茂铁基团的共轭有机金属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/%	含有氮氧自由基 (N-O·) 与二茂铁基团的共轭有机金属聚合物 (聚合物指化合物式I、式II或式III) 的质量分数/%
SWCNT/聚合物 (f_c 为15%)	15	85
SWCNT/聚合物 (f_c 为30%)	30	70
SWCNT/聚合物 (f_c 为45%)	45	55
SWCNT/聚合物 (f_c 为60%)	60	40
SWCNT/聚合物 (f_c 为75%)	75	25
SWCNT/聚合物 (f_c 为90%)	90	10

[0091] 使用探头超声仪将SWCNT在无水氯苯中进行分散,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氮氧自由基(N-O·)与二茂铁基团

的共轭有机金属聚合物添加到SWCNT分散液中,对样品进行超声处理并剧烈搅拌总共2小时,将制备得到的不同比例的聚合物-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。

[0092] 为了确认聚合物和单壁碳纳米管之间是否存在相互作用,采用了常用工具之一的拉曼光谱。在原始单壁碳纳米管的拉曼光谱中,有四个特征峰,自由基呼吸模式(RBM)、G波段、D波段和2D波段。原始SWCNT的RBM带、D带、G带和2D带位于 158.2 、 1307.5 、 1592.1 和 2590.4 cm^{-1} (见图1中(a)-(d)所示)。G带表示SWCNT材料中排列良好的C-C键的拉伸,而D带表示 sp^2 杂化碳网络的无序。在聚合物-SWCNTs的光谱中,D带强度与G带强度的比值很小,这表明当将聚合物引入SWCNT时,复合膜没有明显的结构缺陷。此外,与原始单壁碳纳米管相比,所有三种聚合物的G带都表现出上移,这表明单壁碳纳米管与材料之间存在 π - π 相互作用。

[0093] SEM用于研究各种质量比的SWCNT/聚合物复合材料的形态,以便对式I-式III聚合物与SWCNT的复合材料的热电性能有更深入的了解。SWCNT质量比为15%、45%和90%的复合材料的SEM图像如图2至图4所示。从图2中(a)-(c)可以看到,当复合热电薄膜的单壁碳纳米管质量比为15%时,大部分单壁碳纳米管均匀地分散并嵌入聚合物基体中。从图3中(a)-(c)可以看到,当单壁碳纳米管含量增加到45%时,嵌入聚合物基体中的单壁碳纳米管数量增加,在SEM图像中可以观察到更多的单壁碳纳米管束。从图4中(a)-(c)可以看到,在单壁碳纳米管含量为90%的复合材料中,通过 π - π 相互作用,聚合物基体分散在单壁碳纳米管表面(与拉曼光谱结果一致)。当单壁碳纳米管质量比增加时,会产生一个连续的、三维互连的导电网络,这也导致电导率的增长。

[0094] SWCNT/聚合物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。

[0095] 在图5-图7中,显示了具有不同质量比的三种复合热电薄膜的电导率、塞贝克系数和功率因数。可以看出,随着单壁碳纳米管含量的增加,电导率增加,表明单壁碳纳米管的加入有利于提高电导率。在SWCNT wt%为90%时,SWCNT/式I复合热电薄膜、SWCNT/式II复合热电薄膜、SWCNT/式III复合热电薄膜的最高电导率分别为 289.1 、 199.2 和 440.2 S m^{-1} 。此外,SWCNT/式III复合热电薄膜相比于其他复合热电薄膜具有更高的电导率。对于塞贝克系数,当电导率随着载流子浓度的增加而增加时,根据方程 $\sigma = nq\mu$,这些值通常会降低,其中 σ 、 q 、 μ 和 n 分别代表电导率、载流子电荷、载流子迁移率和载流子的乘积浓度。然而,在这种情况下,当单壁碳纳米管的质量比增加时,SWCNT/式I复合热电薄膜和SWCNT/式II复合热电薄膜的塞贝克系数值增加,而SWCNT/式III复合热电薄膜的塞贝克系数变化不大。所有SWCNT/聚合物复合热电薄膜都表现出塞贝克系数的正值,这表明多数电荷载流子是空穴。SWCNT/式I复合热电薄膜和SWCNT/式II复合热电薄膜的最高塞贝克系数在90 wt% SWCNT时分别为 65.4 ± 0.92 和 $55.2 \pm 0.41 \mu\text{V K}^{-1}$,SWCNT/式III复合热电薄膜在SWCNT重量百分比为15%时为 $61.0 \pm 0.15 \mu\text{V K}^{-1}$ 。当SWCNT含量达到90%时,SWCNT/式I复合热电薄膜、SWCNT/式II复合热电薄膜、SWCNT/式III复合热电薄膜的最高功率因数分别为 123.5 ± 2.40 、 60.6 ± 1.23 和 $156.5 \pm 1.49 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。与其他SWCNT/聚合物复合热电薄膜相比,SWCNT/式III复合热电薄膜具有最佳的热电性能。

[0096] 综上所述,本发明提供的含有氮氧自由基(N-O \cdot)与二茂铁基团的共轭有机金属

聚合物具有较高的Seebeck系数和导电率,当金属部分(二茂铁)位于聚合物骨架而不是外围位置时,聚合物具有更高的导电性,因此具有更高的功率因数。本发明在为热电材料的开发上起到一定的启示作用。

[0097] 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。

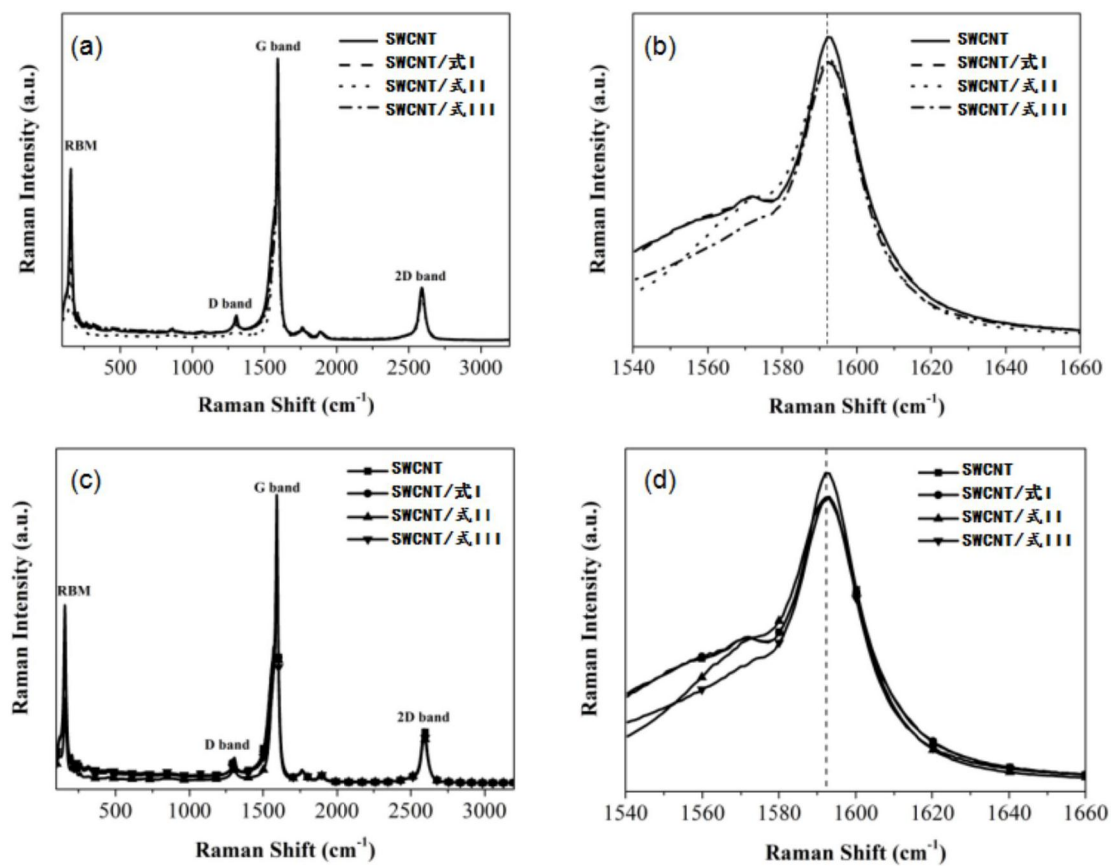


图1

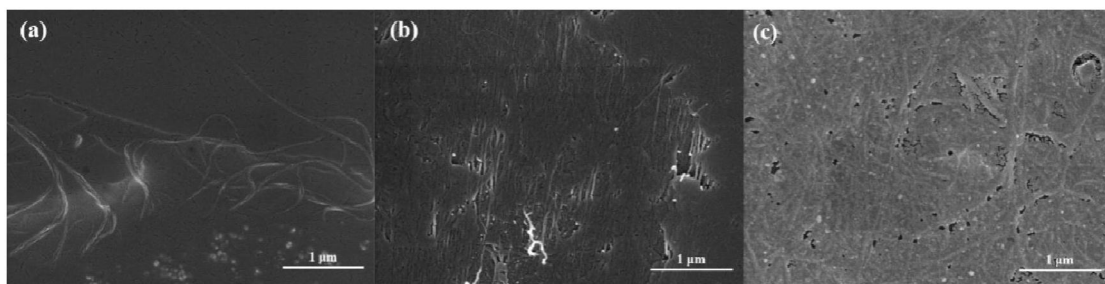


图2

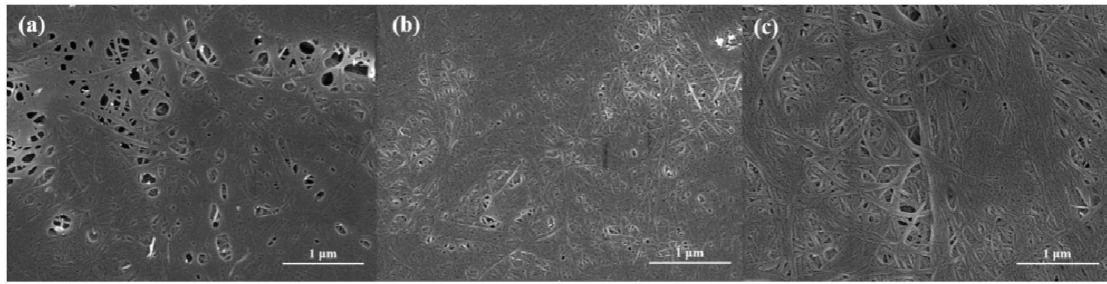


图3

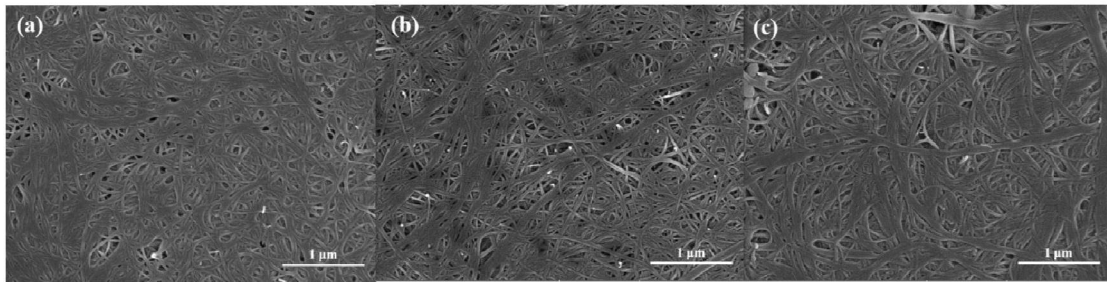


图4

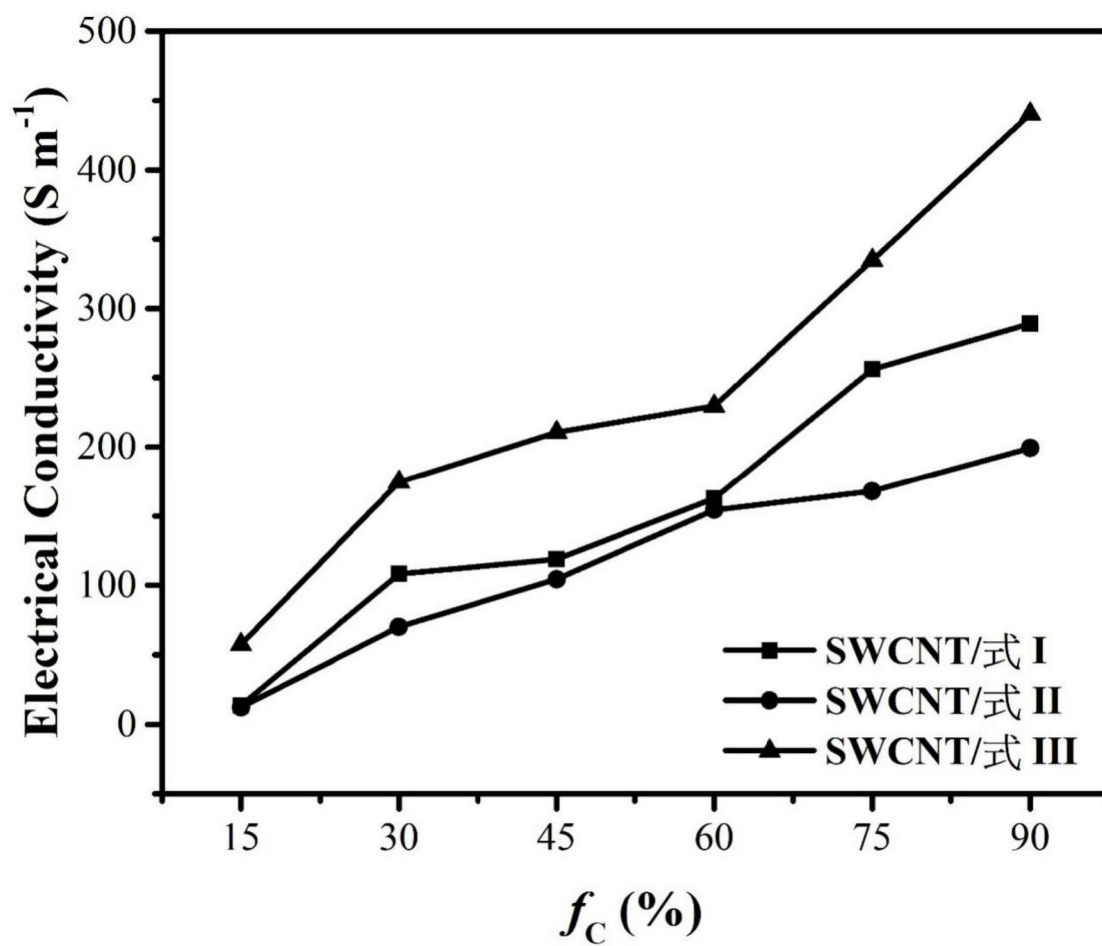


图5

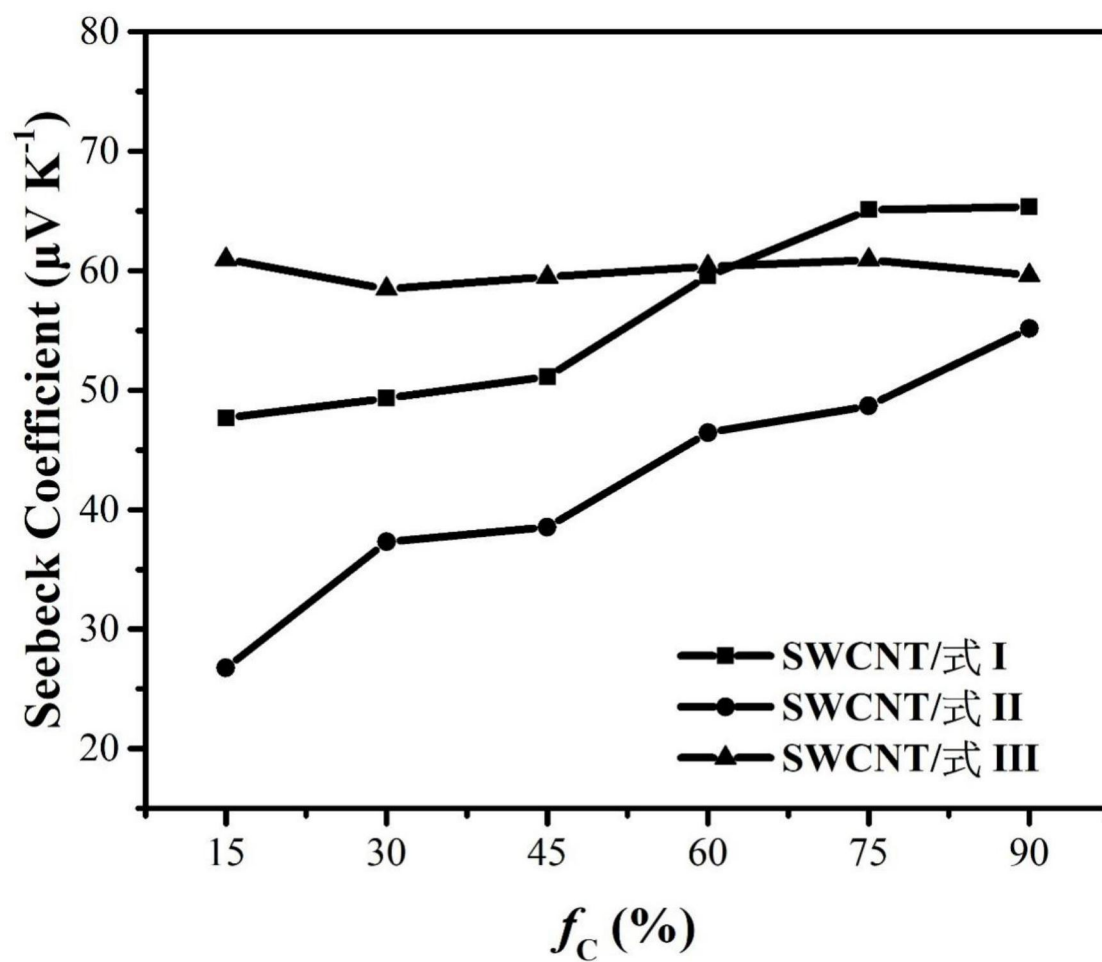


图6

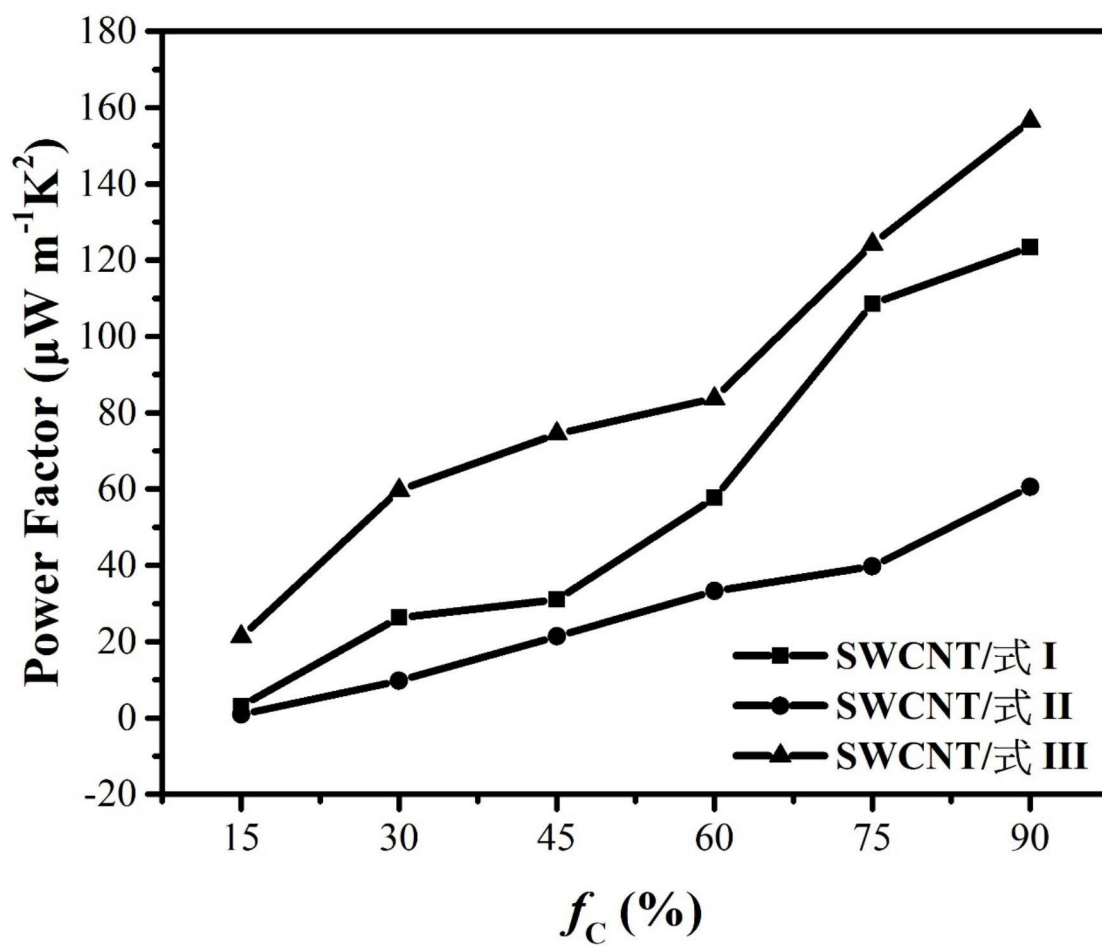


图7