



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115584016 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 09

(21) 申请号 202211174499.9

(22) 申请日 2022.09.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115584016 A

(43) 申请公布日 2023.01.10

(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
专利权人 中国科学院化学研究所

(72) 发明人 许林利 黄维扬 孙泽林 孙继斌
张德清

(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 双瑞晨

(51) Int.Cl.

C08G 61/12 (2006.01)

H10N 10/856 (2023.01)

(56) 对比文件

Zitong Liu et al..

“Diketopyrrolopyrrole based donor-acceptor p-conjugated copolymers with near-infrared absorption for 532 and 1064 nm nonlinear optical materials”.《Journal of Materials Chemistry C》.2020,第8卷 12993-13000.

审查员 张嘉慧

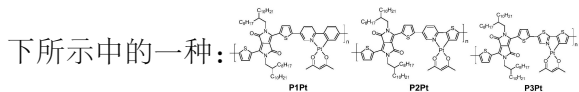
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

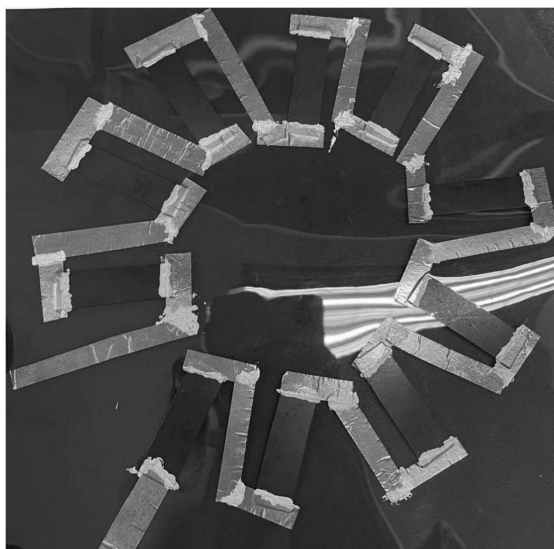
一种含铂金属有机共轭聚合物及其制备方法
与热电器件

(57) 摘要

本发明涉及热电材料领域,尤其涉及一种含铂金属有机共轭聚合物及其制备方法
与热电器件。所述含铂金属有机共轭聚合物的结构式为如下所示中的一种:



本发明该含铂金属有机共轭聚合物作为热电材料兼具无机材料高热电性能和有机材料柔性和延展性好特点,克服目前无机材料昂贵、易脆和延展性差和有机材料热电性能低等问题。

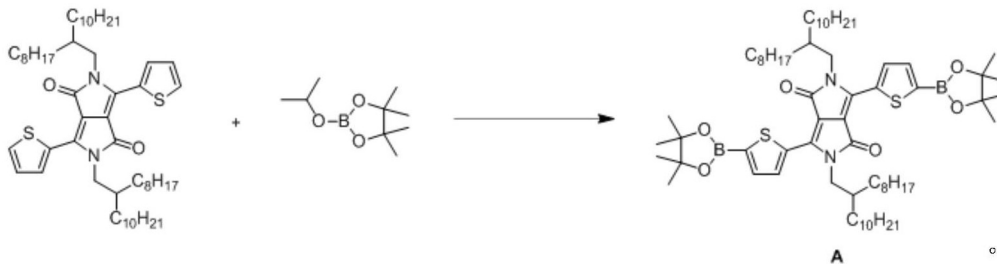


4. 根据权利要求3所述的热电器件,其特征在于,所述反应原料A、反应原料B、催化剂、助催化剂和碳酸钾的摩尔比为1:(0.8~1.5):(0.02~0.06):(0.02~0.06):(0.02~0.06)。

5. 根据权利要求3所述的热电器件,其特征在于,所述有机溶剂为甲基三辛基氯化铵和甲苯的混合溶剂,所述甲基三辛基氯化铵和所述甲苯的体积比为1:(2~5)。

6. 根据权利要求3所述的热电器件,其特征在于,所述催化剂为三(二亚苄基丙酮)二钯、双(三苯基膦)氯化钯、((R)-2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘)二氯化钯或苄基双(三苯基膦)氯化钯,所述助催化剂为三(邻甲基苯基)磷、(1,3-二氧环戊基-2-甲基)三苯基溴化磷、三(2-甲氧基苯基)磷、三(4-甲氧基苯基)磷或乙氧甲酰基亚甲基三苯基磷。

7. 根据权利要求3所述的热电器件,其特征在于,所述反应原料A的制备路线如下所示:



8. 根据权利要求1或2所述的热电器件,其特征在于,所述热电薄膜中还包括碳纳米管,所述含铂金属有机共轭聚合物与碳纳米管的质量比为5:95~95:5。

9. 根据权利要求1或2所述的热电器件,其特征在于,所述基底为柔性基底。

一种含铂金属有机共轭聚合物及其制备方法与热电器件

技术领域

[0001] 本发明涉及热电材料领域,尤其涉及一种含铂金属有机共轭聚合物及其制备方法与热电器件。

背景技术

[0002] 热电材料可将热与电进行相互转换的特性吸引了越来越多的研究目光,在余热处理、光热利用以及能源产生和制冷技术等等都有着潜在的应用。对于评判热电材料性能高低的关键参数是:(1) 热电优值 ($ZT = S^2 \sigma T / \kappa$), 反映材料的能量转换效率;(2) 功率系数 ($PF = S^2 \sigma$), 反映了最大输出功率。 S 为赛贝克系数, σ 为电导率, κ 为声子和电子的热导率总和。

[0003] 目前常用和研究较多的主要是一些无机热电材料,比如 Bi_2Te_3 、 $PbTe$ 、 $SiGe$,这类无机材料虽然热电性能高,但不足之处在于昂贵、稀有、毒性、质脆及延展性差等。而有机热电材料具有质轻、制备成本低、能用于柔性设备中等优点,但存在电导率低等问题,因而在提高 PF 和 ZT 值上还有着很大的挑战。

[0004] 因此,现有技术仍有待于改进和发展。

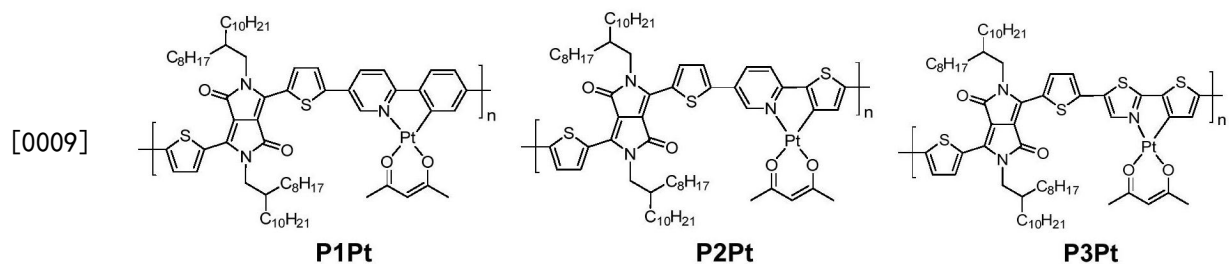
发明内容

[0005] 鉴于上述现有技术的不足,本发明提供了一种含铂金属有机共轭聚合物及其制备方法与热电器件,所述含铂金属有机共轭聚合物兼具无机材料高热电性能和有机材料柔性和延展性好的特点,旨在克服现有技术中无机材料昂贵、易脆和延展性差和有机材料热电性能低等技术问题。

[0006] 为解决现有热电材料存在的技术问题,发明人想到将无机金属与有机材料这两者的优势结合起来,制备金属有机聚合物作为一类新型的热电材料。本发明将具有高电导率的无机金属铂和低热导率、可分子设计及机械柔性的共轭有机物结合,通过Suzuki偶联反应得到了良好的线性共轭结构,从而获得高热电性能的含铂金属有机共轭聚合物,所述含铂金属有机共轭聚合物同时具备了有机热电材料的柔性、易成膜性和无机材料高热电性能的优点。同时,所述含铂金属有机共轭聚合物可以通过掺杂或复合进一步改善其热电性能。

[0007] 具体地,本发明的技术方案如下:

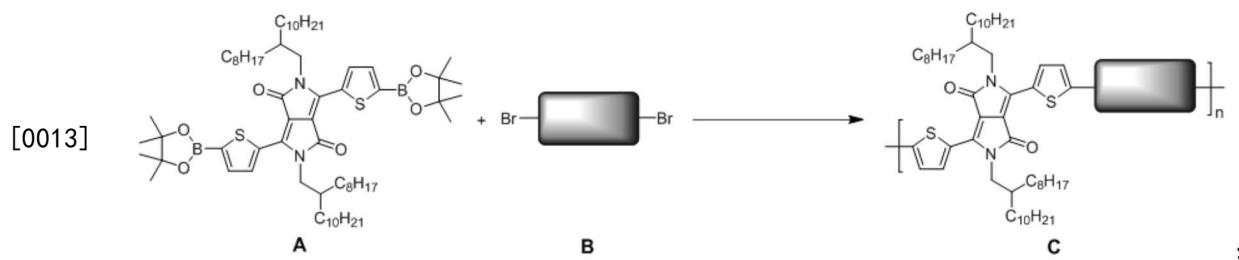
[0008] 本发明提供一种含铂金属有机共轭聚合物,所述含铂金属有机共轭聚合物的结构式为如下所示中的一种:



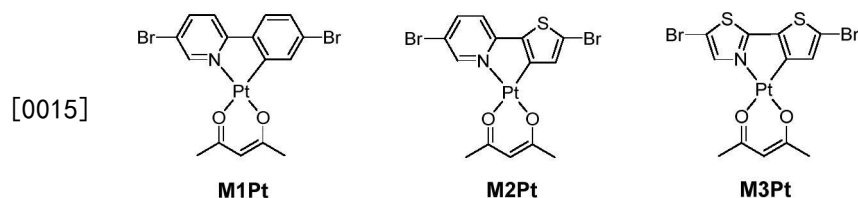
[0010] 本发明该含铂金属有机共轭聚合物作为热电材料兼具无机材料高热电性能和有机材料柔性和延展性好特点,克服目前无机材料昂贵、易脆和延展性差和有机材料热电性能低等问题。

[0011] 本发明提供一种如上所述含铂金属有机共轭聚合物的制备方法,其包括步骤:将反应原料A和反应原料B进行反应,得到所述含铂金属有机共轭聚合物,所述含铂金属有机共轭聚合物记为C;

[0012] 所述含铂金属有机共轭聚合物的制备路线如下所示:



[0014] 其中,所述反应原料B的结构式为如下所示中的一种:



[0016] 本发明以供体含二酮吡咯的有机化合物和受体铂配合物作为单体通过经典的Suzuki偶联反应共聚获得含铂金属有机共轭聚合物,该含铂金属有机共轭聚合物实现了聚合物分子的碳碳键连接,形成良好的线性共轭结构,拓宽了热电材料的结构种类。其中所述反应原料A分子的结构是大共轭结构,对电荷传输有利。所述反应原料B为铂配合物,其分子结构实现了C和N与Pt的配位。本发明将Pt通过配位键引入侧链,能够更好的提升材料的热电性能。本发明的含铂金属有机共轭聚合物结合了有机热电材料的柔性和易成膜性和无机热电材料高热电性能的优点,很好地克服了现有技术制备的有机热电材料热电性能差和无机热电材料质脆、稀缺和毒性等问题。

[0017] 本发明该含铂金属有机共轭聚合物,其结构新颖、合成简便、具有高热电性能和柔性的特点。

[0018] 可选的,所述的含铂金属有机共轭聚合物的制备方法,具体包括步骤:

[0019] (1) 在惰性气氛保护下,将反应原料A、反应原料B和催化剂和有机溶剂混合,进行搅拌,得到第一混合液;

[0020] (2) 将助催化剂和碳酸钾溶液(溶剂为水)加入到所述第一混合液中,继续搅拌,得到第二混合液;

[0021] (3) 将所述第二混合液加热至90~120℃条件下搅拌反应36~60h;

[0022] (4) 将反应后得到的混合物进行提纯处理,得到所述含铂金属有机共轭聚合物。

[0023] 步骤(1)中,优选的,所述惰性气氛可以选择氮气气氛或氩气气氛等,但不限于此。

[0024] 优选的,所述催化剂可以为三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)、双(三苯基膦)二氯化钯、((R)-2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘)二氯化钯或苄基双(三苯基膦)氯化钯等,但不限于此。

[0025] 优选的,所述有机溶剂可以为甲基三辛基氯化铵和甲苯的混合溶剂。更优选的,所述甲基三辛基氯化铵和所述甲苯的体积比为1:(2~5),如1:3。

[0026] 步骤(2)中,优选的,所述助催化剂可以为三(邻甲基苯基)磷($P(o\text{-tol})_3$)、(1,3-二氧环戊基-2-甲基)三苯基溴化磷、三(2-甲氧基苯基)磷、三(4-甲氧基苯基)磷或乙氧甲酰基亚甲基三苯基磷等,但不限于此。

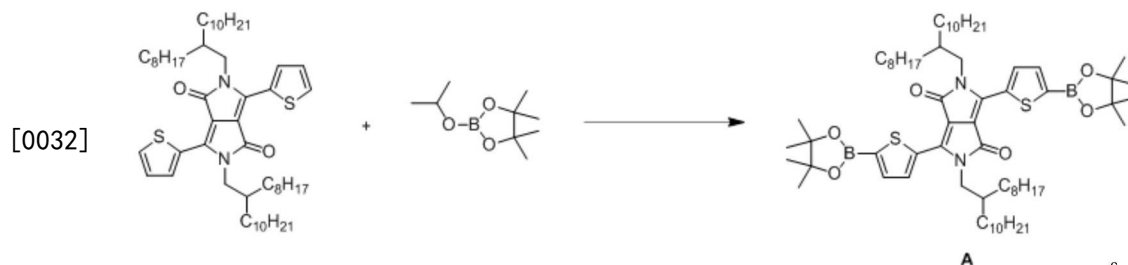
[0027] 优选的,所述反应原料A、反应原料B、催化剂、助催化剂和碳酸钾的摩尔比为1:(0.8~1.5):(0.02~0.06):(0.02~0.06):(0.02~0.06),如1:1:0.05:0.05:0.05。

[0028] 优选的,所述碳酸钾溶液的浓度是2M。

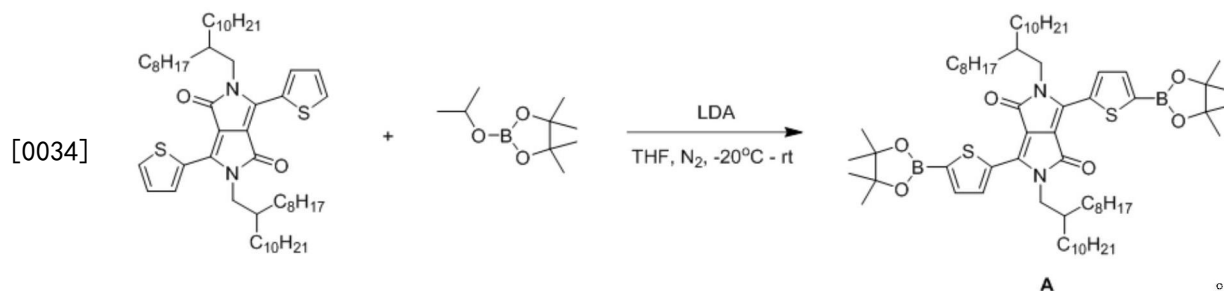
[0029] 步骤(3)中,优选的,将所述第二混合液加热至100℃条件下搅拌反应48h。

[0030] 步骤(4)中,所述将反应后体系进行提纯处理的步骤,具体包括:将反应后体系进行减压抽滤,得到深蓝色固体;将所述固体进行洗涤、干燥,得到高纯度的含铂金属有机共轭聚合物。

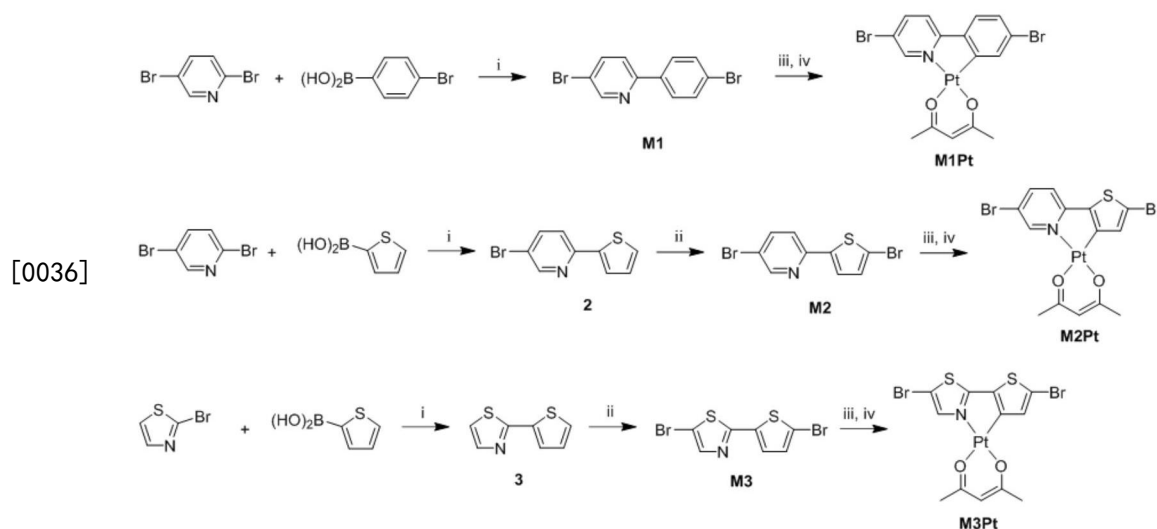
[0031] 优选的,所述反应原料A的制备路线如下所示:



[0033] 更优选的,所述反应原料A的制备路线如下所示:



[0035] 优选的,所述反应原料B的制备路线为:



- [0037] 其中,
- [0038] i: K_2CO_3 , $Pd(PPh_3)_4$, THF, H_2O , $60^\circ C$, 24h;
- [0039] ii: NBS, $CHCl_3$, 常温, 过夜;
- [0040] iii: K_2PtCl_4 , H_2O , 2-乙氧基乙醇, $80^\circ C$, 24h;
- [0041] iv: Na_2CO_3 , 2,4-戊二酮, 2-乙氧基乙醇, $100^\circ C$, 24h。
- [0042] 本发明提供一种热电器件, 包括基底和形成于所述基底上的热电薄膜, 所述热电薄膜包括本发明所述的含铂金属有机共轭聚合物; 和/或, 包括本发明所述的方法制备得到的含铂金属有机共轭聚合物。
- [0043] 优选的, 所述含铂金属有机共轭聚合物可以通过掺杂或复合, 以进一步改善其热电薄膜的热电性能。例如, 所述热电薄膜中还可以包括碳纳米管(SWCNT), 所述含铂金属有机共轭聚合物与碳纳米管的质量比为5:95~95:5, 如质量比为30:70~70:30。将含铂金属有机共轭聚合物与碳纳米管复合, 可以进一步改善其热电薄膜的热电性能。
- [0044] 更优选的, 所述热电薄膜由含铂金属有机共轭聚合物与碳纳米管组成, 所述含铂金属有机共轭聚合物与碳纳米管的质量比为5:95~95:5。
- [0045] 优选的, 所述热电薄膜的厚度可以为100~500nm。更优选的, 所述热电材料薄膜厚度为100~200nm。
- [0046] 优选的, 所述基底为柔性基底, 如聚酰亚胺柔性基底等, 但不限于此。
- [0047] 本发明提供一种热电器件的制备方法, 其包括步骤:
- [0048] 提供基底(优选柔性基底);
- [0049] 在所述基底上制备热电薄膜, 所述热电薄膜包括本发明所述的含铂金属有机共轭聚合物。
- [0050] 本发明通过上述方法, 获得单个柔性热电器件。获得单个柔性热电器件后, 可以通过塞贝克系数/电阻测量系统测试单个柔性热电器件的塞贝克系数和导电率, 获得功率因数; 如图1所示, 将多个柔性热电器件串联, 通过热电性能评估系统测量所述串联的热电器件在不同温差条件下产生的发电量和热流量。
- [0051] 优选的, 在所述柔性基底上制备热电薄膜的步骤, 具体包括:
- [0052] 将含铂金属有机共轭聚合物与SWCNT按质量比5:95~95:5加入到有机溶剂(如二氯苯等)中, 总质量浓度为0.5~2.0mg/mL, 得到混合材料溶液; 先用超声波细胞破碎仪将所述混合材料溶液超声分散20~40min(如30min), 再用磁力搅拌器搅拌分散24~48h(如24h), 得到分散均匀的混合材料溶液;
- [0053] 取部分混合材料溶液均匀的涂覆(可以是滴涂)于柔性基底(如聚酰亚胺柔性基底, 长宽可以为50mm×10mm面积的聚酰亚胺柔性基底)上, 在常温下待有机溶剂挥发后, 获得均匀的热电薄膜。

附图说明

- [0054] 图1为本发明制备的单个柔性热电器件串联成多个柔性热电器件的示意图;
- [0055] 图2为本发明对比例1中不含铂金属的有机共轭聚合物P3的核磁氢谱图;
- [0056] 图3为本发明对比例1中不含铂金属的有机共轭聚合物P3的分子量分布曲线;
- [0057] 图4为本发明对比例1中不含铂金属的有机共轭聚合物P3的红外谱图;

[0058] 图5为本发明实施例1中含铂金属有机共轭聚合物P3Pt的分子量分布曲线;

[0059] 图6为本发明实施例1中含铂金属有机共轭聚合物P3Pt的红外谱图。

具体实施方式

[0060] 本发明提供一种含铂金属有机共轭聚合物及其制备方法与热电器件,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的保护范围。

[0061] 实施例1

[0062] (1) 在氮气气氛保护下,将反应原料A(1.113g,0.1mmol,购买于Sigma Aldrich公司)、反应原料M3Pt(0.618g,0.1mmol,购买于Sigma Aldrich公司)和催化剂三(二亚苄基丙酮)二钯(2.88mg,0.005mmol)加入圆底三口烧瓶中;

[0063] (2) 将10mL甲基三辛基氯化铵和30mL甲苯溶剂加入到圆底烧瓶中并搅拌,然后将三(邻甲基苯基)磷(1.52mg,0.005mmol)和2M碳酸钾溶液(2.5mL,0.005mmol,溶剂为水)加入到圆底烧瓶中,继续搅拌,升温至100℃回流48h;

[0064] (3) 将步骤(2)反应后得到的混合物进行减压抽滤,得到深蓝色固体,对其进行洗涤、干燥,得到含铂金属有机共轭聚合物P3Pt;

[0065] (4) 将P3Pt与SWCNT按质量比30:70共2mg加入到2mL二氯苯中,浓度为1.0mg/mL,先用超声波细胞破碎仪将混合材料(P3Pt与SWCNT)在二氯苯中分散30min,再用磁力搅拌器搅拌分散24h,得到分散均匀的混合材料溶液;

[0066] (5) 取0.1mL步骤(4)中分散均匀的混合材料溶液均匀滴涂于长宽为50mm×10mm面积的聚酰亚胺柔性基底上,待有机溶剂挥发后,测热电薄膜的厚度;

[0067] (6) 测试常温下单个柔性热电器件的塞贝克系数、导电率以及热导率,进而获得功率因数;将九只单个柔性热电器件串联,测试其在不同温差条件下的发电量。测得的相关热电参数数据列于表1中。

[0068] 实施例2

[0069] (1) 将实施例1中制备的P3Pt与SWCNT按质量比70:30共2mg加入到2mL二氯苯中,浓度为1.0mg/mL,先用超声波细胞破碎仪将混合材料在二氯苯中分散30min,再用磁力搅拌器搅拌分散24h,得到分散均匀的混合材料溶液;

[0070] (2) 取0.1mL步骤(1)中分散均匀的混合材料溶液均匀滴涂于长宽为50mm×10mm面积的聚酰亚胺柔性基底上,待有机溶剂挥发后,测热电薄膜的厚度;

[0071] (3) 测试常温下单个柔性热电器件的塞贝克系数、导电率以及热导率,进而获得功率因数;将九只单个柔性热电器件串联,测试其在不同温差条件下的发电量。测得的相关热电参数数据列于表1中。

[0072] 实施例3

[0073] (1) 将实施例1中制备的P3Pt与SWCNT按质量比40:60共2mg加入到2mL二氯苯中,浓度为1.0mg/mL,先用超声波细胞破碎仪将混合材料在二氯苯中分散30min,再用磁力搅拌器搅拌分散24h,得到分散均匀的混合材料溶液;

[0074] (2) 取0.1mL步骤(1)中分散均匀的混合材料溶液均匀滴涂于长宽为50mm×10mm面积的聚酰亚胺柔性基底上,待有机溶剂挥发后,测热电薄膜的厚度;

[0075] (3) 测试常温下单个柔性热电器件的塞贝克系数、导电率以及热导率,进而获得功率因数和热电优值;将九只单个柔性热电器件串联,测试其在不同温差条件下的发电量和热流量。测得的相关热电参数数据列于表1中。

[0076] 对比例1

[0077] (1) 在氮气气氛保护下,将反应原料A (1.113g, 0.1mmol)、反应原料M3 (0.325g, 0.1mmol) 和催化剂三(二亚苄基丙酮) 二钯 (2.88mg, 0.005mmol) 加入圆底三口烧瓶中;

[0078] (2) 将10mL甲基三辛基氯化铵和30mL甲苯溶剂加入到圆底烧瓶中并搅拌,然后将三(邻甲基苯基) 磷 (1.52mg, 0.005mmol) 和2M碳酸钾溶液 (2.5mL, 0.005mmol, 溶剂为水) 加入到圆底烧瓶中,继续搅拌,升温至100℃回流48h;

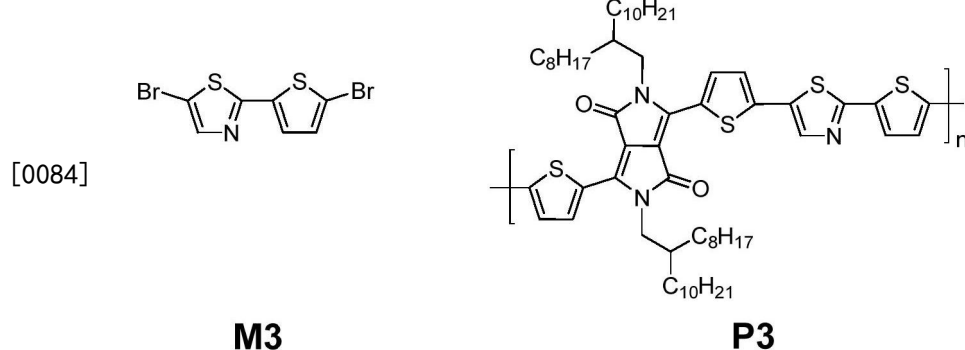
[0079] (3) 将步骤(2)反应后得到的混合物进行减压抽滤,得到深蓝色固体,对其进行洗涤、干燥,得到有机共轭聚合物P3;

[0080] (4) 将P3与SWCNT按重量比40:60共2mg加入到2mL二氯苯中,浓度为1.0mg/mL,先用超声波细胞破碎仪将混合材料(P3与SWCNT)在二氯苯中分散30min,再用磁力搅拌器搅拌分散24h,得到分散均匀的混合材料溶液;

[0081] (5) 取0.1mL步骤(4)中分散均匀的混合材料溶液均匀滴涂于长宽为50mm×10mm面积的聚酰亚胺柔性基底上,待有机溶剂挥发后,测热电薄膜的厚度;

[0082] (6) 测试常温下单个柔性热电器件的塞贝克系数、导电率以及热导率,进而获得功率因数;将九只单个柔性热电器件串联,测试其在不同温差条件下的发电量。测得的相关热电参数数据列于表1中。

[0083] 所述M3和P3的结构式如下所示:



[0085] 表1、实施例和对比例的热电参数

参数		实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	
热电薄膜厚度 (nm)		120	135	123	131	
电导率 (S/cm)		1679.8	3491.4	5723.9	1259.7	
塞贝克系数 ($\mu\text{V/K}$)		24.7	21.9	22.0	21.3	
功率因数 ($\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$)		102.6	189.4	276.5	57.2	
[0086]	温度 梯度 5 K	发电量 (mV)	1.64	1.71	1.77	1.38
	热流量 (μW)	0.0094	0.0099	0.0102	0.0087	
[0087]	温度 梯度 29 K	发电量 (mV)	4.39	4.66	4.95	4.03
	热流量 (μW)	0.1137	0.1192	0.1202	0.1039	
[0087]	温度 梯度 59 K	发电量 (mV)	11.35	11.77	12.25	10.32
	热流量 (μW)	0.5118	0.5239	0.5414	0.4472	

[0088] 由表1可知,通过测得实施例和对比例中各热电器件的热电性能参数,将含铂金属有机共轭聚合物和不含铂金属有机共轭聚合物作为热电材料的功率因数和发电量相比较,可以看出,所述含铂金属有机共轭聚合物所制备的热电器件的功率因数和发电量更大,热电性能更为优异。

[0089] 通过核磁、GPC、元素分析和红外光谱对共聚物P3和P3Pt进行表征,确认了P3和P3Pt各自的分子结构和分子量。

[0090] P3的结构表征:

[0091] 结合图2,核磁共振氢谱数据如下: ^1H NMR (500MHz, 1,1,2,2-四氯乙烷- d_2 , 373K) δ : 8.99-8.81 (m, br, 2H), 7.78-7.13 (m, br, 5H), 4.06 (s, br, 4H), 2.02 (m, br, 2H), 1.51-1.29 (m, br, 64H), 0.91 (m, br, 12H)。

[0092] 核磁共振碳谱数据如下: ^{13}C NMR (100MHz, 固体) δ : 160.70, 137.64, 131.26, 128.89, 125.09, 108.53, 45.69, 38.92, 32.84, 30.74, 23.71, 15.08。

[0093] 结合图3,图3中,a曲线表示分子量分布曲线,b曲线表示分子量曲线, M_w/M_n (GPC) = 23.2/9.9 kg mol^{-1} 。

[0094] 元素分析数据如下: $(\text{C}_{61}\text{H}_{91}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_4)_n$: C, 71.36; H, 8.93; N, 4.09; S, 12.49; 实测: C, 70.45; H, 8.86; N, 4.12; S, 12.35。

[0095] 结合图4,红外谱图数据如下: (KBr, cm^{-1}): 3068, 2923, 2852, 1666, 1549, 1429, 1403, 1228, 1147, 1107, 1065, 1024, 810, 788, 732, 711, 624。

[0096] P3Pt的结构表征:

[0097] 结合图5,图5中,a曲线表示分子量分布曲线,b曲线表示分子量曲线, M_w/M_n (GPC) = 42.8/16.8 kg mol^{-1} 。

[0098] 元素分析数据如下: $(\text{C}_{66}\text{H}_{95}\text{N}_3\text{O}_4\text{PtS}_4)_n$: C, 60.15; H, 7.27; N, 3.19; S, 9.73; 实测: C, 61.33; H, 7.36; N, 3.58; S, 9.40;

[0099] 结合图6,红外谱图数据如下: (KBr, cm^{-1}): 3075, 2917, 2853, 1661, 1556, 1404, 1275, 1231, 1161, 1069, 1026, 910, 799, 712, 623。

[0100] 综上所述,本发明提供了一种含铂金属有机共轭聚合物及其制备方法与热电器件,由共轭有机分子和铂金属配合物作为单体通过经典的Suzuki偶联反应,实现聚合物分子的碳碳键连接,形成良好的线性共轭结构,拓宽了热电高分子材料的结构种类。本发明的含铂金属有机共轭聚合物结合了有机热电材料的柔性和易成膜性和无机热电材料高热电性能的优点,克服了现有技术制备的有机热电材料热电性能差和无机热电材料质脆、稀缺和毒性的问题。

[0101] 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。

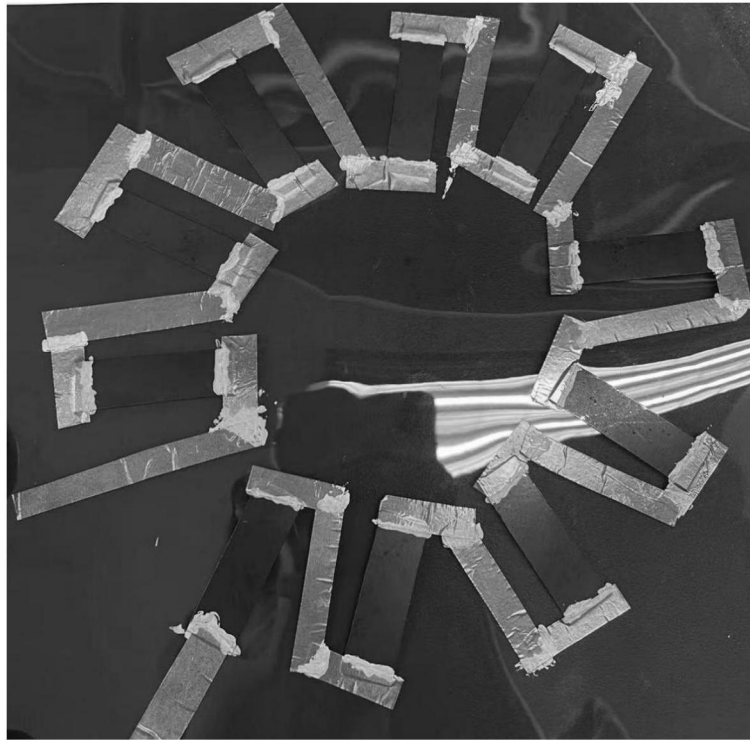


图1

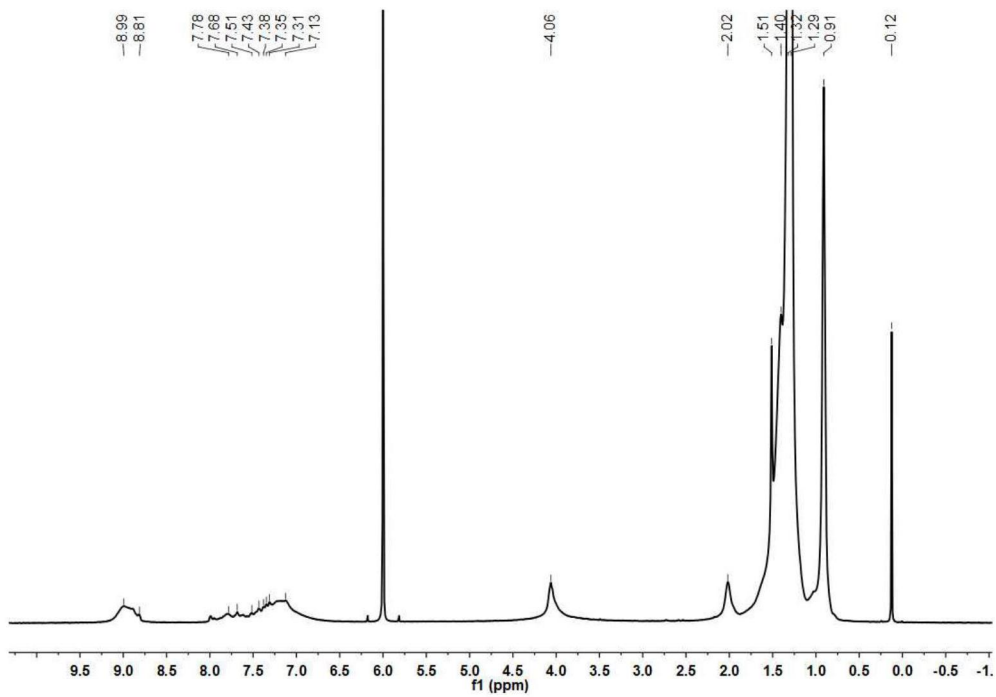


图2

MW Averages

Mp: 19520

Mn: 9942

Mv: 23233

Mw: 26669

Mz: 67750

Mz+1: 152751

PD: 2.6825

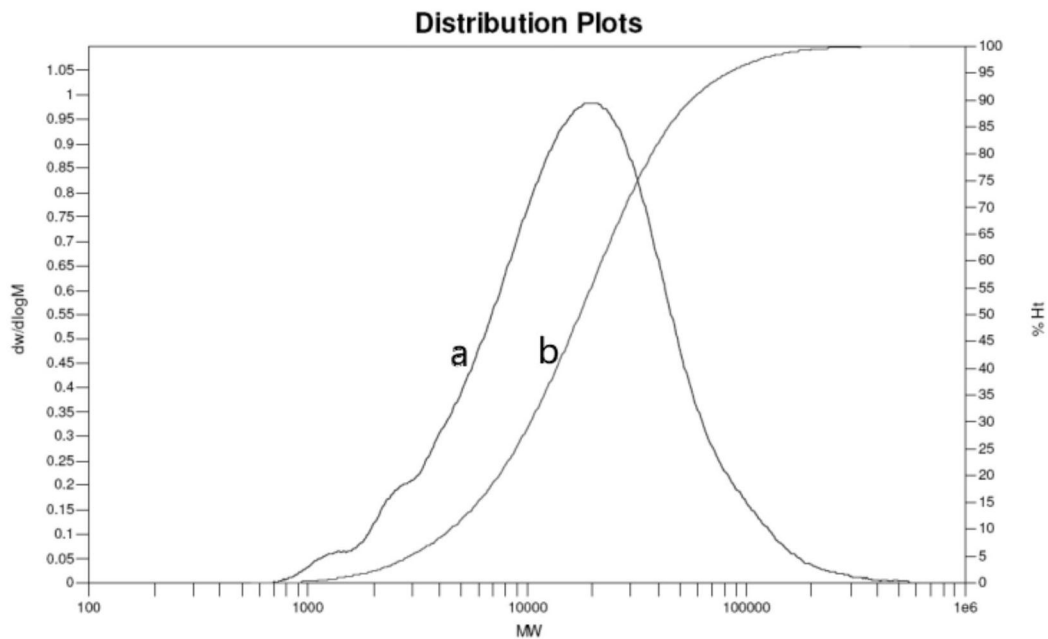


图3

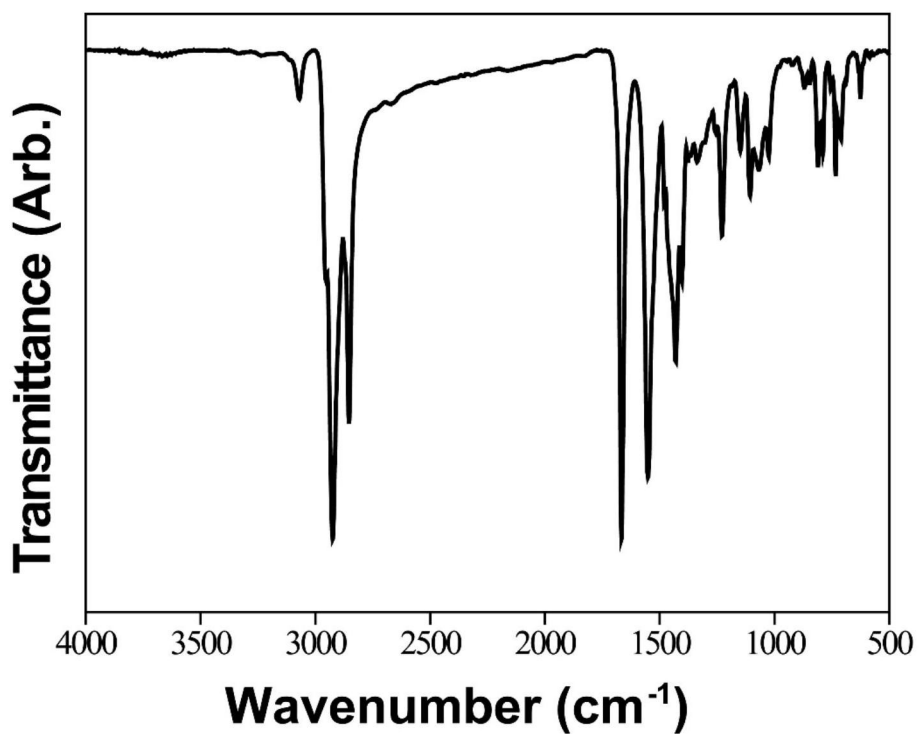


图4

MW Averages

Mp: 19520

Mn: 9942

Mv: 23233

Mw: 26669

Mz: 67750

Mz+1: 152751

PD: 2.6825

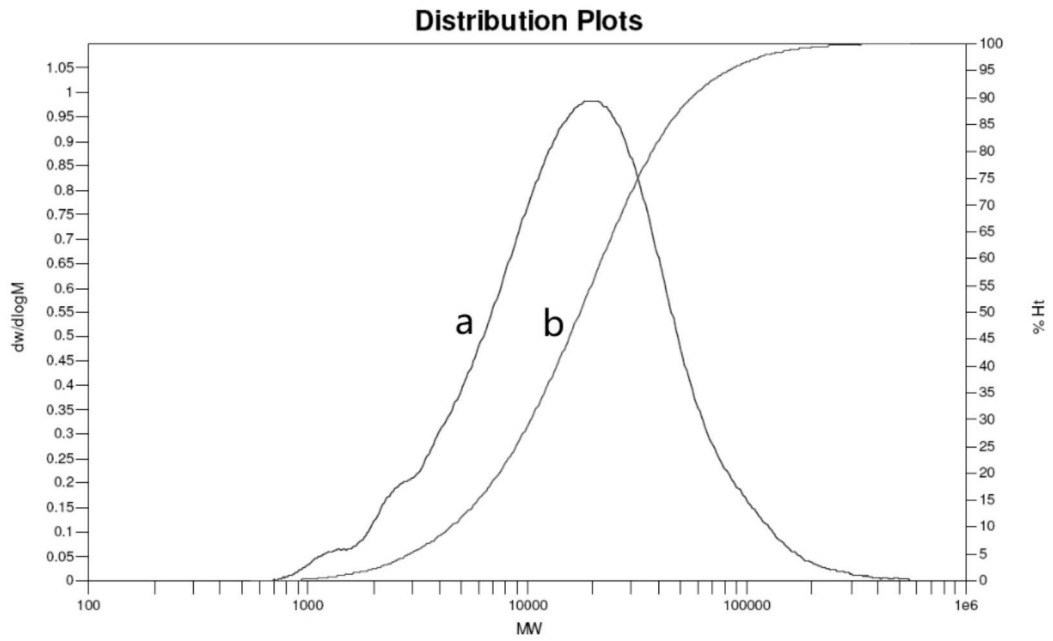


图5

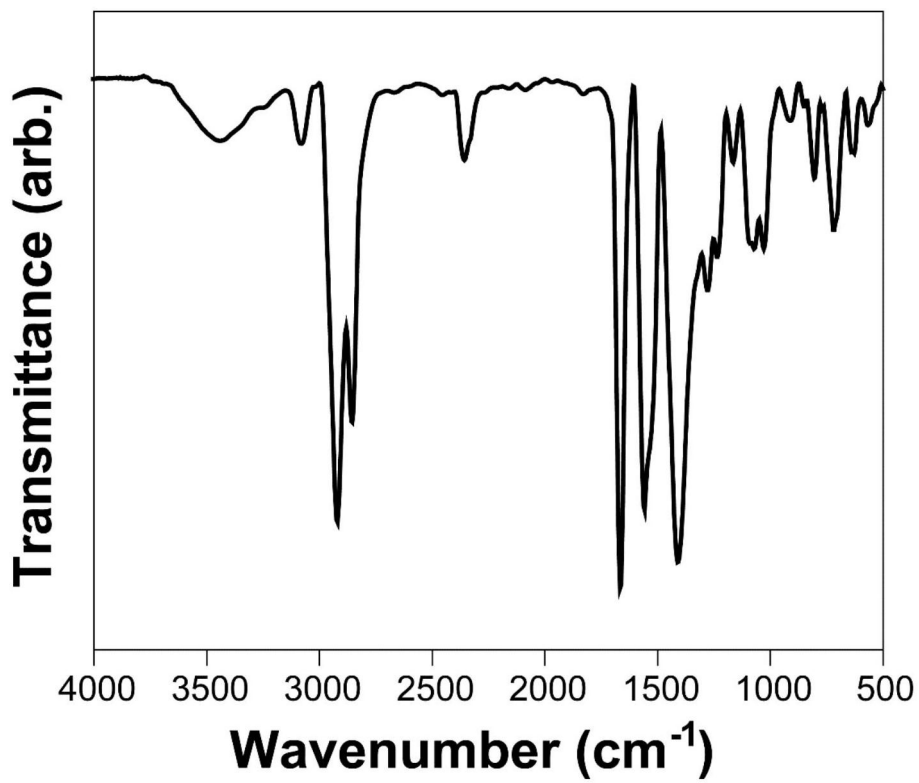


图6