

单壁碳纳米管复合增强二维平面聚酞菁铜的热电性能

胡宇晨^{1,2}, 徐子硕^{2,3}, 胡悦娟^{2,3}, 陈立东^{2,3}, 姚 琴^{2,3}

(1. 上海科技大学 物质科学与技术学院, 上海 201210; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 3. 中国科学院大学 材料科学与光电工程中心, 北京 100049)

摘 要: 二维平面金属聚酞菁具有独特的分子结构和高载流子迁移率, 是一种很有发展前景的有机热电材料。但是本征金属聚酞菁的载流子浓度和电导率低, 热电性能提升困难。本研究采用原位聚合法和机械球磨法分别制备了聚酞菁铜/单壁碳纳米管(CuPPc/SWCNTs)复合材料。与机械球磨样品(BM-CuPPc/SWCNTs)相比, 原位聚合样品(IS-CuPPc/SWCNTs)中的 CuPPc 和 SWCNTs 间存在强的 π - π 共轭效应, 能有效降低 CuPPc 和 SWCNTs 间的界面电阻。因此, 在 SWCNTs 浓度较高的情况下, IS-CuPPc/SWCNTs 的电导率高于 BM-CuPPc/SWCNTs。80%(质量分数)SWCNTs 的 IS-CuPPc/SWCNTs 的电导率达 $1.31 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 比 BM-CuPPc/SWCNTs 高 30%, 比纯 CuPPc 提高了 6 个数量级。同时, IS-CuPPc/SWCNTs 的最大热电功率因子达到 $18.24 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 高于 BM-CuPPc/SWCNTs, 较纯 CuPPc 高出 6 个数量级。本研究为提升金属聚酞菁的热电性能提供了有效途径。

关 键 词: 聚酞菁铜; 碳纳米管; 复合材料; 热电性能

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)01-0063-07

Enhanced Thermoelectric Properties of Two-dimensional Planar Copper Polyphthalocyanine by Dispersing Single-walled Carbon Nanotubes

HU Yuchen^{1,2}, XU Zishuo^{2,3}, HU Yuejuan^{2,3}, CHEN Lidong^{2,3}, YAO Qin^{2,3}

(1. School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Two-dimensional planar metal polyphthalocyanine is considered a kind of promising organic thermoelectric material due to its unique molecular structure and high carrier mobility, but its low carrier concentration and low electrical conductivity impede improvement of thermoelectric performance. In this work, copper polyphthalocyanine/single-walled carbon nanotubes (CuPPc/SWCNTs) composites were prepared by *in-situ* polymerization and mechanical ball-milling, respectively. As compared with ball-milled sample (BM-CuPPc/SWCNTs), *in-situ* polymerized sample (IS-CuPPc/SWCNTs) presents strong π - π conjugation between CuPPc and SWCNTs, which can effectively reduce the interfacial resistance between CuPPc and SWCNTs. Therefore, IS-CuPPc/SWCNTs shows higher electrical conductivity than BM-CuPPc/SWCNTs at high SWCNTs concentration. With 80% (in mass) SWCNTs, the electrical conductivity of IS-CuPPc/SWCNTs reaches $1.31 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 30% higher than that of BM-CuPPc/SWCNTs, and six orders of magnitude higher than that of pure CuPPc. Meanwhile, the maximum

收稿日期: 2025-02-27; 收到修改稿日期: 2025-04-17; 网络出版日期: 2025-04-27

基金项目: 国家自然科学基金(U23A20685) National Natural Science Foundation of China (U23A20685)

作者简介: 胡宇晨(2000-), 女, 硕士研究生. E-mail: huych2022@shanghaitech.edu.cn

HU Yuchen (2000-), female, Master candidate. E-mail: huych2022@shanghaitech.edu.cn

通信作者: 姚 琴, 正高级工程师. E-mail: yaoqin@mail.sic.ac.cn

YAO Qin, professor. E-mail: yaoqin@mail.sic.ac.cn

thermoelectric power factor of IS-CuPPc/SWCNTs reaches $18.24 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, which is higher than that of BM-CuPPc/SWCNTs and surpasses that of pure CuPPc by six orders of magnitude. This study provides an effective way to enhance the thermoelectric properties of metallic polyphthalocyanine.

Key words: copper polyphthalocyanine; carbon nanotube; composite; thermoelectric property

随着物联网、可穿戴电子技术的快速发展,对微小区域局部制冷技术的需求迅速增加。有机热电材料因其原料易得、成本低等优势受到了广泛关注^[1-3]。热电材料的性能通常通过无量纲热电优值 $zT=S^2\sigma T/k$ 来评价,其中 S 、 σ 、 T 和 k 分别为塞贝克系数、电导率、温度和热导率, $S^2\sigma$ 为热电功率因子(PF)。金属聚酞菁(Metal polyphthalocyanine, MPPc)是一类由酞菁(Phthalocyanine, Pc)通过金属离子配位形成的导电聚合物,根据 Pc 单元间的连接方式不同,分为线型、平面型、柱型等不同的分子构型。其中二维平面 MPPc 由于分子结构独特、载流子迁移率高、塞贝克系数高、热导率低和热稳定性极高,被认为是一类很有发展前景的有机热电材料^[4]。它的基本结构如图 1 所示,金属 Pc 单元通过共价键或配位键连接形成超大的平面共轭结构,其高度共轭的 π 电子体系大幅提高了载流子迁移率。据研究报告, MPPc 体系化合物的载流子迁移率达到 $19.4 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[5]。理想结构本征态(未掺杂)的聚酞菁铜(CuPPc)的理论电导率可达到 $5\sim 8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[6];聚酞菁钴(CoPPc)的理论预测塞贝克系数和 zT 值可分别达到 $1711.6 \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 3.23 ^[7],均远高于目前研究最多的一维线型导电聚合物热电材料。但是, MPPc 的载流子浓度较低,其电导率一般为 $10^{-4}\sim 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ^[8-9],热电功率因子处于较低水平,这极大地制约了其热电性能。

已有研究表明,通过纳米复合制备有机/无机杂化材料是优化导电聚合物热电性能的有效途径^[10-11]。其中,碳纳米管(CNTs)的电输运性能优异^[12],是最常使用的无机纳米分散相之一。它的载流子浓度和电导率分别高达 $10^{19}\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,制备 MPPc/CNTs 复合材料有望结合两种组分优势,获得具有高热电性能的材料。先前研究表明,将 CNTs 与含有共轭 π 键的一维线型导电聚合物(如 PANI^[13]、PEDOT:PSS^[14]和 P3DDT^[15]等)以及酞菁铜(CuPc)^[16]复合,通过两者之间的 π - π 共轭效应,能有效提升材料的热电性能。较分子链卷曲无序的一维线型导电聚合物和 CuPc, CuPPc 具有超大的 π 键和有序的平面结构,与 CNTs 能形成更强的 π - π 共轭相互作用。并且,在 MPPc 中, CuPPc 具有较高的电导率,比聚酞菁镍(NiPPc)和 CoPPc 高一到两个数量级^[8]。因此,制备 CuPPc/CNTs 杂化材料,有望获得高性能的热电材料。

本研究采用原位聚合法和机械球磨法制备了聚酞菁铜/单壁碳纳米管(CuPPc/SWCNTs)复合材料,并研究了其热电性能,以期优化 CuPPc 的热电性能。采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和拉曼(Raman)光谱表征了两种复合材料的微观形貌和化学结构,并探讨了复合材料电输运性质的优化机理。

1 实验方法

1.1 CuPPc 和 CuPPc/SWCNTs 复合材料的制备

1.1.1 CuPPc 的制备

本研究采用苯酚-尿素法制备 CuPPc^[17]。为得到理论质量约 2.8 g 的 CuPPc,将 1.89 g 二水氯化铜($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aladdin, 优级纯)、2.1 g 均苯四甲酸酐($\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_6$, 国药试剂, 化学纯)、0.9 g 氯化铵(NH_4Cl , 国药试剂, 分析纯)、4.125 g 尿素($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, 国药试剂, 分析纯)及 0.045 g 四水合钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 国药试剂, 分析纯)在玛瑙研钵中研磨混合均匀后加入至 50 mL 坩埚中,在 140°C 马弗炉中保温 1 h,再以 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 速率升温至 250°C ,

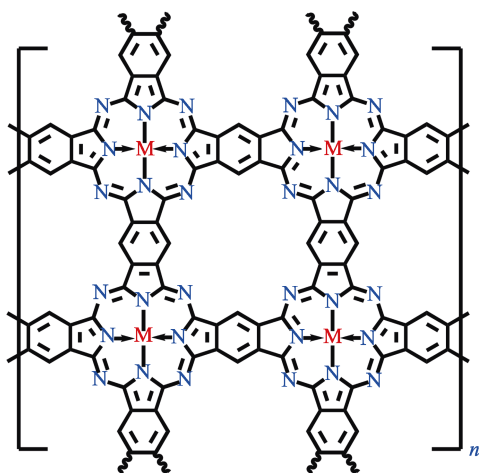


图 1 金属聚酞菁的分子结构式

Fig. 1 Molecular structural formula of metal polyphthalocyanine

保温 3 h, 随炉冷却至室温。将得到的粗产物研磨至颗粒均匀, 用 2 mol/L 盐酸溶液在磁力搅拌器上搅拌 12 h, 搅拌后用去离子水、丙酮和乙醇依次抽滤洗涤, 除去未反应完的原料和多余的杂质。最后纯化后的产物在 70 °C 真空干燥箱中烘干。傅里叶变换红外(FT-IR)谱图探测到产物中 CuPPc 大环骨架的振动吸收峰(图 S1), 表明成功制备了 CuPPc。

1.1.2 原位聚合法制备 CuPPc/SWCNTs 复合材料

原位聚合 CuPPc/SWCNTs 的合成路线如图 2(a) 所示, 将单壁碳纳米管(SWCNT, 先丰纳米, 纯度 95%, 直径 1~2 nm, 长度 5~30 μm)和二水氯化铜按比例称量, 加入 5 mL 无水乙醇, 超声 2.0~3.5 h, 均匀分散后在 80 °C 下烘干得到预混物。将一定比例的预混物与均苯四甲酸酐(PMDA)、氯化铵、尿素及四水合钼酸铵在玛瑙研钵中研磨混合均匀, 制备 SWCNTs 质量分数分别为 0、5%、10%、20%、40%、60%、80%、100%的复合材料, 其后的加热反应过程以及纯化过程与前述制备 CuPPc 的过程相同。取 0.07 g 纯化后的复合粉末, 在 5 MPa 下冷压 8 min, 得到长 8.0 mm、宽 3.0 mm、高 1.5 mm 的条状块体, 复合材料用 IS-CuPPc/ x SWCNTs($x=0, 5\%, 10\%, 20\%, 40\%, 60\%, 80\%, 100\%$)表示。

1.1.3 机械球磨法制备 CuPPc/SWCNTs 复合材料

机械球磨 CuPPc/SWCNTs 的合成路线如图 2(b) 所示, 将 1.1.1 中制备的 CuPPc 与 SWCNTs 按比例称量, 所制备的复合材料的 SWCNTs 含量与原位聚合法相同, 按球料质量比 20:1 称取碳化钨球, 原料和球混合后加入聚四氟乙烯球磨罐, 在手套箱中充入氩气密封球磨罐。使用 Spex Miller 型行星球磨机, 程序设置为 350 r/min 运行 2 h, 每小时暂停 10 min, 程序结束即可得到复合粉末, 无需再进行

提纯处理。称取约 0.07 g 球磨复合粉末, 在 5 MPa 下冷压 8 min, 得到长 8.0 mm、宽 3.0 mm、高 1.5 mm 的条状块体, 复合材料用 BM-CuPPc/ y SWCNTs($y=0, 5\%, 10\%, 20\%, 40\%, 60\%, 80\%, 100\%$)表示。

1.2 表征与性能测试

采用扫描电子显微镜(SEM, SU8220, FEI, 日本)和透射电子显微镜(TEM, F200X G2, Thermo Fisher Talos, 美国)观察样品微观形貌、表征元素含量; 采用拉曼光谱仪(Raman, Dilor LabRam-1B, $l_{\text{exp}}=785\text{ nm}$, 英国)和傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS20, Thermo Fisher Scientific, 美国)表征样品的化学结构; 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha, Thermo Scientific, 美国)测试样品中元素的结合状态。采用 ZEM-3 系统(Advance Riko, 日本)测量样品的室温电导率和泽贝克系数。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 3 是原位聚合法和机械球磨法制备的不同 SWCNTs 含量 CuPPc/SWCNTs 复合材料的 TEM 和 SEM 照片。从图中可以看到, 原位聚合法制备的复合材料(IS-CuPPc/SWCNTs)呈现一维纤维状形貌, SWCNTs 的高结晶外壁被 CuPPc 层紧紧包覆(图 3(a, b))。而机械球磨法制备的复合材料(BM-CuPPc/SWCNTs)中, CuPPc 颗粒镶嵌在 SWCNTs 间(图 3(c, d))。两类材料中, CNTs 都较为均匀地分散在 CuPPc 基体中(图 3(e~j)), 但是 IS-CuPPc/SWCNTs 样品(图 3(e~g))的结构较为疏松, 存在较多的纳米孔洞, 块体断裂后大量碳纳米管脱出表面, 出现明显拉丝现象。而 BM-CuPPc/SWCNTs 样品(图 3(h~j))

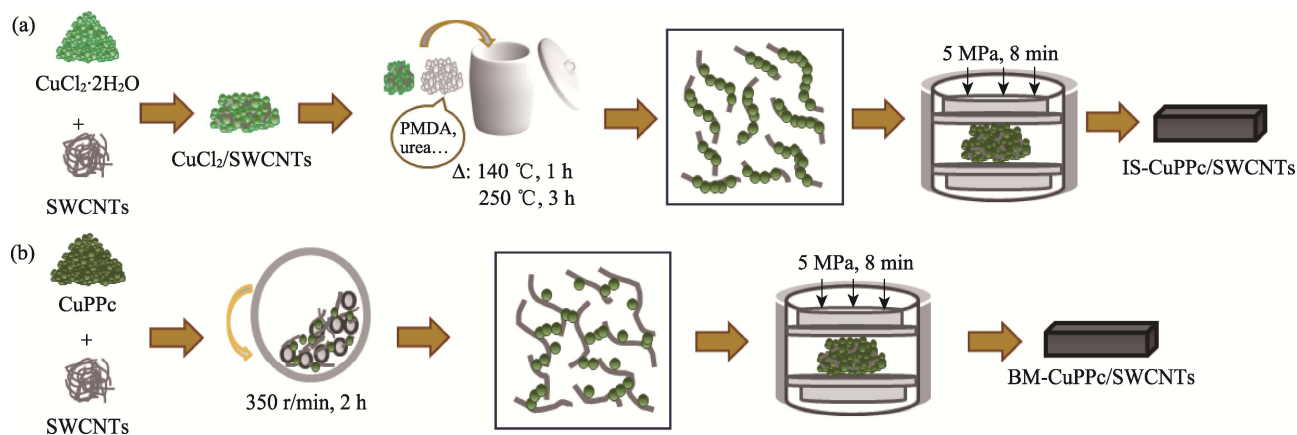


图 2 CuPPc/SWCNTs 复合材料的制备工艺示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of the preparation process of CuPPc/SWCNTs composites
(a) *In-situ* polymerization method; (b) Mechanical ball-milling method

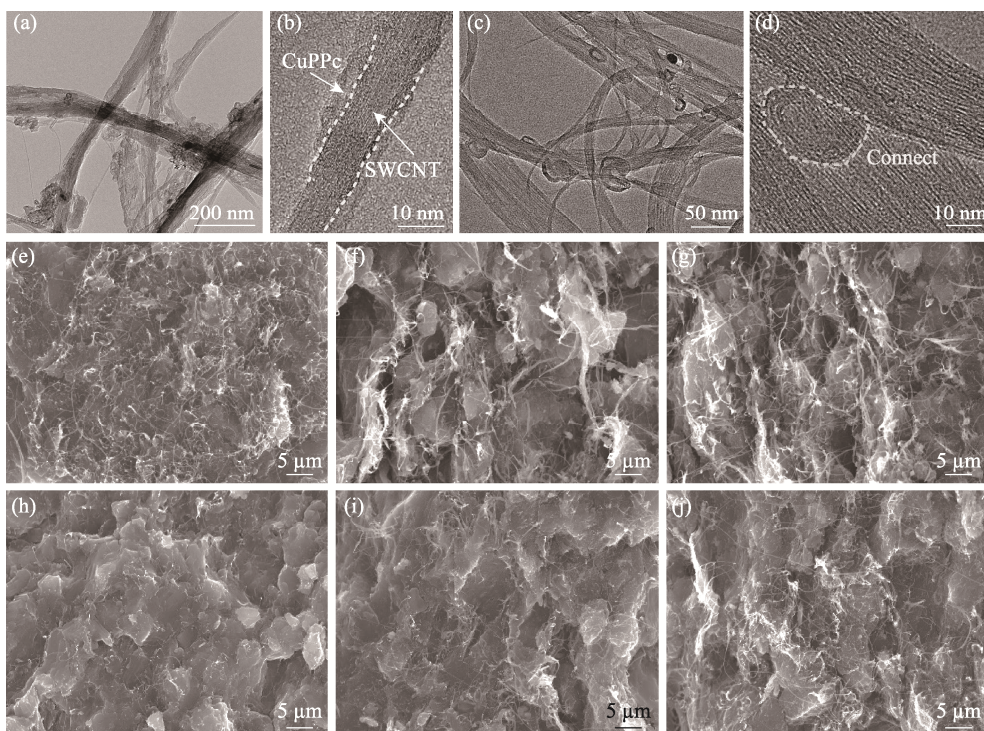


图 3 IS-CuPPc/SWCNTs 和 BM-CuPPc/SWCNTs 复合材料的 TEM 和 SEM 照片

Fig. 3 TEM and SEM images of IS-CuPPc/SWCNTs and BM-CuPPc/SWCNTs composites

(a-d) TEM images of (a, b) IS-CuPPc/40%SWCNTs powder and (c, d) BM-CuPPc/60%SWCNTs powder;

(e-g) SEM images of cross-sections of (e) IS-CuPPc/10%SWCNTs, (f) IS-CuPPc/60%SWCNTs and (g) IS-CuPPc/80%SWCNTs composite block; (h-j) SEM images of cross-sections of (h) BM-CuPPc/10%SWCNTs, (i) BM-CuPPc/60%SWCNTs and (j) BM-CuPPc/80%SWCNTs composite block

较为致密, 看不到明显的孔洞。

2.2 热电性能分析

图 4 是两种方法制备的 CuPPc/SWCNTs 复合材料的电导率、泽贝克系数和热电功率因子随 SWCNTs 含量的变化。如图 4(a)所示, 纯 CuPPc 的室温电导率为 $2.60 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 随着 SWCNTs 质量分数的增加, 两种 CuPPc/SWCNTs 复合材料的电导率逐渐增大。当 SWCNTs 含量少于 CuPPc 时 ($<50\%$), BM-CuPPc/SWCNTs 电导率高于 IS-CuPPc/SWCNTs。当 SWCNTs 含量多于 CuPPc 时 ($>50\%$), IS-CuPPc/SWCNTs 的电导率显著增加, 逐渐高于 BM-CuPPc/SWCNTs。当 SWCNTs 质量分数为 80% 时, IS-CuPPc/SWCNTs 电导率达到最大值 $1.31 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,

比 BM-CuPPc/SWCNTs ($1.00 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) 高 30%, 比纯 CuPPc 提高了约 6 个数量级。随着 SWCNTs 含量的增加, 复合材料的泽贝克系数变化不大, 且两种方法制得的复合材料泽贝克系数相当 (图 4(b))。最终, 当 SWCNTs 质量分数为 80% 时, IS-CuPPc/SWCNTs 的最大热电功率因子达到 $18.24 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ (图 4(c)), 比 BM-CuPPc/SWCNTs 高 $3.55 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 比纯 CuPPc 提高了 6 个数量级。

2.3 化学结构分析

为了进一步探究 CuPPc/SWCNTs 复合材料电输运性能的变化机理, 采用 XPS 和 Raman 表征材料的化学结构。图 5 是 CuPPc、不同 SWCNTs 含量的 IS-CuPPc/SWCNTs 和 BM-CuPPc/SWCNTs 样品的

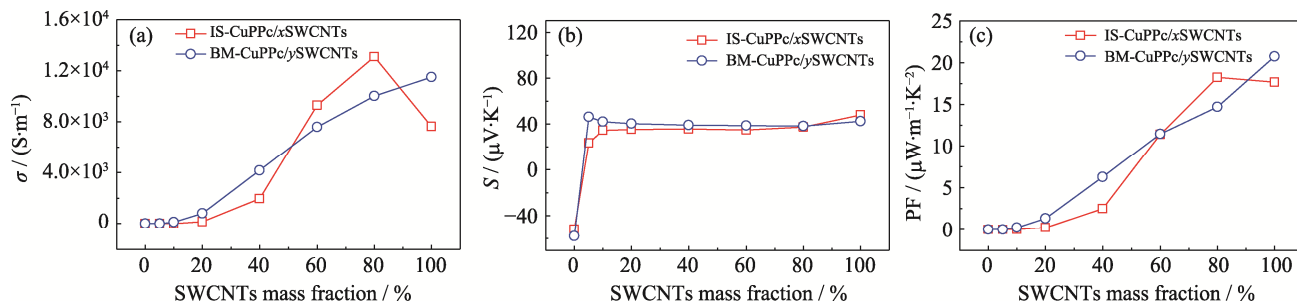


图 4 不同 SWCNTs 质量分数的 IS-CuPPc/SWCNTs 和 BM-CuPPc/SWCNTs 样品的电输运性能

Fig. 4 Electrical transport properties of IS-CuPPc/SWCNTs and BM-CuPPc/SWCNTs samples with different SWCNTs mass fractions
(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Thermoelectric power factor

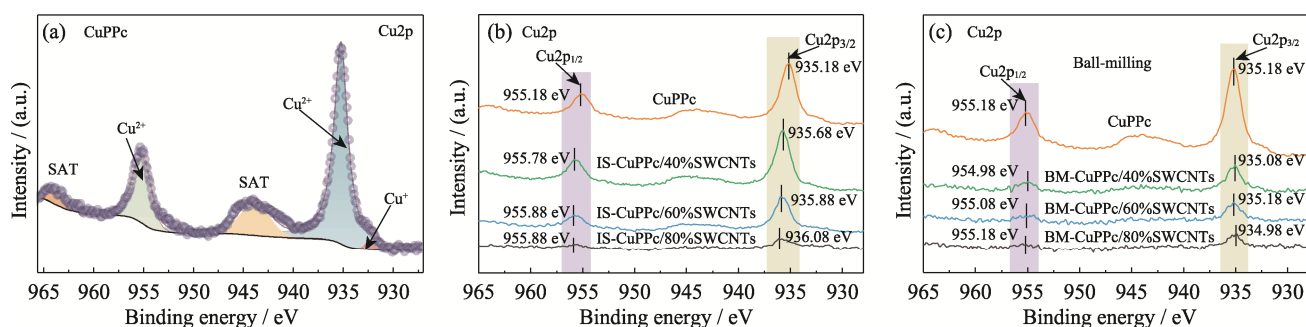


图 5 CuPPc、IS-CuPPc/ x SWCNTs($x=40\%$, 60% , 80%)和 BM-CuPPc/ y SWCNTs($y=40\%$, 60% , 80%)的 Cu2p XPS 高分辨谱图

Fig. 5 High-resolution Cu2p XPS spectra of CuPPc, IS-CuPPc/ x SWCNTs ($x=40\%$, 60% , 80%) and

BM-CuPPc/ y SWCNTs ($y=40\%$, 60% , 80%)

(a) CuPPc; (b) CuPPc and IS-CuPPc/ x SWCNTs ($x=40\%$, 60% , 80%); (c) CuPPc and BM-CuPPc/ y SWCNTs ($y=40\%$, 60% , 80%)

Cu2p XPS 谱图。CuPPc 在结合能 955.18 和 935.18 eV 处的特征信号峰分别对应 $\text{Cu}2p_{1/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{3/2}$ ^[18-19] (图 5(a))。随着 SWCNTs 含量增大, IS-CuPPc/SWCNTs 的 Cu2p 信号峰逐渐向高结合能处偏移, 并且 Cu2p 信号峰的偏移程度随之增大。而 BM-CuPPc/SWCNTs 的 Cu2p 信号峰基本没有发生偏移。这表明, IS-CuPPc/SWCNTs 样品中, 随着 SWCNTs 的加入, CuPPc 的费米能级逐渐上移, CuPPc 和 SWCNTs 之间存在强的电荷转移相互作用^[20], 而 BM-CuPPc/SWCNTs 样品中这样的相互作用较弱。

图 6 是 CuPPc、SWCNTs、IS-CuPPc/20%SWCNTs 和 BM-CuPPc/20%SWCNTs 复合材料的 Raman 谱图。纯 SWCNTs 在 1586 和 1308 cm^{-1} 附近有特征峰, 分别是由平面伸缩振动引起的 G 峰和由表面缺陷导致的 D 峰。纯 CuPPc 具有明显的 A_{1g} 峰(684、1203、1324 cm^{-1})、 B_{1g} 峰(741、1532 cm^{-1})和 B_{2g} 峰(1437 cm^{-1}), 均对应 Pc 大环的面内振动^[21-22]。IS-CuPPc/20%SWCNTs 样品中 CuPPc 在 1203、1324、1437 和 1532 cm^{-1} 处的特征峰分别蓝移至 1208、1329、1442 和 1537 cm^{-1} , 而机械球磨的样品

未出现明显蓝移现象。这表明原位聚合的样品中 SWCNTs 和 CuPPc 之间存在较强的电子转移作用^[23], 会改变 CuPPc 的电子结构, 使其费米能级上升, 与前面观察的 XPS 谱图变化结果一致。

2.4 复合材料电输运机制分析

结合上述表征分析结果可知, 对于 BM-CuPPc/SWCNTs 样品, 机械球磨过程能够细化粉末颗粒, 使颗粒尺寸减小, 复合材料中的空隙和孔洞减少, 致密度增加, 有利于形成导电通路, 增加电导率。但是, CuPPc 和 SWCNTs 基本为物理混合, 界面间没有观察到明显的化学相互作用, 电导率上升主要来自于 SWCNTs 含量的增加。而对于 IS-CuPPc/SWCNTs 样品, 在原位聚合过程中, CuPPc 在 SWCNTs 表面生长, 吸附于 SWCNTs 表面, 形成紧密包裹层。由于 Pc 大环平面和 SWCNTs 表面间强的 π - π 共轭效应, 载流子可以在 SWCNTs 和 CuPPc 分子界面间进行传输。虽然 IS-CuPPc/SWCNTs 样品的致密度低于 BM-CuPPc/SWCNTs, 不利于提升电导率, 但是 CuPPc 分子为载流子在碳纳米管间的传输提供了“桥梁”作用, 大幅减少了 CuPPc 和碳纳米管间的界面电阻, 增加了载流子迁移率, 其电输运机制如图 7 所示。类似现象在导电聚合物/SWCNTs、CuPc/SWCNTs 复合材料中已有较多报道^[8-11]。所以, IS-CuPPc/SWCNTs 的电导率来自碳纳米管自身的贡献以及 CuPPc/SWCNTs 界面相互作用产生的复合效应。当 SWCNTs 含量较低时, CuPPc/SWCNTs 界面较小。随着 SWCNTs 含量的增加, CuPPc/SWCNTs 界面增大, 界面相互作用对电导率增加的影响更加显著。因此, 当 SWCNTs 含量少于 CuPPc 时, BM-CuPPc/SWCNTs 的电导率高于 IS-CuPPc/SWCNTs。当 SWCNTs 质量分数达 60% 时, IS-CuPPc/SWCNTs 的电导率显著增加, 逐渐高于 BM-CuPPc/SWCNTs。纯 SWCNTs 由于不存在界面效应, 其电导率低于 SWCNTs 质量分数为 80% 的

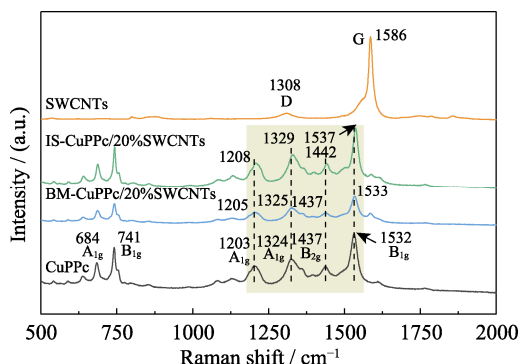


图 6 CuPPc、SWCNTs、IS-CuPPc/20%SWCNTs 和 BM-CuPPc/20%SWCNTs 样品的 Raman 谱图

Fig. 6 Raman spectra of CuPPc, SWCNTs, IS-CuPPc/20%SWCNTs, and BM-CuPPc/20%SWCNTs samples

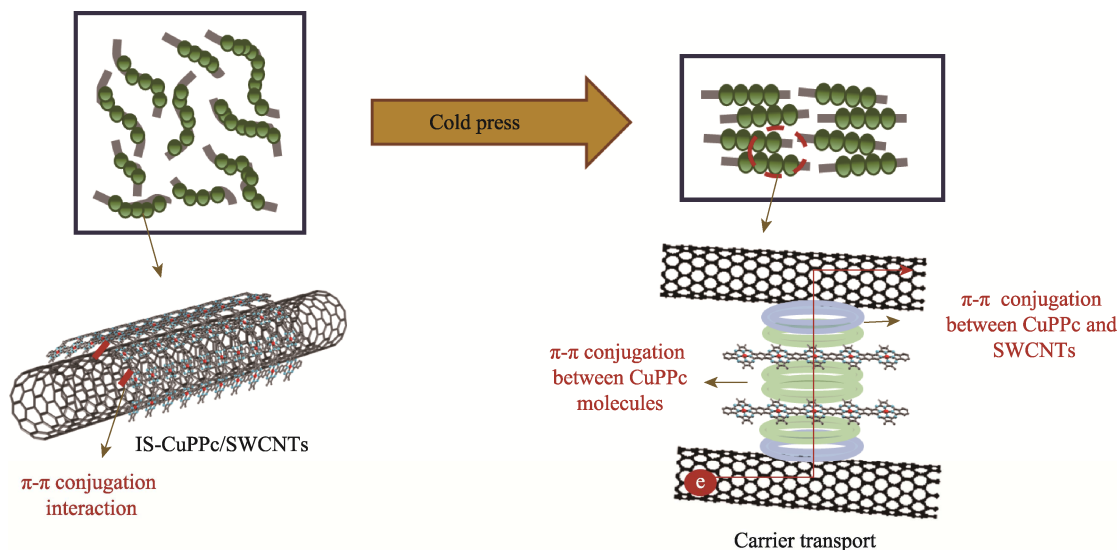


图 7 IS-CuPPc/SWCNTs 的电输运机制示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the electrical transport mechanism of IS-CuPPc/SWCNTs

IS-CuPPc/SWCNTs 样品。此外, 由于 SWCNTs 的载流子浓度($10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)远高于 CuPPc($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)^[24], 复合材料的泽贝克系数主要由 SWCNTs 主导。SWCNTs 为 p 型半导体, 因此, 当 SWCNTs 质量分数仅为 5% 时, CuPPc/SWCNTs 复合材料的泽贝克系数由 n 型转变为 p 型, 数值由负变正, 主要载流子由电子转变为空穴。此外, 两种方法制备的复合材料泽贝克系数基本相当, 且随 SWCNTs 含量变化不大。

3 结论

本研究通过原位聚合法和机械球磨法制备了 CuPPc/SWCNTs 复合热电材料, 结果发现, 原位聚合得到的复合材料中 CuPPc 与碳纳米管之间存在强界面相互作用, 能够形成 CuPPc 包覆层, 有助于载流子在 SWCNTs 和 CuPPc 间传输, 降低了 CuPPc 和 SWCNTs 间的界面电阻, 从而显著提高了 CuPPc/SWCNTs 复合材料的电输运性质。当 SWCNTs 质量分数为 80% 时, 原位聚合法制备的 CuPPc/SWCNTs 复合材料的电导率比机械球磨法制备的高 30%, 其最大电导率和热电功率因子比纯 CuPPc 提高 6 个数量级, 分别达到 $1.31 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $18.24 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。本研究为优化 MPPc 材料的热电性能提供了有效途径。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250089> 查看。

参考文献:

- [1] XU Y, YAN J, ZHOU W, *et al.* Development of high performance thermoelectric polymers via doping or dedoping engineering. *Chemistry—An Asian Journal*, 2024, **19(15)**: e202400329.
- [2] ABBASI M S, SULTANA R, AHMED I, *et al.* Contemporary advances in organic thermoelectric materials: fundamentals, properties, optimization strategies, and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, **200**: 114579.
- [3] XIAO R, ZHOU X, ZHANG C, *et al.* Organic thermoelectric materials for wearable electronic devices. *Sensors*, 2024, **24(14)**: 4600.
- [4] 梁子材, 谢美丽, 张菊华, 等. 功能聚酞菁化合物的进展. *化工新型材料*, 1986, **10**: 5.
- [5] YANG C, JIANG K, ZHENG Q, *et al.* Chemically stable polyarylether-based metallophthalocyanine frameworks with high carrier mobilities for capacitive energy storage. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143(42)**: 17701.
- [6] GOMEZ-ROMERO P, LEE Y S, KERTESZ M. Band structure calculation of extended poly(copper phthalocyanine) one-dimensional and two-dimensional polymers. *Inorganic Chemistry*, 1988, **27(20)**: 3672.
- [7] ALIABAD H A R, BASHI M. Cobalt phthalocyanine polymer for optoelectronic and thermoelectric applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, **30(20)**: 18720.
- [8] VENKATACHALAM S, KRISHNAMURTHY V N. Polymeric phthalocyanines and other electrically conducting polymers for electronic and photonic applications: a review. *Indian Journal of Chemistry*, 1994, **33A(6)**: 506.
- [9] ZHANG Y, ZHANG X, JIAO L, *et al.* Conductive covalent organic frameworks of polymetallophthalocyanines as a tunable platform for electrocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145(44)**: 24230.
- [10] LI J, HUCKLEBY A B, ZHANG M. Polymer-based thermoelectric

- materials: a review of power factor improving strategies. *Journal of Materiomics*, 2022, **8(1)**: 204.
- [11] NANDIHALLI N, LIU C J, MORI T. Polymer based thermoelectric nanocomposite materials and devices: fabrication and characteristics. *Nano Energy*, 2020, **78**: 105186.
- [12] YANG J, ZHANG H, HU N, *et al.* Recent advances in carbon nanotubes-based organic thermoelectric composites-a mini review. *Materials Today Nano*, 2025, **29**: 100590.
- [13] JI D, LI B, RAJ B T, *et al.* *In situ* surface polymerization of PANI/SWCNT bilayer film: effective composite for improving seebeck coefficient and power factor. *Advanced Materials Interfaces*, 2025, **12(1)**: 2400566.
- [14] WEI S, ZHANG Y, LV H, *et al.* SWCNT network evolution of PEDOT:PSS/SWCNT composites for thermoelectric application. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 131137.
- [15] WANG M, YAO Q, QU S, *et al.* Preparation and thermoelectric properties of semiconducting single-walled carbon nanotubes/regioregular poly(3-dodecylthiophene) composite films. *Polymers*, 2020, **12(11)**: 2720.
- [16] CHEN Y, QU S, SHI W, *et al.* Enhanced thermoelectric properties of copper phthalocyanine/single-walled carbon nanotubes hybrids. *Carbon*, 2020, **159**: 471.
- [17] MCKEOWN N B. Phthalocyanine-containing polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, **10(9)**: 1979.
- [18] FARAHMAND S, GHIACI M, RAZAVIZADEH J S. Copper phthalocyanine as an efficient and reusable heterogeneous catalyst for direct hydroxylation of benzene to phenol under mild conditions. *Inorganica Chimica Acta*, 2019, **484**: 174.
- [19] GUO X, LIU J, CAO L, *et al.* Nonvolatile memory device based on copper polyphthalocyanine thin films. *ACS Omega*, 2019, **4(6)**: 10419.
- [20] LOZZI L, SANTUCCI S, BUSSOLOTI F, *et al.* Investigation on copper phthalocyanine/multiwalled carbon nanotube interface. *Journal of Applied Physics*, 2008, **104(3)**: 033701.
- [21] UHLÍŘOVÁ T, MOJZEŠ P, MELNIKOVÁ Z, *et al.* Raman excitation profiles of hybrid systems constituted by single-layer graphene and free base phthalocyanine: manifestations of two mechanisms of graphene-enhanced Raman scattering. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, **48(10)**: 1270.
- [22] NGUYEN D, KANG G, CHIANG N, *et al.* Probing molecular-scale catalytic interactions between oxygen and cobalt phthalocyanine using tip-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(18)**: 5948.
- [23] ZHOU W, VAVRO J, NEMES N M, *et al.* Charge transfer and Fermi level shift in p-doped single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 2005, **71(20)**: 205423.
- [24] EPSTEIN A, WILDI B S. Electrical properties of poly-copper phthalocyanine. *The Journal of Chemical Physics*, 1960, **32(2)**: 324.

补充材料:

单壁碳纳米管复合增强二维平面聚酞菁铜的热电性能

胡宇晨^{1,2}, 徐子硕^{2,3}, 胡悦娟^{2,3}, 陈立东^{2,3}, 姚 琴^{2,3}

(1. 上海科技大学 物质科学与技术学院, 上海 201210; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 3. 中国科学院大学 材料科学与光电工程中心, 北京 100049)

S1 聚酞菁铜的 FT-IR 谱图

如图 S1 所示, 纯 CuPPc 的 FT-IR 谱图符合聚酞菁化合物的红外峰, 证实 CuPPc 的成功合成。1505 (C=C), 1469 (C=C) 和 1378 cm^{-1} (C-C) 处对应 CuPPc 大环骨架的振动吸收峰, 1307 和 1129 cm^{-1} 处是 C-N 振动吸收峰, 1063 和 728 cm^{-1} 处为 C-H 的弯曲振动吸收峰, 948 cm^{-1} 处为铜和酞菁大环间的配位振动峰。

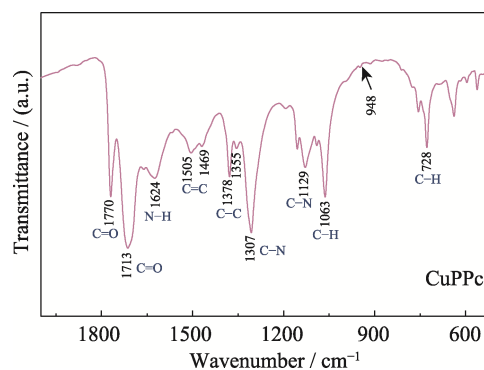


图 S1 纯 CuPPc 粉末的 FT-IR 谱图

Fig. S1 FT-IR spectra of pure CuPPc powder