



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114671976 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 19

(21) 申请号 202210131218.5

(22) 申请日 2022.02.11

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114671976 A

(43) 申请公布日 2022.06.28

(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

(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.

C08F 220/34 (2006.01)

C08F 212/14 (2006.01)

C08F 220/54 (2006.01)

C08F 230/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 33/14 (2006.01)

C08L 25/08 (2006.01)

C08L 33/24 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

H10N 10/855 (2023.01)

H10N 10/856 (2023.01)

(56) 对比文件

CN 106146807 A, 2016.11.23

CN 109438487 A, 2019.03.08

CN 110808329 A, 2020.02.18

CN 111303442 A, 2020.06.19

US 9938149 B1, 2018.04.10

审查员 侯尊岩

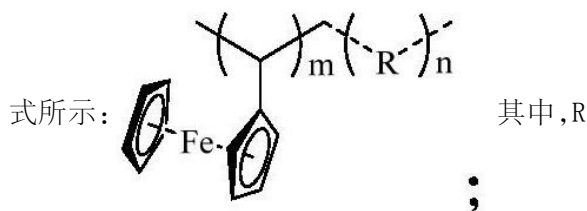
权利要求书3页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

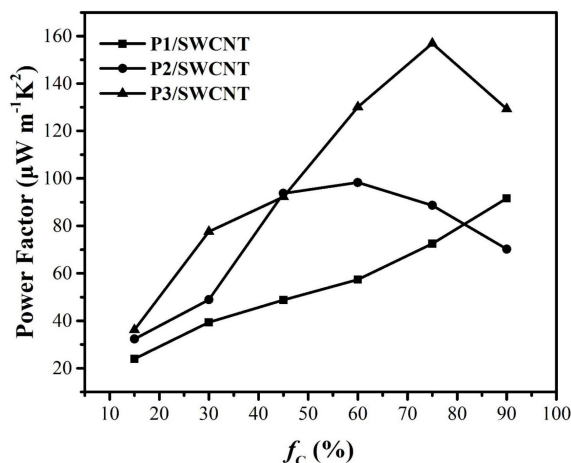
含有氮氧自由基与二茂铁基团的非共轭有机聚合物及其制备方法与应用、复合热电薄膜

(57) 摘要

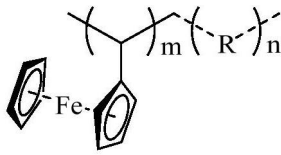
本发明公开含有氮氧自由基与二茂铁基团的非共轭有机聚合物及其制备方法与应用、复合热电薄膜。该非共轭有机聚合物的结构通式如下



选自4-氮氧化物-(叔丁基)-2,3,5,6-四氟苯、2-甲基-氮氧化物-N-(全氟苯基)戊酰胺、2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物-4-基乙酸酯中的任意一种。本发明设计并合成了一类含有氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物,将其与单壁碳纳米管复合形成复合热电薄膜,本发明中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。

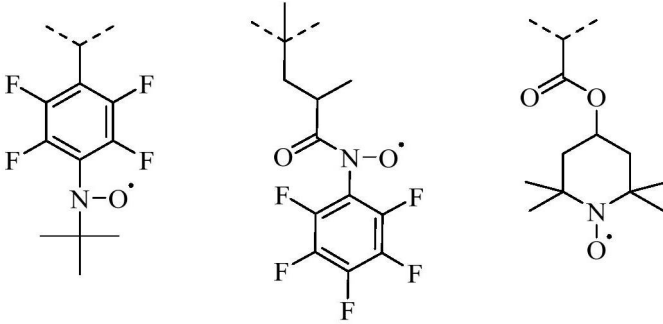


1. 一种含有氮氧自由基与二茂铁基团的非共轭有机聚合物,所述非共轭有机聚合物的结构通式如式I所示:



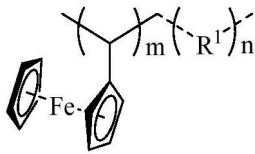
式 I;

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:



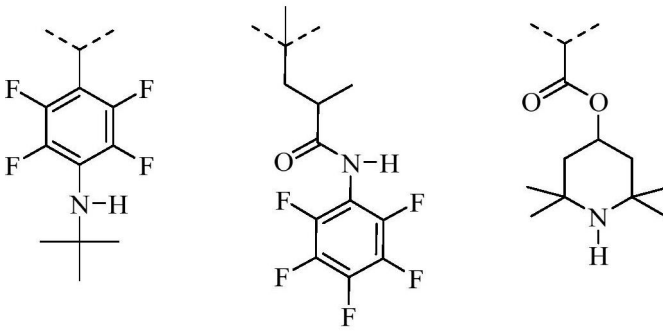
2. 一种权利要求1所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的非共轭有机聚合物的制备方法,其特征在于,包括步骤:

提供式II所示的化合物:



式 II;

其中,R¹选自以下基团中的任意一种,虚线代表基团的连接键:

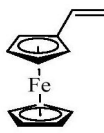


将式II所示的化合物与二氧化铅进行反应,或者将式II所示的化合物与二水钨酸钠、乙二胺四乙酸二钠进行反应,得到式I所示的含有氮氧自由基与二茂铁基团的非共轭有机聚合物。

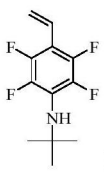
3. 根据权利要求2所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的非共轭有机聚合物的制备方法,其特征在于,所述反应的温度为室温,所述反应的时间为1-10小时。

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非共轭有机聚合物的制备方法,其特征在于,所述式II所示的化合物的制备方法,包括步骤:

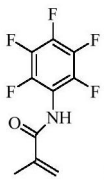
提供化合物1,所述化合物1的结构式:



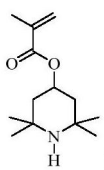
提供化合物2,所述化合物2的结构式:



提供化合物3,所述化合物3的结构式:



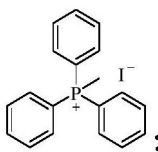
提供化合物4,所述化合物4的结构式:



将所述化合物1与化合物2或化合物3或化合物4于甲苯中加热搅拌反应,反应完毕后,进行纯化,得到所述式II所示的化合物。

5. 根据权利要求4所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的非共轭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,低温条件下向含有化合物5的四氢呋喃溶液中注入正丁基锂,待溶液变为浅黄色,加入二茂铁甲醛溶液,室温下搅拌过夜;后加入饱和碳酸氢钠溶液淬灭反应,洗涤并通过旋转蒸发仪除去溶剂,后通过在60°C下升华获得橙色结晶状化合物1。

6. 根据权利要求4所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的非共轭有机聚合物的制备方法,其特征在于,所述化合物2的制备方法,包括步骤:

将五氟苯乙烯、碳酸钾和叔丁胺溶解在二甲亚砜中,得到悬浮液;

将所述悬浮液在40°C下加热并搅拌2-6小时;然后萃取并收集有机层,通过柱层析分离得到黄色油状物化合物2。

7. 根据权利要求4所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的非共轭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:

在惰性气体保护下,将三乙胺和五氟苯胺溶解在二氯甲烷中,然后低温保护下加入甲基丙烯酰氯溶液,得到悬浮液;

将所述悬浮液在室温下搅拌2-6小时;然后萃取并收集有机层,通过柱层析分离得到淡黄色油状物化合物3。

8. 根据权利要求4所述的含有氮氧自由基与二茂铁基团的非共轭有机聚合物的制备方法,其特征在于,所述化合物4的制备方法,包括步骤:

在惰性气体保护下,将2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇溶解在二氯甲烷中,并加入三乙胺和N,N-二甲基吡啶-4-胺,得到混合物;后将甲基丙烯酸酐的二氯甲烷溶液逐滴注入所述混合物中;在室温下搅拌25-45小时;用饱和碳酸钠溶液和盐水洗涤,收集有机部分;通过柱层析分离得到白色结晶状化合物4。

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非共轭有机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非共轭有机聚合物和单壁碳纳米管。

含有氮氧自由基与二茂铁基团的非共轭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,尤其涉及一种含有氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭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] 能源危机是当今社会面临的一项全球性问题之一,目前我们的主要能源是化石燃料的燃烧以及核能的使用。但是这些资源为不可再生的,并会带来许多的环境问题,例如全球变暖、干旱、洪水等。因此,科学家需要寻找其他可再生的、绿色的、更清洁安全的能量来供应日常生活中的商业活动。早在1821年,德国科学家马斯·约翰·塞贝克偶然发现,当罗盘置于有温差的闭合回路中时指针会发生偏转,他发现当存在温度梯度时,可以在电路上建立电势,这种现象被命名为塞贝克效应。另一方面,法国科学家让·查尔斯·阿萨纳塞·帕尔贴在塞贝克效应后很快发现了帕尔贴效应,即当有电流通过不同的导体组成的回路时,除产生不可逆的焦耳热外,在不同导体的接头处随着电流方向的不同会分别出现吸热、放热现象。近年来,塞贝克效应引起了科学界的广泛关注,因为在我们的日常生活中,大量的废热来自化石燃料的燃烧、工农业生产造成的余热、车辆的排放以及放射性物质等;因此将废弃热能转化为有用的电能是一项具有实际价值的科学研究。

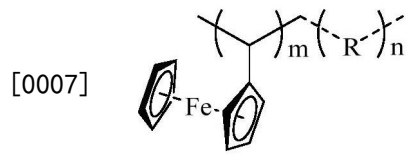
[0003] 近几十年来,热电(TE)材料主要是指无机化合物,例如碲化铋(Bi_2Te_3)、硫属元素铅、硅锗合金等,但其毒性大,价格昂贵和操作困难是无机化合物在我们的日常生活中仍然不能广泛应用的主要原因。在过去的十年里,科学家们已经将注意力从无机化合物转向有机化合物,因为它们更环保(碳、氢、氮和氧等元素是无毒的)、成本更低、改变结构的选择更多。另一方面,有机金属配合物自身的优势使其成为新型热电材料的选择之一,例如,金属与配体的氧化还原活性相互匹配使其导电性增强,可改变金属中心和配体结构使得材料结构改性更加简单,当金属引入配体化合物时,因为配体的p轨道将与金属中心的d轨道相互作用也会使材料的导电性增强。

发明内容

[0004] 在过去的十年中,共轭有机聚合物在热电方面的研究非常广泛,而非共轭聚合物通常被认为是没有或具有极低导电性的绝缘体。然而,非共轭自由基聚合物(NCRP)与那些聚合物不同,它们可广泛应用于电子技术,例如电池电极材料、固态导体和存储器件中。但它们尚未在热电领域中使用。基于上述考虑,本发明合成了三种具有不同氮氧自由基部分的非共轭有机聚合物,包括两种具有正氮氧自由基(NO)和二茂铁基的非共轭有机聚合物和一种具有TEMPO氮氧自由基和二茂铁基的非共轭有机聚合物;并将其与单壁碳纳米管(SWCNTs)进行复合形成复合热电薄膜。本发明复合热电薄膜中的最高功率因数(PF)为 $130.1 \pm 1.61 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$,表明此类非共轭自由基聚合物会是未来潜在的热电材料之一。

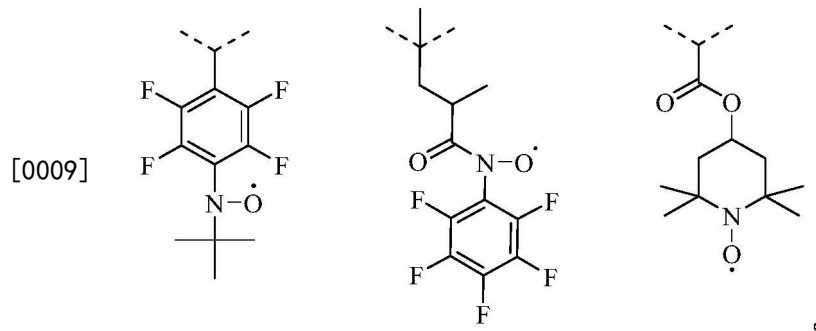
[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 本发明的第一方面,提供一种含有氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物,其结构通式如式I所示:



式 I;

[0008] 其中,n取值范围为5-30,R选自4-氮氧化物-(叔丁基)-2,3,5,6-四氟苯、2-甲基-氮氧化物-N-(全氟苯基)戊酰胺、2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物-4-基乙酸酯中的任意一种。即,R选自以下基团中的任意一种,虚线代表基团的连接键:

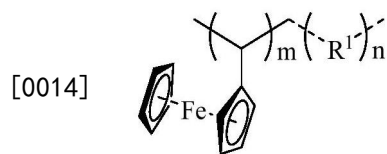


[0010] 本发明提供了一类含有氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物,合成了三种具有不同氮氧自由基的非共轭有机聚合物,包括两种具有正氮氧自由基(NO)和二茂铁基的非共轭有机聚合物和一种具有TEMPO氮氧自由基和二茂铁基的非共轭有机聚合物。

[0011] 本发明含有氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物的制备方法简单易实现且成本低廉。

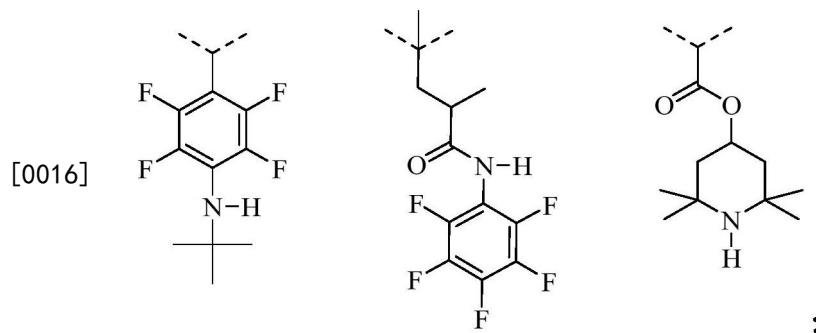
[0012] 本发明的第二方面,提供一种本发明所述的含有氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物的制备方法,其中,包括步骤:

[0013] 提供式II所示的化合物:



式 II;

[0015] 其中,R¹选自以下基团中的任意一种,虚线代表基团的连接键:



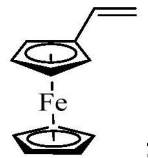
[0017] 将式II所示的化合物与二氧化铅进行反应,或者将式II所示的化合物与二水钨钠、乙二胺二钠进行反应,得到式I所示的含有氮氧自由基与二茂铁基团的非共轭有机聚合

物。

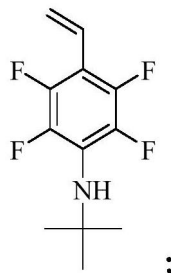
[0018] 在一种实施方式中,所述反应的温度为室温,所述反应的时间为1-10小时。

[0019] 在一种实施方式中,所述式II所示的化合物的制备方法,包括步骤:

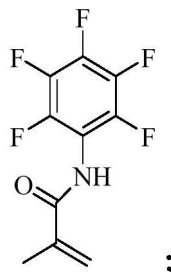
[0020] S1、提供乙烯基二茂铁,记为化合物1,所述化合物1的结构式:



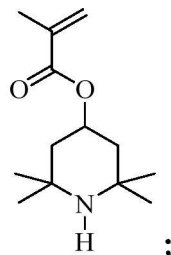
[0021] S2、提供化合物2,所述化合物2的结构式:



[0022] S3、提供化合物3,所述化合物3的结构式:



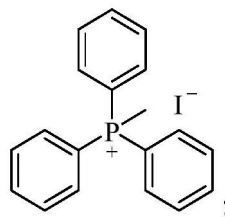
[0023] S4、提供化合物4,所述化合物4的结构式:



[0024] S5、将所述化合物1与化合物2或化合物3或化合物4加入到甲苯中,并加入引发剂(如偶氮二异丁腈,简称AIBN)进行自由基聚合,得到式II所示的化合物。

[0025] 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:

[0026] 提供化合物5,所述化合物5的结构式:



[0027] 在惰性气体(如氮气)保护下,低温条件下向含有化合物5的四氢呋喃溶液中注入正丁基锂,20分钟内溶液变为浅黄色;后将二茂铁甲醛溶液加入上述反应液中,室温下搅拌过夜;后加入饱和碳酸氢钠溶液淬灭反应,洗涤并通过旋转蒸发仪除去溶剂,后通过在60℃下升华获得橙色结晶状化合物1。

[0028] 进一步地,所述低温条件的温度选择0℃。

[0029] 进一步地,所述搅拌过夜的时间为10-14小时,如12小时。

[0030] 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:

[0031] 将五氟苯乙烯、碳酸钾和叔丁胺溶解在二甲亚砜中,得到悬浮液;

[0032] 将所述悬浮液在40℃下加热并搅拌2-6小时(如4小时);然后萃取并收集有机层,通过柱层析分离得到黄色油状物化合物2。

[0033] 步骤S3中,在一种实施方式中,所述化合物3的制备方法,包括步骤:

[0034] 在惰性气体保护下,将三乙胺和五氟苯胺溶解在二氯甲烷中,然后低温保护下加入甲基丙烯酰氯溶液,得到悬浮液;

[0035] 将所述悬浮液在室温下搅拌2-6小时(如4小时);然后萃取并收集有机层,通过柱层析分离得到淡黄色油状物化合物3。

[0036] 进一步地,所述低温保护的溫度选择0℃。

[0037] 步骤S4中,在一种实施方式中,所述化合物4的制备方法,包括步骤:

[0038] 在惰性气体保护下,将2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇溶解在二氯甲烷中,并加入三乙胺和N,N-二甲基吡啶-4-胺,得到混合物,后将甲基丙烯酸酐的二氯甲烷溶液逐滴注入上述混合物中;在室温下搅拌25-45小时(如40小时);用饱和碳酸钠溶液和盐水洗涤,收集有机部分;通过柱层析分离得到白色结晶状化合物4。

[0039] 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(N-O)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物在热电领域中的应用。

[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氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物和单壁碳纳米管。

[0041] 本发明的含有氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物可以与单壁碳纳米管进行复合产生协同作用,表现出性能稳定的半导体性质,拓宽了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氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭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氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物,将其与单壁碳纳米管复合形成复合热电薄膜,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 $130.1 \pm 1.61 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。

附图说明

[0045] 图1为SWCNT负载率为15%时的P1/SWCNT、P2/SWCNT以及P3/SWCNT复合热电薄膜的场发射扫描电镜图。

[0046] 图2为SWCNT负载率为45%时的P1/SWCNT、P2/SWCNT以及P3/SWCNT复合热电薄膜的场发射扫描电镜图。

[0047] 图3为SWCNT负载率为60%时的P1/SWCNT、P2/SWCNT以及P3/SWCNT复合热电薄膜的场发射扫描电镜图。

[0048] 图4为P1/SWCNT、P2/SWCNT以及P3/SWCNT复合热电薄膜与纯SWCNT的Raman谱图。

[0049] 图5为P1/SWCNT、P2/SWCNT以及P3/SWCNT复合热电薄膜在不同SWCNT负载率下的电导率。

[0050] 图6为P1/SWCNT、P2/SWCNT以及P3/SWCNT复合热电薄膜在不同SWCNT负载率下的塞贝克系数。

[0051] 图7为P1/SWCNT、P2/SWCNT以及P3/SWCNT复合热电薄膜在不同SWCNT负载率下的PF值。

具体实施方式

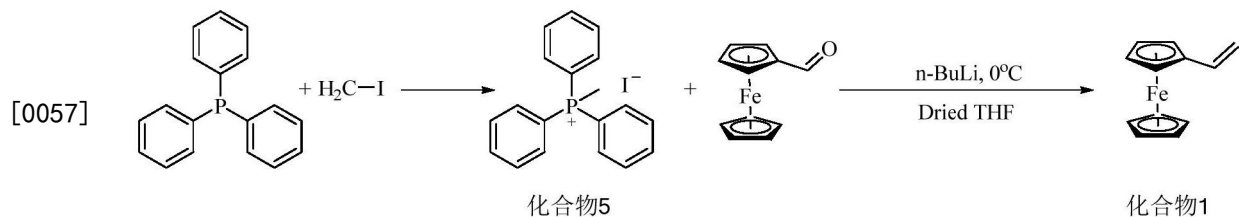
[0052] 本发明提供一种含有氮氧自由基 (N-O) 与二茂铁基团的非共轭有机聚合物及其制备方法与应用、复合热电薄膜,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0053] 本发明提供化合物1、化合物2、化合物3、化合物4、式I、式II的制备方法。

[0054] 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。

[0055] 实施例1

[0056] 化合物1的制备步骤如下:

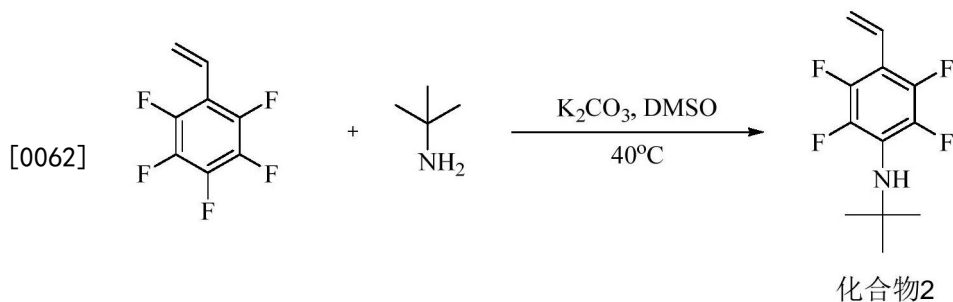


[0058] 在氮气环境下,向含有化合物5(4.53g, 11.21mmol)的四氢呋喃溶液中逐滴注入正丁基锂的己烷溶液(2.4M, 4.70mL, 11.28mmol),并在冰浴中搅拌20分钟,溶液变为浅黄色;后将溶于四氢呋喃中的二茂铁甲醛(2.00g, 9.34mmol)溶液加入上述反应液中,在0°C下搅拌5分钟,然后在室温下搅拌过夜;后加入饱和碳酸氢钠溶液淬灭反应,溶液用乙醚冲洗,用饱和碳酸氢钠溶液和盐水洗涤3次。然后通过旋转蒸发器除去溶剂,后通过在60°C下升华获得橙色结晶状化合物1,产率为39%。

[0059] 产物的核磁表征数据:¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ6.45 (dd, J=17.5, 10.7Hz, 1H), 5.34 (dd, J=17.5, 1.6Hz, 1H), 5.02 (dd, J=10.7, 1.6Hz, 1H), 4.35 (t, J=1.9Hz, 2H), 4.21 (t, J=1.9Hz, 2H), 4.10 (s, 5H)。

[0060] 实施例2

[0061] 化合物2的制备步骤如下:

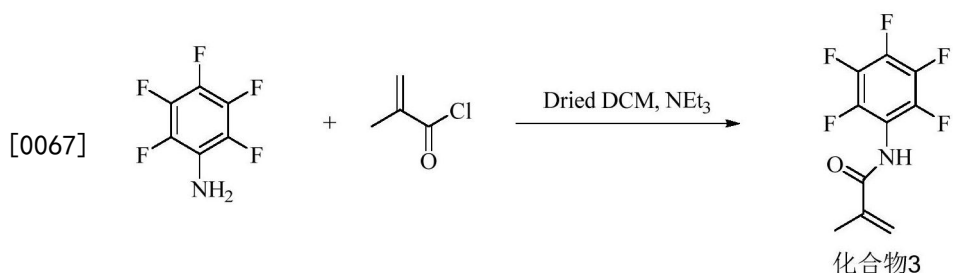


[0063] 将五氟苯乙烯 (2g, 10.30mmol)、碳酸钾 (1g, 7.24mmol) 和叔丁胺 (1.51g, 20.64mmol) 加入到双颈圆底烧瓶中。将反应物溶解在15ml二甲亚砜中;将该悬浮液在40℃下加热并搅拌4小时;然后将加热搅拌后悬浮液倒入冰水中,然后使用二氯甲烷萃取并收集有机层,蒸馏水将有机层洗涤3次,收集有机层,通过柱层析分离得到黄色油状物化合物2,产率为40%。

[0064] 产物的核磁表征数据:¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 6.64 (q, J=18.0Hz, 1H), 6.04-5.95 (d, J=6.0Hz, 1H), 5.58 (s, J=12.0Hz, 1H), 1.29 (s, 9H)。

[0065] 实施例3

[0066] 化合物3的制备步骤如下:

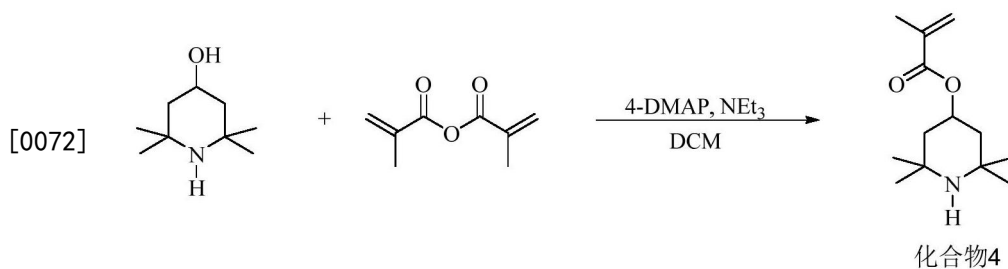


[0068] 在惰性气体保护下,将三乙胺和五氟苯胺加入到双颈圆底烧瓶中,将DCM注入烧瓶中以溶解反应物,将烧瓶置于冰浴中,低温下,将甲基丙烯酰氯溶液注入混合物中,悬浮液在室温下搅拌4小时;然后向溶液中倒入大量蒸馏水。使用二氯甲烷萃取产物并收集有机层;溶液用无水硫酸钠干燥然后萃取并收集有机层,通过柱层析分离得到淡黄色油状物化合物3,产率为44%。

[0069] 产物的核磁表征数据:¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.39 (s, 1H), 5.89 (s, 1H), 5.57 (q, J=1.6Hz, 1H), 2.34-1.58 (m, 1H)。

[0070] 实施例4

[0071] 化合物4的制备步骤如下:



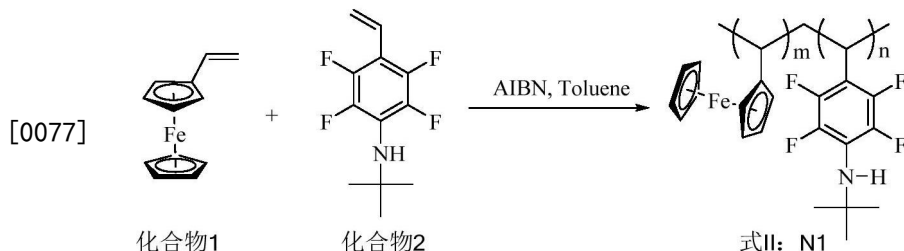
[0073] 将50mL二氯甲烷和2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇 (5g, 29.01mmol) 放入双颈圆底烧瓶中。将三乙胺 (10mL, 0.072mmol) 和N,N-二甲基吡啶-4-胺 (DMAP) (0.35g, 2.90mmol) 加入烧

瓶中。将甲基丙烯酸酐(4.48g, 29.06mmol)的二氯甲烷溶液逐滴注入上述混合物中。在室温下在氮气气氛下搅拌40小时。搅拌后,用饱和碳酸钠溶液和盐水洗涤溶液两次,收集有机部分,有机溶液用无水硫酸钠干燥,通过柱层析分离得到白色晶体状化合物4,产率为18%。

[0074] 产物的核磁表征数据: ^1H NMR(400MHz, CHCl_3) δ 6.08(t, $J=1.4\text{Hz}$, 1H), 5.54(t, $J=1.6\text{Hz}$, 1H), 5.25(m, 1H), 2.34-1.79(m, 5H), 1.23(m, 14H)。

[0075] 实施例5

[0076] 化合物式II:N1的制备步骤如下:

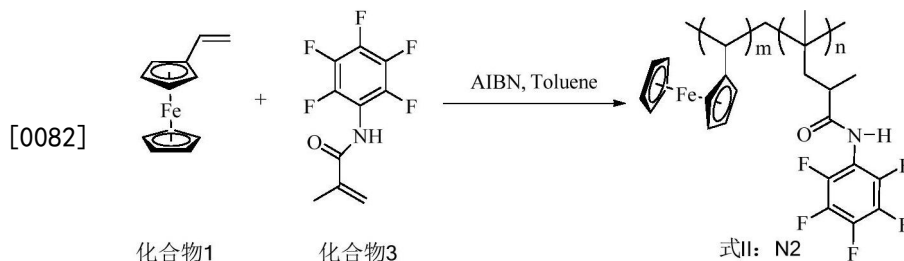


[0078] 将化合物1(0.88g, 4.17mmol)、化合物2(1.03g, 4.17mmol)和偶氮二异丁腈(AIBN)(7.00mg, 0.043mmol)加入Schleck管中,将脱气的甲苯(0.5M)注入反应瓶中;将溶液在70°C搅拌48小时,观察到黄色溶液;后将己烷注入黄色溶液中观察到沉淀产生,沉淀用己烷洗涤3次,真空干燥后得到黄色固体状产物,即为式II:N1,产率为32%。

[0079] 产物的核磁表征数据: ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ 3.97(s, 9H), 1.25(d, $J=19.0\text{Hz}$, 18H). FTIR(KBr pellet cm^{-1}): 3419.65, 3346.99(N-H stretching)。

[0080] 实施例6

[0081] 化合物式II:N2的制备步骤如下:

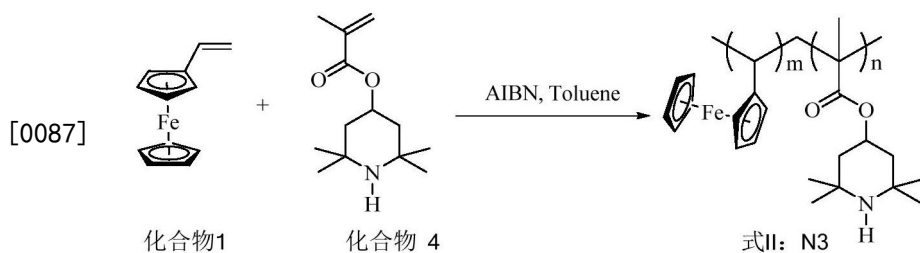


[0083] 将化合物1(0.94g, 4.42mmol)、化合物3(1.11g, 4.42mmol)和AIBN(131mg, 0.80mmol)加入Schleck管中,将脱气的甲苯(0.5M)注入反应瓶中;将溶液在70°C搅拌48小时,观察到黄色溶液;后将己烷注入黄色溶液中观察到沉淀产生,沉淀用己烷洗涤3次,真空干燥后得到黄色固体状产物,即为式II:N2,产率为20%。

[0084] 产物的核磁表征数据: ^1H NMR(400MHz, C_6D_6) δ 4.77-3.46(m, 9H), 3.17-0.76(m, 12H). FTIR(KBr pellet cm^{-1}): 3446.08(N-H stretching), 1686.50(C=O stretching)。

[0085] 实施例7

[0086] 化合物式II:N3的制备步骤如下:

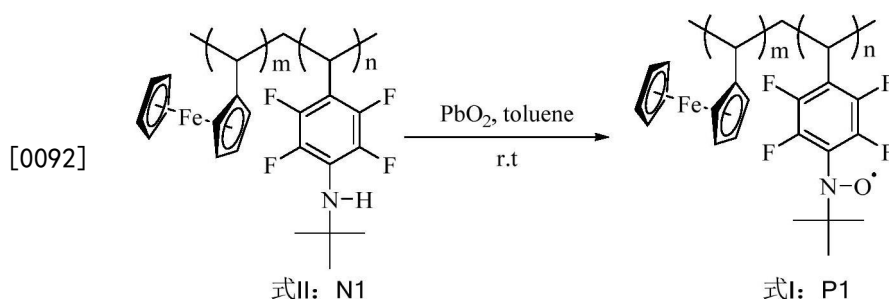


[0088] 将化合物1 (1.13g, 5.33mmol)、化合物4 (1.20g, 5.33mmol) 和AIBN (157mg, 0.96mmol) 加入Schleck管中,将脱气的甲苯(0.5M)注入反应瓶中;将溶液在70°C搅拌48小时,观察到黄色溶液;后将己烷注入黄色溶液中观察到沉淀产生,沉淀用己烷洗涤3次,真空干燥后得到黄色固体状产物,即为式II:N3,产率为20%。

[0089] FTIR (KBr pellet cm^{-1}): 3419.28, 3328.59 (N-H stretching), 1720.14 (C=O stretching)。

[0090] 实施例8

[0091] 化合物式I:P1的制备步骤如下:

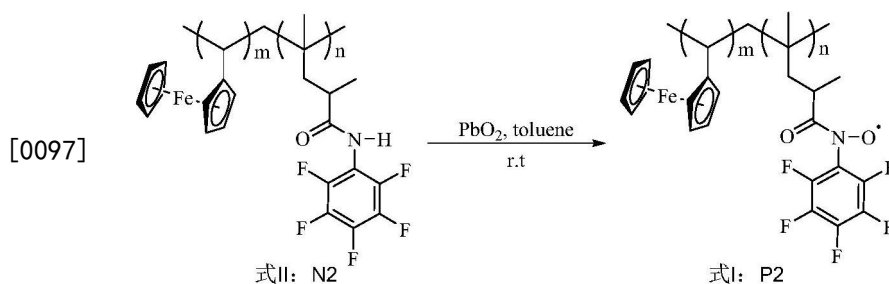


[0093] 将式II:N1和过量二氧化铅加入到一个双颈圆底烧瓶中,加入甲苯作为反应溶剂,悬浮液用氮气吹30分钟,然后搅拌2小时;减压过滤悬浮液,得到黄色固体状产物,即为式I:P1。

[0094] FTIR (KBr pellet cm^{-1}): 1500.66, 1368.56 (N-O stretching)。

[0095] 实施例9

[0096] 化合物式I:P2的制备步骤如下:

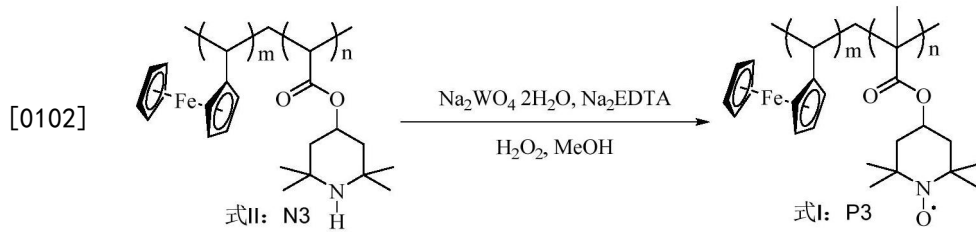


[0098] 将式II:N2和过量二氧化铅加入到一个双颈圆底烧瓶中,加入甲苯作为反应溶剂,悬浮液用氮气吹30分钟,然后搅拌2小时;减压过滤悬浮液,得到黄色固体状产物,即为式I:P2。

[0099] FTIR (KBr pellet cm^{-1}): 1688.92 (C=O stretching), 1504.45, 1384.20 (N-O stretching)。

[0100] 实施例10

[0101] 化合物式I:P3的制备步骤如下:



[0103] 将二水钨钠、乙二胺二钠和式II:N3溶解在甲醇中,将过氧化氢溶液分成4份,每10小时,向溶液中加入一份过氧化氢溶液,后观察到橙色沉淀,过滤固体并用甲醇和去离子水洗涤,获得橙色固体状产物,即为式I:P3。

[0104] FTIR(KBr pellet cm^{-1}):1722.72(C=O stretching),1464.51,1364.07(N-O stretching)。

[0105] 应用实施例

[0106] 本发明的含有氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物可以与单壁碳纳米管进行复合产生协同作用,表现出性能稳定的半导体性质,拓宽了有机热电材料的研究范围。

[0107] 含有氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物与单壁碳纳米管进行复合的具体操作过程为:

[0108] 表1、含单壁碳纳米管/含有氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭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/% | 含有氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物(Polymer指P1,P2或者P3)的质量分数/% |
|---------------|----------------------|---|
| Polymer/SWCNT | 15 | 85 |

| | | | |
|--------|---------------------------------|----|----|
| | (f_c 为 15%) | | |
| | Polymer/SWCNT (f_c 为 30%) | 30 | 70 |
| | Polymer/SWCNT (f_c 为 45%) | 45 | 55 |
| [0110] | Polymer/SWCNT (f_c 为 60%) | 60 | 40 |
| | Polymer/SWCNT (f_c 为 75%) | 75 | 25 |
| | Polymer/SWCNT (f_c 为 90%) | 90 | 10 |

[0111] 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)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物添加到SWCNT分散液中,对样品进行超声处理并剧烈搅拌总共4小时,将制备得到的不同比例的Polymer/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。

[0112] SEM用于研究SWCNT质量比分别为15%、45%和60%的P1/SWCNT、P2/SWCNT和P3/SWCNT复合热电薄膜的形貌(图1-3)。其中,图1中(a)、(b)、(c)分别为P1/SWCNT、P2/SWCNT和P3/SWCNT复合热电薄膜的SEM图,该三种复合热电薄膜的SWCNT质量比均为15%,从图可以看出,大部分碳纳米管被埋在聚合物基体的薄膜下,与聚合物/SWCNT的其他质量比相比,可以观察到最少量的SWCNT。图2中(a)、(b)、(c)分别为P1/SWCNT、P2/SWCNT和P3/SWCNT复合热电薄膜的SEM图,该三种复合热电薄膜的SWCNT质量比均为45%,从图可以看出,当SWCNT质量分数增加到45%时,仍然观察到聚合物聚集的现象;但与此同时,可以在图像中看到更多的单壁碳纳米管束。图3中(a)、(b)、(c)分别为P1/SWCNT、P2/SWCNT和P3/SWCNT复合热电薄膜的SEM图,该三种复合热电薄膜的SWCNT质量比均为60%,从图可以看出,当单壁碳纳米管含量达到60%时,单壁碳纳米管表面均匀地被聚合物包覆,形成互连的导电网络。

[0113] 拉曼光谱是确定单壁碳纳米管和聚合物基质之间是否存在相互作用的常用工具之一。因此,本实施例中应用此技术来查看二者之间是否存在交互关系。在原始的SWCNT拉曼光谱图4的(a)中,总共存在四个不同的峰——2D波段(大约 2590cm^{-1})、G波段(大约 1590cm^{-1})、D波段(大约 1300cm^{-1})和自由基呼吸模式(RBM)(大约 160cm^{-1})。sp²-杂化碳的信

息由光谱中的D带提供,而光谱中的G带表明在SWCNT材料中排列良好的C-C键的拉伸。在图4的(b)的拉曼放大图谱中,可以明显地看到,与原始SWCNT相比,所有三种聚合物/SWCNT复合热电薄膜的G带值都增加了;结果表明SWCNTs与化合物之间存在 π - π 相互作用。

[0114] 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。

[0115] P1-P3/SWCNT不同质量比的电导率、塞贝克系数和功率因数如图5-7所示。在P1中,可以看到当SWCNT含量增加时,电导率也增加,最高值为 $1260.0 \pm 7.40 \text{ S cm}^{-1}$ 。对于P2,当单壁碳纳米管比例达到60%时,电导率达到最大,P2/SWCNT的最高电导率为 $1310.0 \pm 3.09 \text{ S cm}^{-1}$;原因可能是当碳纳米管含量过高而无法形成完整的导电网络时,它可能没有足够的导电聚合物来包围SWCNT,因此,它可能会导致电荷传输不良和导电性降低。对于P3,当单壁碳纳米管质量达到75%时,电导率最大,最高值为 $403.5 \pm 8.04 \text{ S cm}^{-1}$ 。此外,可以看到,在所有SWCNT质量比下,P1/SWCNT和P2/SWCNT的电导率值都远高于P3/SWCNT。在图6中,可以看到,当SWCNT比率增加时,所有三种聚合物复合材料的塞贝克系数都基本保持不变。P1/SWCNT的最高塞贝克系数为 $27.8 \pm 0.25 \mu\text{V K}^{-1}$,P2/SWCNT为 $28.4 \pm 0.43 \mu\text{V K}^{-1}$,而P3/SWCNT为 $62.5 \pm 0.40 \mu\text{V K}^{-1}$ 。电导率和Seebeck系数用于计算聚合物复合材料的功率因数,在这种情况下,功率因数的值主要由赛贝克系数而不是电导率决定,P1/SWCNT的最高功率因数为90% (SWCNT含量 $91.6 \pm 1.39 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$);对于P2/SWCNT,最高功率因数为60% (SWCNT含量 $98.3 \pm 0.77 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$),而P3/SWCNT的最高功率因数为75% (SWCNT含量 $156.9 \pm 1.49 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$),见图7所示。

[0116] 综上所述,本发明提供的含有氮氧自由基(N-O)与二茂铁基团的非共轭有机聚合物具有较高的Seebeck系数和电导率,这使得本发明制备的复合热电薄膜具有优异的热电性能。

[0117] 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。

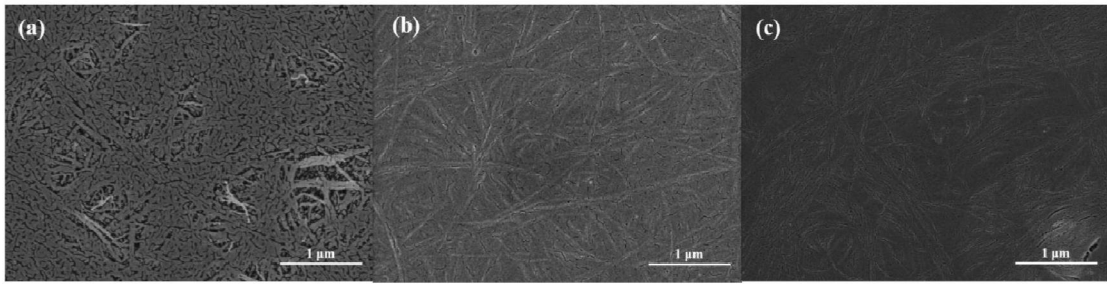


图1

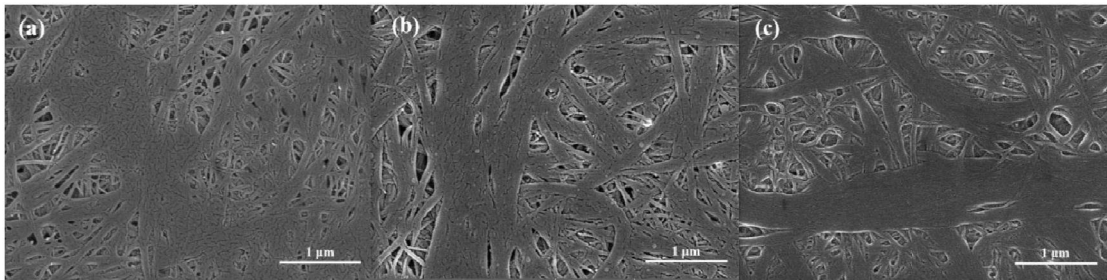


图2

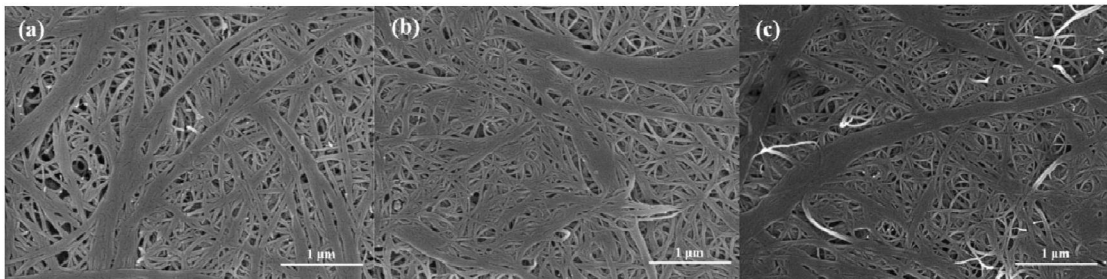


图3

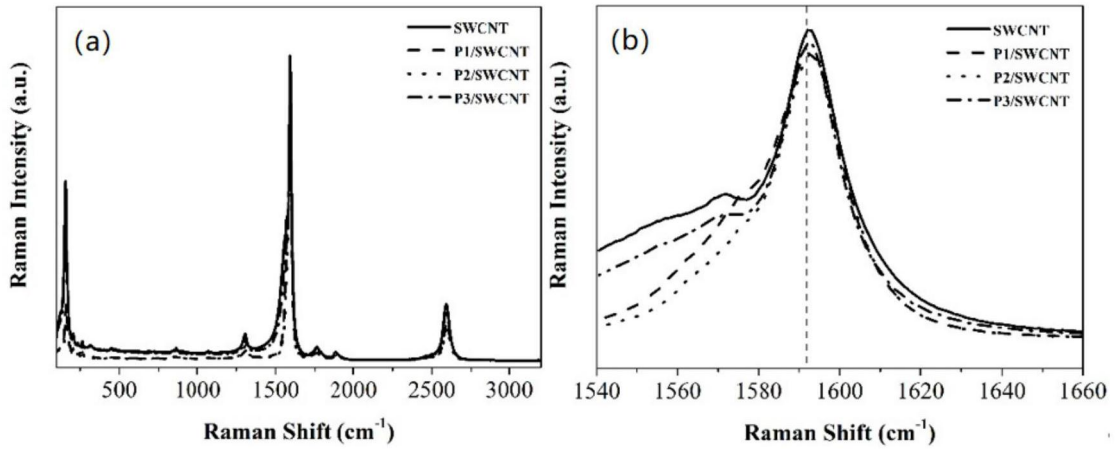


图4

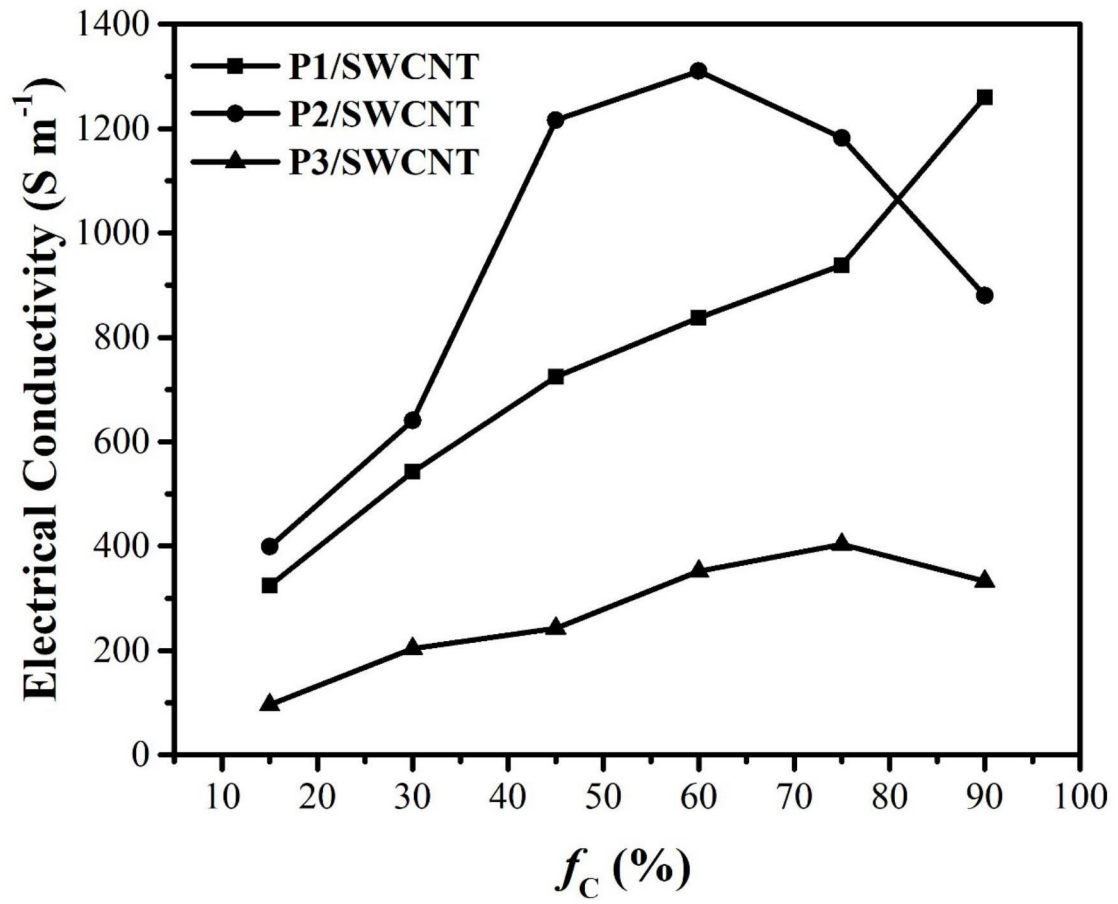


图5

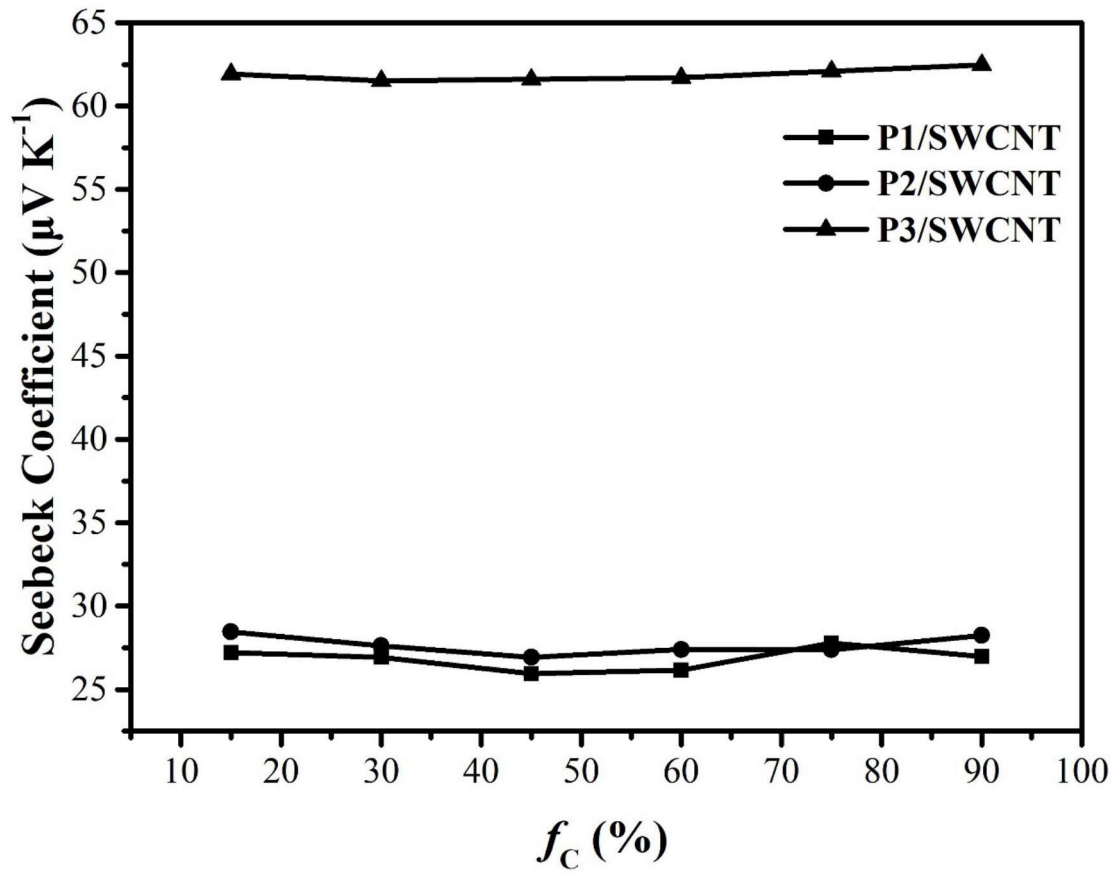


图6

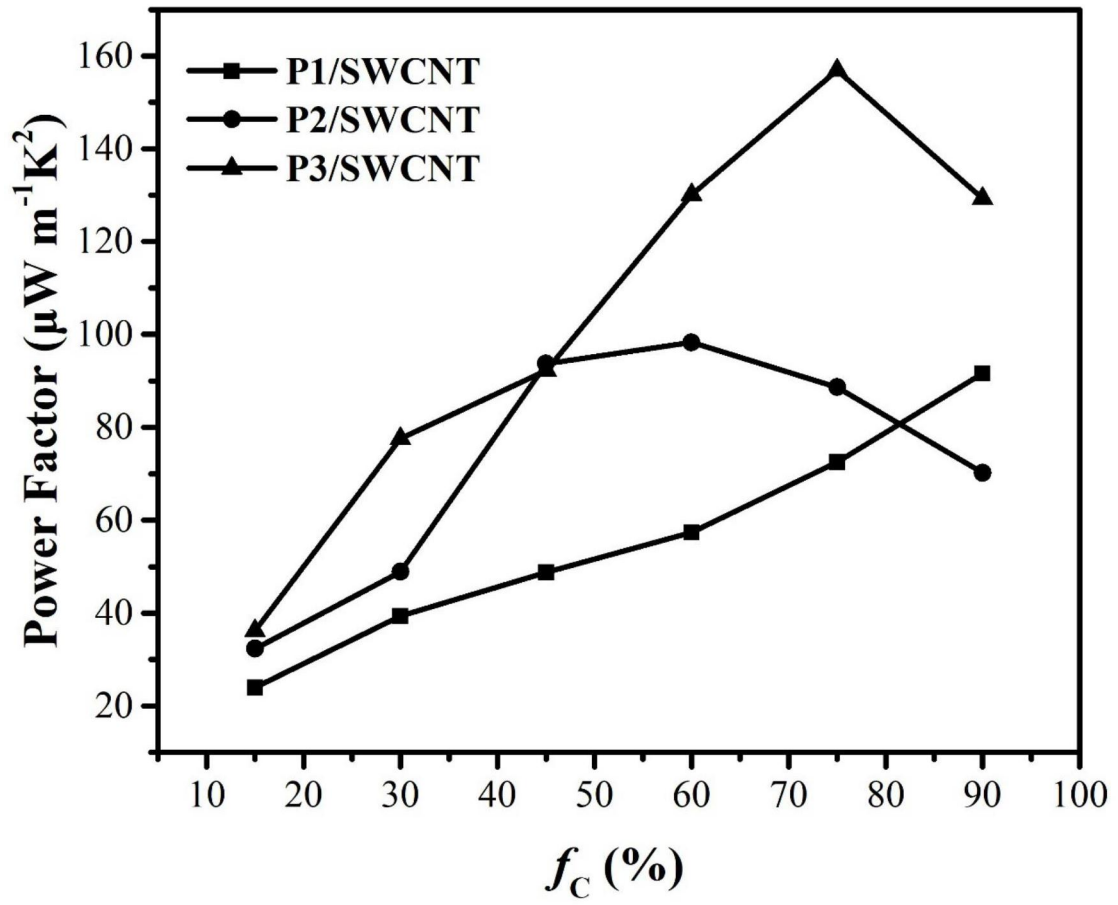


图7