

## 对苯二胺缩对苯二甲醛席夫碱及其配合物的制备和电化学性能

李倩<sup>1</sup> 马雪冬<sup>1</sup> 王伟<sup>\*,1,2</sup> 张存社<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>长安大学,水利与环境学院化工系,西安 710054)

(<sup>2</sup>旱区地下水文与生态效应,教育部重点实验室,西安 710054)

(<sup>3</sup>陕西省石油化工研究设计院,陕西省石油精细化学品重点实验室,西安 710054)

**摘要:**以对苯二胺和对苯二甲醛为原料缩合制备出对苯二胺缩对苯二甲醛席夫碱聚合物(PT),研究了采用不同物质的量之比的单体所制备的聚合物的电化学性能。利用席夫碱聚合物中N原子上的孤对电子与不同金属离子配位形成席夫碱配位聚合物(PT-M),并对所形成聚合物的电化学性能进行了研究。采用X射线衍射(XRD)、红外(IR)、热重-差示扫描量热法(TG-DSC)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱(EDS)对产物进行了表征,PT-M的XRD峰强度相比于PT明显降低,表明金属离子配位进入分子链骨架中引起的空间位阻减少了分子链排列的有序性。采用循环伏安、恒电流充放电和交流阻抗评价了所制备的配位聚合物材料的电化学性能。研究发现,聚席夫碱铝配合物(PT-Al)表现出较优的电化学性能,在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下其电容值为 $649.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,并且具有较好的循环稳定性,在 $8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环1 000次后仍有80.9%的电容保持率。

**关键词:** 席夫碱聚合物; 配位聚合物; 电化学性能; 超级电容器

中图分类号: TQ152 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2020)12-2271-10

DOI: 10.11862/CJIC.2020.253

## Schiff Bases Containing *p*-Phenylenediamine and *p*-Phenylenedicarbaldehyde and Their Complexes: Preparation and Electrochemical Properties

LI Qian<sup>1</sup> MA Xue-Dong<sup>1</sup> WANG Wei<sup>\*,1,2</sup> ZHANG Cun-She<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemical engineering, School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

(<sup>2</sup>Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecology in Arid Areas, Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

(<sup>3</sup>Key Laboratory of Petroleum Fine Chemicals of Shaanxi Province, Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The polymeric Schiff base (PT) was synthesized by the condensation reaction of *p*-phenylenediamine and terephthalaldehyde, and electrochemical properties of PT with different molar ratios of monomers were investigated. The lone pair electron of the nitrogen atom in the PT can coordinate with various metal ions (PT-M), and the results measured indicate that PT-M possesses better electrochemical performance compare with PT. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectrum (IR), thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC), scanning electron microscope (SEM) and energy spectrum (EDS). The intensity of XRD peaks of PT-M decreased in comparison with the PT, indicating that the tendency of molecular chain arrangement from order to disorder because metal ions entering polymer molecular skeleton through coordination chemical bonds. Electrochemical properties of PT and PT-M were evaluated by means of cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

收稿日期: 2020-05-11。收修改稿日期: 2020-09-28。

国家自然科学基金(No.51678059)、陕西省重点研发计划(No.2019GY-179)、国土资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室开放基金(No.SXDJ2017-1)、陕西省土地整治重点实验室开放基金项目(No.2018-JC10)、中央高校基本科研业务费(No.300102298202)和延长石油集团科技计划项目(No.ycsy2020ky-A-1)资助。

\*通信联系人。E-mail: wwchem@chd.edu.cn

static charge-discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the polymeric Schiff base aluminum complex (**PT-Al**) exhibits outstanding electrochemical performance, and its capacitance can reach  $649.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  at a current density of  $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , together with remaining 80.9% after 1 000 GCD cycles at the current density of  $8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Keywords:** polymeric Schiff base; coordination polymer; electrochemical performance; supercapacitor

能源问题是人类能否可持续发展的关键,随着化石燃料的日益枯竭和全球变暖的日益加剧,发展可再生能源和能源储存技术受到人们的关注。超级电容器也称电化学电容器,是一种介于二次电池和物理电容器之间的储能器件,具有充电/放电过程快、循环寿命长、功率密度高、环境友好、工作温度范围广等特点而被广泛地应用在电动汽车、太阳能发电、储能电站、航空航天和军事等诸多领域<sup>[1-4]</sup>。用作超级电容器的电极材料主要有多孔碳材料<sup>[5]</sup>、金属氧化物<sup>[6]</sup>和导电聚合物3种类型<sup>[7]</sup>。导电聚合物主要有聚苯胺(PANI)、聚噻吩(PTh)以及聚吡咯(PPy),其中PANI的研究最为广泛,主要采用化学氧化聚合或电化学法合成。PTh<sup>[8]</sup>和PPy<sup>[9]</sup>通过掺杂与其他无机材料杂化来获得更好的导电性。但由于这类聚合物的循环性能较差,且制备时易受到制备方法、掺杂物质和模板等因素的影响,限制了这类导电聚合物的应用,因此探索新型稳定性高的导电聚合物目前是聚合物研究的热点领域。

席夫碱是指含有亚胺或甲亚胺特性基团(-RC=N-)的一类有机化合物,由于席夫碱-C=N-基团的特性,席夫碱类材料具有光、电、磁、抗菌、抗癌、除草等性能<sup>[10-13]</sup>。其结构中N原子有孤对电子,能与金属离子结合形成配位化合物,使其在医学<sup>[14]</sup>、催化<sup>[15]</sup>、分析化学<sup>[16]</sup>、腐蚀<sup>[17]</sup>以及光致变色<sup>[18]</sup>等领域成为一类备选材料。近年来人们对席夫碱及席夫碱盐的导电性能做了一些研究,已有多种类型的席夫碱高聚物相继被报道。李春生<sup>[19]</sup>以对苯二胺为原料与4种不同的酮类缩聚合成了4种主链结构相同而取代基不同的共轭性聚席夫碱,并对本征态的共轭聚席夫碱进行碘掺杂,发现碘掺杂后电导率显著提高。毛薇莉<sup>[20]</sup>采用缩合反应合成了共轭二茂铁席夫碱配合物,用循环伏安法测试到一对氧化还原峰。宣芳<sup>[21]</sup>以2-氨基-8-羟基喹啉和二茂铁甲醛为原料,合成了一种新型的二茂铁席夫碱化合物,该化合物在半峰电位 $E_{1/2}=0.245 \text{ V}$ 处出现了一对可逆的氧化还原峰,表明该氧化还原反应是可逆的。现有的研究

着重于配位化合物的电催化性能,而作为导电聚合物的一类,席夫碱聚合物及其金属配合物用作超级电容器电极材料的研究鲜有报道。Bhanja<sup>[22]</sup>和Li<sup>[23]</sup>合成了基于三嗪结构的席夫碱聚合物作为超级电容器的电极材料。这2种材料的电化学性能较为优异,但是合成过程复杂、参与反应的单体成本高都成为商业化生产的重要限制因素。目前,有关席夫碱配位聚合物的研究大都集中在聚Salphen型镍席夫碱(Ni-Salphen)上,但是大多研究报道的聚Ni-Salphen材料电化学性能较差,很难满足实际应用的需求<sup>[24-25]</sup>。其它金属离子( $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 等)的席夫碱配位聚合物用作超级电容器电极材料的报道几乎没有。

利用对苯二胺与对苯二甲醛缩合制备出对苯二胺缩对苯二甲醛导电聚合物(PT),合成过程中加入水合金属硝酸盐的醇溶液获得金属离子( $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ )配位掺杂的席夫碱配位聚合体(**PT-M**)。电化学性能测定表明该类聚合物及其金属配合物具有良好的电化学性能,有望用于电化学电容器领域。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

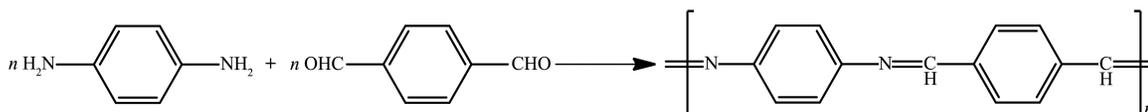
对苯二胺(分析纯,麦克林);对苯二甲醛(分析纯,麦克林);无水乙醇(分析纯,天津市天大化学试剂厂);九水合硝酸铝(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);六水合硝酸钴(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);六水合硝酸锌(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);九水合硝酸铬(分析纯,罗恩试剂)。

利用X射线粉末衍射仪(XRD,D/MAX-RA,日本Rigaku公司)研究制备材料的物相组成,铜靶 $K\alpha$ 辐射( $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ ),操作电压和工作电流分别为40 kV和30 mA,扫描范围为 $10^\circ\sim 50^\circ$ ;用扫描电子显微镜(SEM,S-4800,日本Hitachi公司)及EDS能谱(INCA-350,英国Oxford公司)研究材料的表面结构和相关元素组成,工作电压和电流分别为20 kV和20 mA;

用傅里叶红外吸收光谱(FT-IR, Nexus 870, 美国 Thermo 公司)研究聚合物官能团情况, 测试波长范围  $4\ 000\sim 500\ \text{cm}^{-1}$ ; 用热分析仪(德国耐驰仪器公司)研究材料的热稳定性,  $\text{N}_2$  气氛,  $10\ \text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率, 测试温度范围是从室温到  $1\ 000\ \text{C}$ ; 用电化学工作站测试所制备材料的电化学性能(CS310, 武汉科斯特仪器有限公司)。

## 1.2 实验过程

### 1.2.1 制备对苯二胺缩对苯二甲醛聚合物



方案1 PT的合成路线

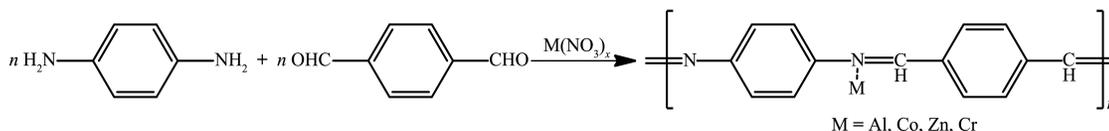
Scheme 1 Synthetic route of PT

### 1.2.2 制备对苯二胺缩对苯二甲醛金属配合物

分别称取  $0.01\ \text{mol}$  对苯二胺、 $0.01\ \text{mol}$  对苯二甲醛及相应的水合硝酸盐( $3.751\ 3\ \text{g}$  九水合硝酸铝、 $2.910\ 0\ \text{g}$  六水合硝酸钴、 $2.974\ 5\ \text{g}$  六水合硝酸锌、 $4.001\ 5\ \text{g}$  九水合硝酸铬), 将以上药品分别溶于  $40\ \text{mL}$  无水乙醇中。首先在磁力搅拌条件下将对苯二

室温下, 分别称取  $0.01\ \text{mol}$  对苯二胺( $1.081\ 4\ \text{g}$ ) 与  $0.01\ \text{mol}$  对苯二甲醛( $1.341\ 3\ \text{g}$ ) 溶于  $40\ \text{mL}$  无水乙醇中。待完全溶解后, 将醛的醇溶液缓慢滴加到胺的醇溶液中, 滴加完毕后磁力搅拌  $3\ \text{h}$ , 有黄色沉淀析出, 抽滤后用无水乙醇、去离子水洗涤多次,  $60\ \text{C}$  真空干燥  $12\ \text{h}$ , 得到产物对苯二胺缩对苯二甲醛席夫碱聚合物(PT)。按照上述实验步骤分别制备出对苯二胺与对苯二甲醛物质的量之比为  $2:1$  和  $1:2$  的聚合物, 分别命名为 PT( $2:1$ )、PT( $1:2$ )。

胺的醇溶液缓慢滴加至对苯二胺的醇溶液中形成混合溶液。接下来, 在未出现沉淀之前缓慢地将水合金属硝酸盐的醇溶液加入到上述混合溶液, 磁力搅拌  $3\ \text{h}$ , 抽滤, 无水乙醇、去离子水多次洗涤,  $60\ \text{C}$  真空干燥  $12\ \text{h}$  得到产物对苯二胺缩对苯二甲醛金属配合物 **PT-M** ( $M=\text{Al}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cr}$ )。



方案2 PT-M的合成路线

Scheme 2 Synthetic route of PT-M

### 1.2.3 电化学性能测试

将制得的 **PT-M** 分别与聚偏氟乙烯(PVDF)、乙炔黑按照质量比  $8:1:1$  混合并在玛瑙研钵中进行研磨使其混合均匀, 再滴入一定量的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)调成糊状, 将糊状混合物均匀地涂于泡沫镍 ( $1\ \text{cm}\times 1\ \text{cm}$ ) 上。将上述所制备的电极放入  $60\ \text{C}$  烘箱中干燥  $6\ \text{h}$ , 用  $10\ \text{MPa}$  压力压制成型。

采用三电极体系测试电极材料的电化学性能, 以所制备的泡沫镍电极为工作电极、Pt 电极为辅助电极、 $\text{Hg}/\text{HgO}$  电极为参比电极、 $6\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KOH 溶液为电解液, 分别进行循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PT、PT( $2:1$ )及PT( $1:2$ )的电化学性能分析

为了测试 PT、PT( $2:1$ )及 PT( $1:2$ ) 电极材料的电

化学性能, 对其在  $0\sim 0.6\ \text{V}$  的电位范围内、 $100\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫速下进行 CV 测试。图 1 为 3 个样品的 CV 曲线, 由图可知 3 条曲线上均有一对明显的氧化还原峰, 表明不同物质的量之比下制备的电极材料均为赝电容型电极材料。比较 3 条曲线所围成的面积, 可以看到当对苯二胺与对苯二甲醛物质的量之比为  $1:1$  时具有最大的封闭面积, 而 CV 曲线所围成的面积大小与材料的比电容成正比, 表明对苯二胺与对苯二甲醛物质的量之比  $1:1$  是制备高比电容电极材料的最佳物质的量之比。

### 2.2 PT 及 PT-M 的 XRD 分析

图 2 为 PT 与 **PT-M** 的 XRD 图。从图中可以看出, PT 样品在  $14.2^\circ$ 、 $20.3^\circ$ 、 $23.6^\circ$  和  $29.1^\circ$  处有尖锐的衍射峰, 表明合成的席夫碱聚合物具有较高的结晶度。这可归因于主链中有序的芳香环结构和强烈的分子间  $\pi\text{-}\pi$  堆积相互作用<sup>[26-27]</sup>。随着金属离子进

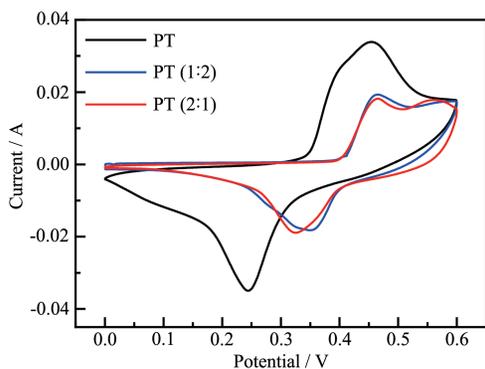


图1 PT、PT (2:1)和PT (1:2)的CV曲线

Fig.1 CV curves of PT, PT (2:1) and PT (1:2)

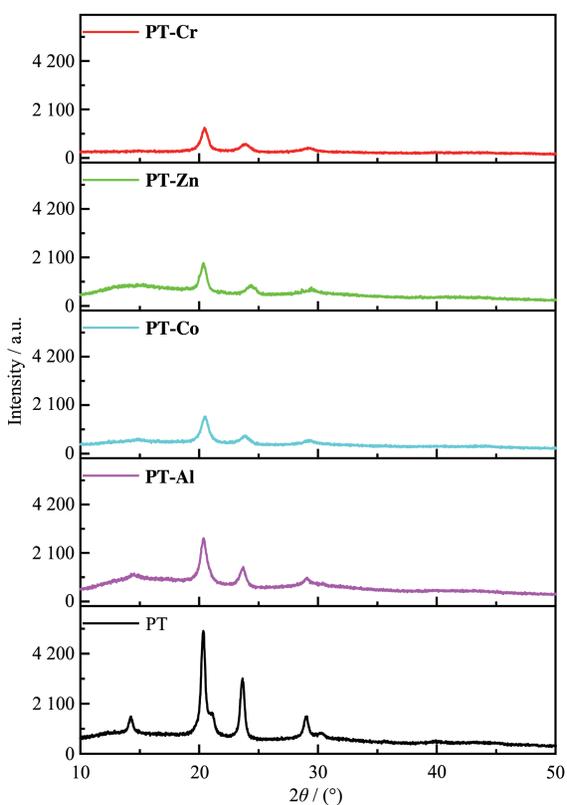


图2 PT和PT-M的XRD图

Fig.2 XRD patterns of PT and PT-M

入分子链,位于 $14.2^\circ$ 处的衍射峰几乎消失, $20.3^\circ$ 、 $23.6^\circ$ 和 $29.1^\circ$ 处的衍射峰强度明显减弱,表明由于金属离子的掺杂导致PT-M的结晶度降低。分子间 $\pi$ - $\pi$ 堆积减弱,分子框架中无序堆积趋势增加,从而导致结晶度降低。

### 2.3 PT及PT-M的FT-IR分析

PT和PT-M的FT-IR如图3所示,二者在不同波长处显示出相似的吸收峰,证明聚合物和其配合物结构相似。PT大约在 $1620\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收是席夫碱结构中-C=N-键的特征吸收<sup>[28]</sup>。且从图3可以

看出形成金属配合物后-C=N-键仍有较强的吸收,但-C=N-键的吸收峰发生了移动,这是因为金属离子与聚合物分子链上的N原子发生了配位作用,能够证明金属离子与席夫碱聚合物是以配位键连接的。 $1499\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于席夫碱中苯环的吸收,表明缩合反应生成席夫碱聚合物并未破坏苯环的结构。 $860\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是苯环对位取代基引起的。

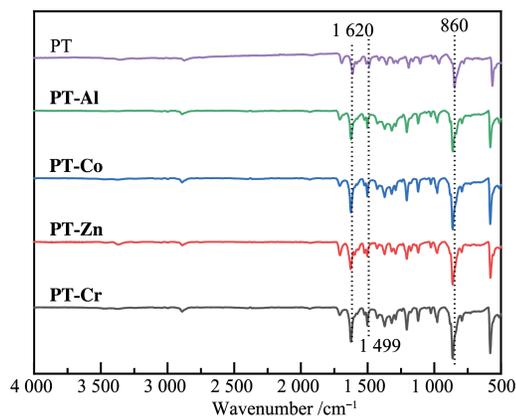
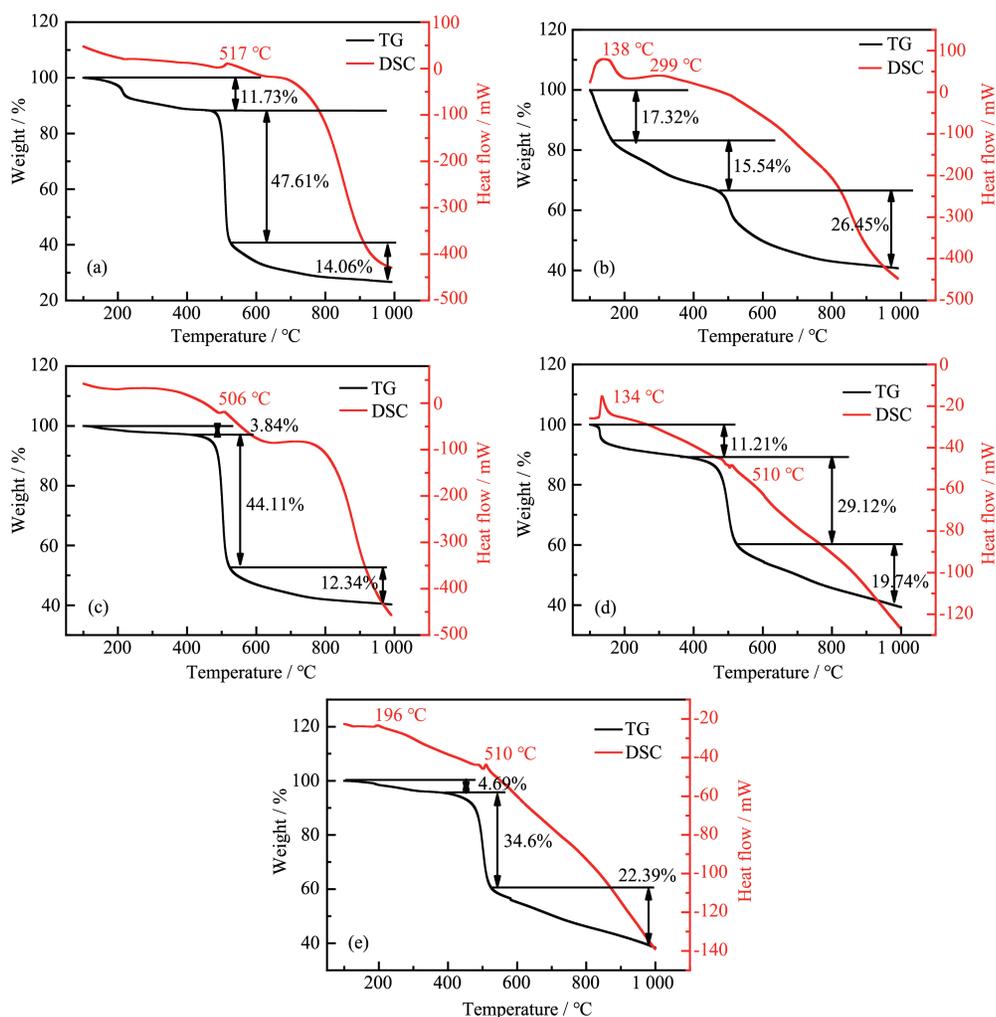


图3 PT和PT-M的FT-IR谱图

Fig.3 FT-IR spectra of PT and PT-M

### 2.4 TG-DSC分析

为了评估席夫碱聚合物及其配合物的热稳定性,对其进行了热重-差示扫描量热法(TG-DSC)分析,结果如图4所示。可以看出PT和PT-M的TG曲线包含3个失重段。第1个失重段在 $100\sim 400^\circ\text{C}$ 温度范围,归因于物理吸附水和席夫碱聚合物中的一些小分子的挥发。第2个失重段发生在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 范围并产生了较大的质量损失,这是由席夫碱共轭主链结构的热裂解产生。第3个失重段大概位于 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 且失重趋势较为平缓,这主要是席夫碱苯环中碳碳键断裂形成的<sup>[29]</sup>。在DSC曲线上,每个吸热峰都与相应的热分解过程相对应。对比PT与PT-M的热重曲线可以看出,PT和PT-M的TG曲线非常相似,值得注意的是相比于PT-M,PT具有较好的热稳定性,当温度达到 $500^\circ\text{C}$ 时聚合物才开始分解,对应的DSC曲线在 $517^\circ\text{C}$ 有个明显的吸热峰。而PT-M的热分解温度向低温区间移动,这是由于掺杂的金属离子与N原子的配位削弱了聚席夫碱分子链的稳定性,且金属离子可以作为催化剂促进有机分子链的热分解,与上述XRD和FT-IR的测试结果相一致。



(a) PT, (b) PT-Al, (c) PT-Co, (d) PT-Zn and (e) PT-Cr

图4 PT和PT-M的TG-DSC曲线

Fig.4 TG-DSC curves of PT and PT-M

## 2.5 PT及PT-M的SEM分析

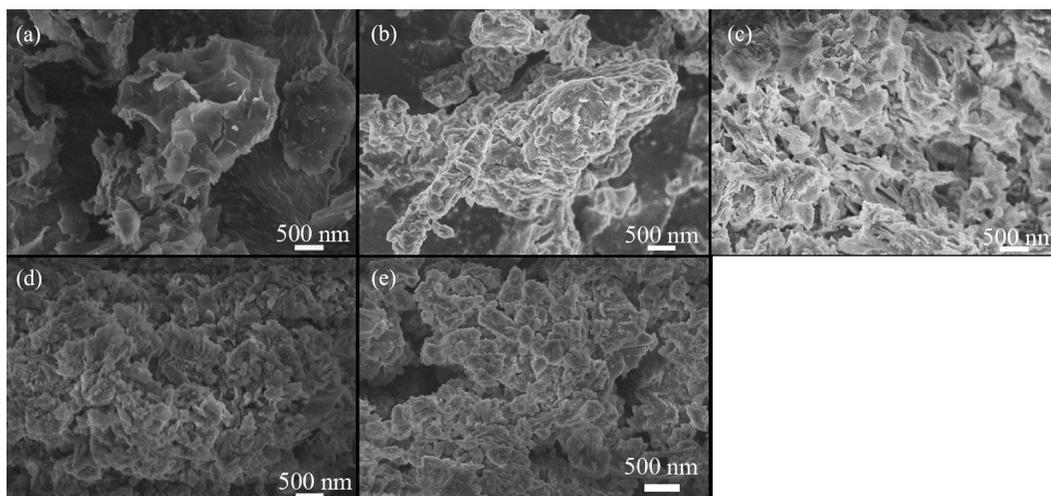
图5是PT和PT-M的SEM图。从图中可以观察到PT样品表面光滑,这是由于聚合物PT的长链具有很强的分子间 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用,分子链堆积紧密导致表面致密化。然而,随着金属离子的掺杂,席夫碱聚合物的结构因金属离子掺入而降低了结晶度,导致表面形貌粗糙,这与之前的XRD结果相一致。另外不同金属离子( $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ )的离子半径、电负性和外层电子构型有明显的差别,其配位进入席夫碱分子链的情况也会有差异,导致配合物在形貌在微观上存在一定差异,这将导致电化学性能的不同。

采用能量色散光谱法(EDS)确定样品的元素组成(图6),在PT中检测到元素C和O,PT-Al中测量到元素C、O和Al,PT-Co中测量到元素C、O和Co,PT-

Zn中测量到元素C、O和Zn,PT-Cr中测量到元素C、O和Cr。结合XRD以及FT-IR表征,再次证明了配合物的成功合成。但是N元素的能谱峰没有被检测到,这可能是由于N的含量较低且容易被C元素所掩盖而引起的。

## 2.6 电化学性能分析

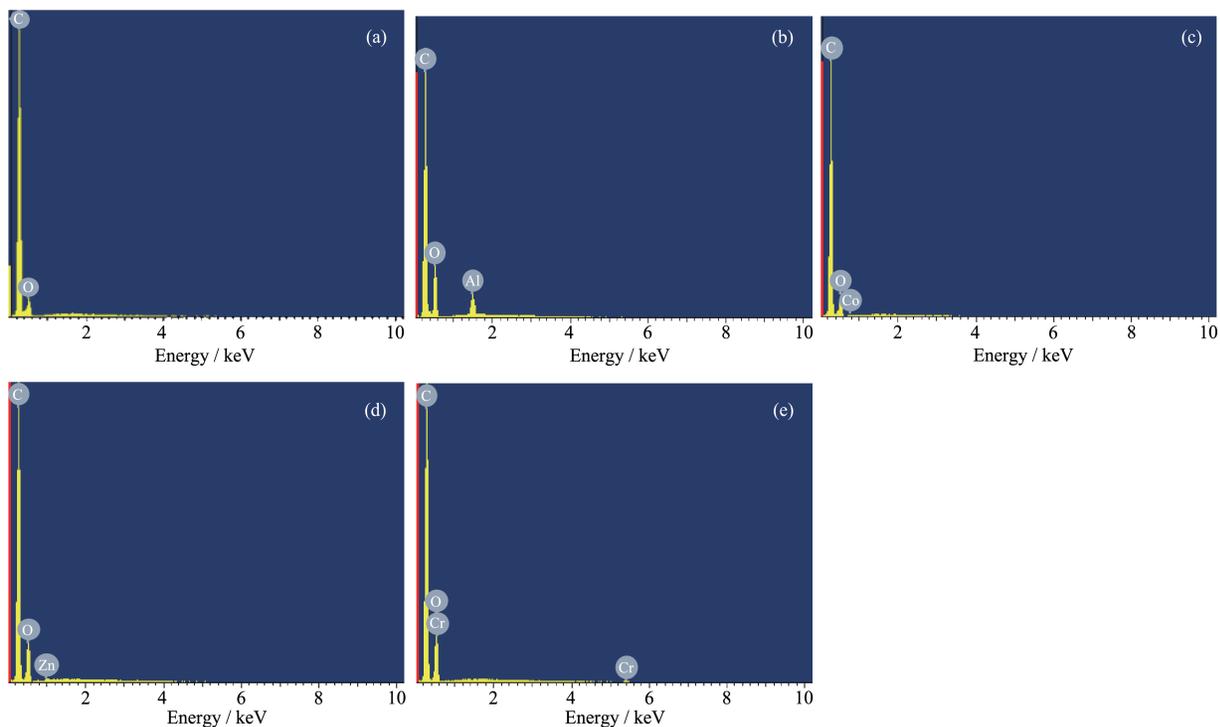
PT和PT-M的CV曲线如图7a所示,二者的CV曲线形状相似,但峰值电流存在较大的差异。PT-M电极的峰值电流比PT电极的峰值电流高,表明PT-M电极具有更大的比电容<sup>[30]</sup>。这主要是因为席夫碱聚合物本体(PT)进行氧化还原反应,金属离子与N配位进入分子链中,提供了电子转移的最小电阻路径,使得活性物质与电解液之间的电荷转移较快。伴随聚合物的氧化还原过程,金属离子不进行价态转化,电解质周围的离子进入聚合物进行电荷



(a) PT, (b) PT-Al, (c) PT-Co, (d) PT-Zn and (e) PT-Cr

图5 PT和PT-M的SEM图

Fig.5 SEM images of PT and PT-M



(a) PT, (b) PT-Al, (c) PT-Co, (d) PT-Zn and (e) PT-Cr

图6 PT和PT-M的EDS图

Fig.6 EDS spectra of PT and PT-M

补偿,以保持电中性。SEM形貌分析也发现掺入金属离子后,材料表面变得疏松,这一变化证实了掺入金属离子有利于电解液中离子的迁入。图7a还显示PT-M的CV曲线面积比PT大得多,特别是PT-Al,这意味着PT-Al比PT的比电容大得多。这是由于尽管引入的金属离子不参与电极表面上快速的氧化还原反应,但金属离子的引入将引起原始的PT

框架紊乱,从而为活性电极材料的电荷转移和离子扩散提供更多的活性位点和更短的通道。在掺入的不同金属离子中,Al<sup>3+</sup>对比电容的提高起到了最大的协同作用,这可能与自身电子云密度、离子半径等有关。由CV曲线所围成的图形面积对比可知(PT-Al>PT-Co>PT-Zn>PT-Cr),掺入Al<sup>3+</sup>具有最好的效果。

图7b是在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,样品PT和PT-M的GCD曲线。GCD曲线的充放电平台对应于CV曲线的氧化还原峰,其中充电过程分为 $0 \sim 0.33$ 和 $0.33 \sim 0.50 \text{ V}$ 两个区间。可以看出在低电位段,电位随充电时间线性增加,电极的电容主要由双电层电容提供。而在 $0.33 \sim 0.50 \text{ V}$ 的电位区间内发生了法拉第氧化还原反应,说明PT和PT-M的电容主要来自于法拉第赝电容<sup>[31-33]</sup>。

图8显示了在不同扫速下样品PT和PT-M的CV曲线。可以看出,在每条CV曲线中都存在一对氧化还原峰,表明PT和PT-M的比电容是由氧化态和还原态之间可逆的氧化还原反应产生,证实了PT和PT-M材料具有典型的赝电容特性<sup>[34]</sup>。此外,随着扫速从 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,阳极峰移动到较高的电势,而阴极峰移动到较低的电势,造成

这一现象主要是由于扫速的增加导致极化现象的发生<sup>[35]</sup>。值得注意的是在扫描速率增加至 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, CV曲线的形状依然未发生改变,说明PT和PT-M材料可在较快扫速下保持良好的充放电性能。

PT和PT-M在不同电流密度下的GCD曲线如图9所示,工作电压为 $0 \sim 0.5 \text{ V}$ 。由图可知,PT和PT-M电极即使在 $6.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下仍保持良好的对称性,表明电极材料具有优异的可逆充放电能力,电解质离子在电极-电解质溶液系统中的扩散是可逆的,尽管进行了快速的充电/放电操作,电解质离子仍可以扩散到材料内部通道中。不同电流密度下的比电容可根据以下公式计算得出<sup>[36]</sup>:  $C = I\Delta t / (m\Delta V)$ ,其中 $C$ 是比电容( $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ), $I$ 是充放电电流(A), $\Delta t$ 是放电时间(s), $\Delta V$ 是电势窗口(V), $m$ 是活性

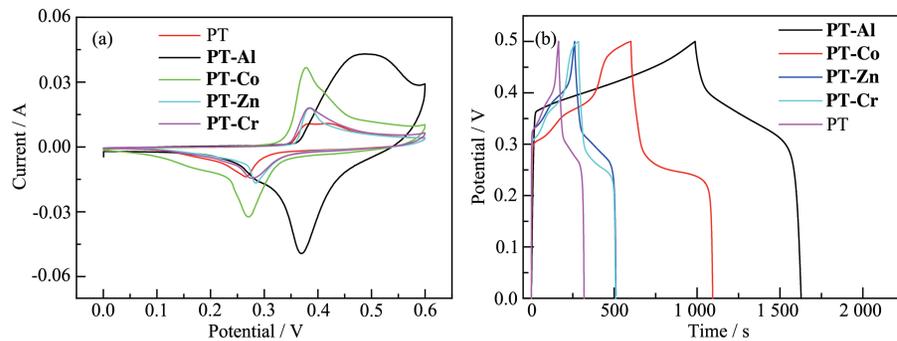
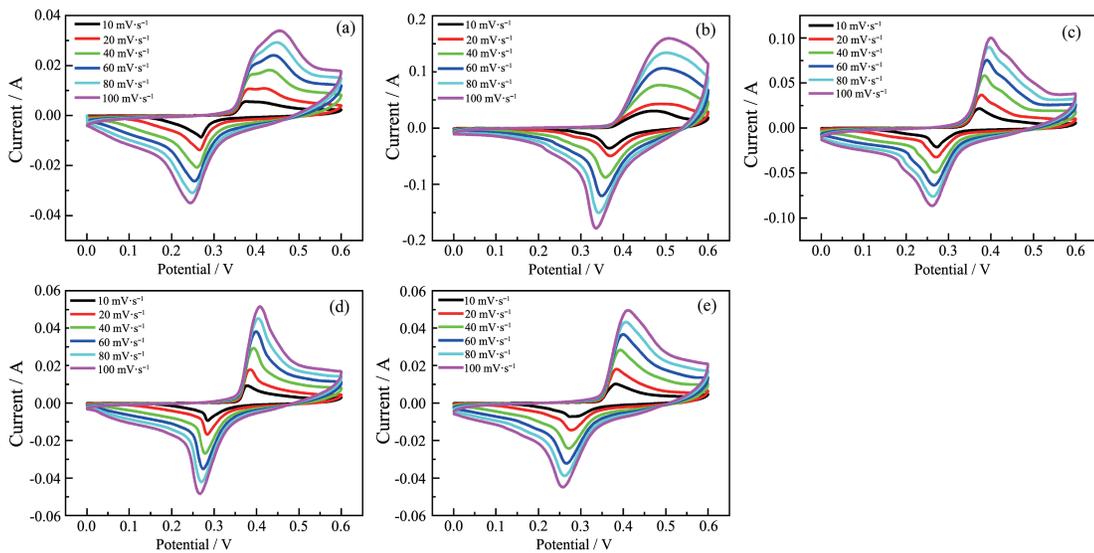


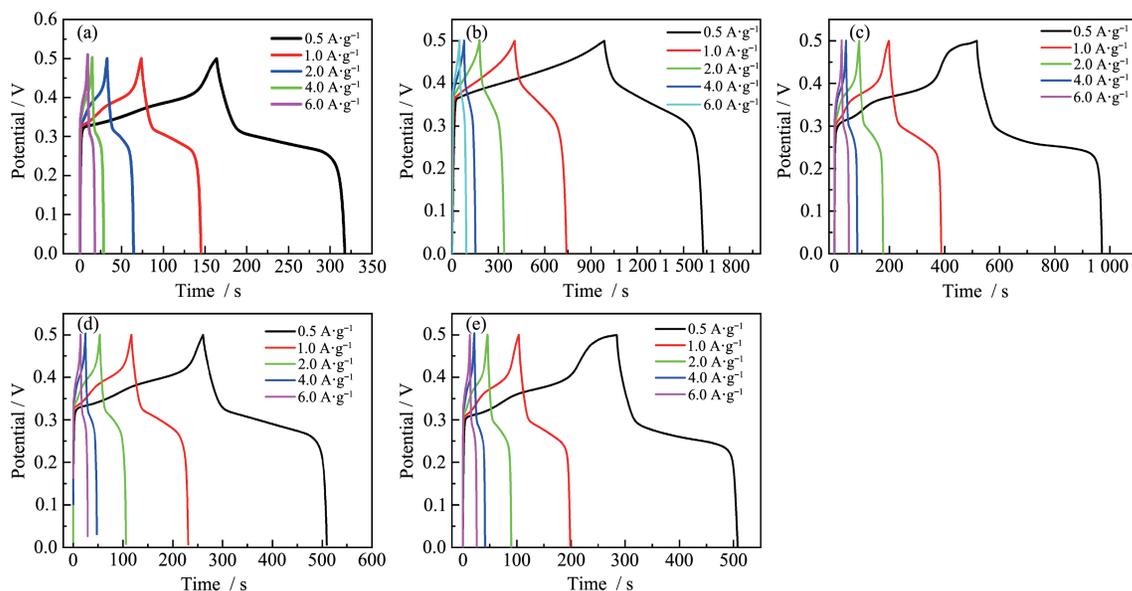
图7 PT和PT-M: (a) 在 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的CV曲线; (b) 在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的GCD曲线  
Fig.7 PT and PT-M: (a) CV curves at  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (b) GCD curves at  $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$



(a) PT, (b) PT-Al, (c) PT-Co, (d) PT-Zn and (e) PT-Cr

图8 PT和PT-M在不同扫速下的CV曲线

Fig.8 CV curves of PT and PT-M at different scan rates



(a) PT, (b) PT-Al, (c) PT-Co, (d) PT-Zn and (e) PT-Cr

图9 PT和PT-M在不同电流密度下的GCD曲线

Fig.9 GCD curves of PT and PT-M at different current densities

物质质量(g)。在电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,计算得到PT的电容仅为 $150 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而与金属离子配位形成的配合物的电容量有明显的提高,样品PT-Al、PT-Co、PT-Zn、PT-Cr的比电容分别为649.6、493.4、248.8、223.4  $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,其中PT-Al具有最佳的比电容。

图10是PT和PT-M在0~0.5 V的电位窗口、不同电流密度下的倍率性能曲线。当电流密度从 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $6.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,PT、PT-Al、PT-Co、PT-Zn、PT-Cr电极容量保持率分别为70.4%、75.1%、63.2%、69.4%、68.8%。比电容随着电流密度增加而降低是因为在较低的扫速下,离子可以达到所有活性材料内部,使得电极活性材料具有较大的利用率。在高电流密度下,进入电活性位点并参与氧化

还原反应的电解质离子的扩散时间缩短,导致电极活性材料的利用率较低<sup>[37]</sup>。因此PT-Al不仅具有较高的比电容而且具有较好的倍率性能。

循环寿命是评估材料用作超级电容器电极材料的关键参数。为了评估PT和PT-M的循环稳定性,我们在 $8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 比电容的电流密度下、0~0.5 V的电位范围内进行了1 000次的GCD循环。图11是5种材料进行1 000次GCD循环得到的循环稳定性图,其中PT、PT-Al、PT-Co、PT-Zn、PT-Cr电容保持率分别为83.8%、80.9%、65.3%、63.6%、74.3%。PT及PT-M的电容量保持率随循环次数的增加呈现出不断下降的趋势,这是由于在高电流密度下,聚合物中的结构单元快速可逆的氧化还原反应导致其

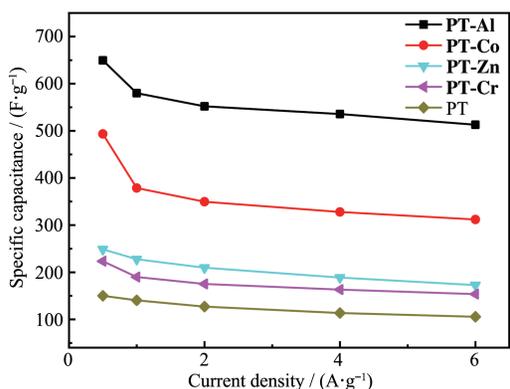


图10 PT和PT-M在不同电流密度下的倍率性能曲线

Fig.10 Specific capacitance of PT and PT-M at various current densities

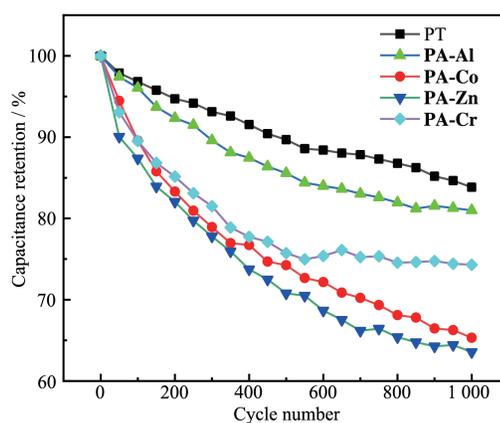


图11 PT和PT-M的循环稳定性

Fig.11 Cycling performance of PT and PT-M

结构单元膨胀和收缩,破坏了其结构和导电性。其中PT-Al的稳定性高于其他金属配合物的稳定性,表明PT-Al是性能优异的电化学用材料,而PT-Al的循环稳定性低于PT,是由于金属离子进入聚合物分子链中减小了 $\pi$ - $\pi$ 链堆积,这也和热重测试结果一致。

EIS用于研究复合材料的电阻行为和电荷转移动力学。Nyquist图由高频范围内的半圆弧和低频范围内的直线组成。半圆弧形的直径大小代表电荷转移电阻( $R_{ct}$ )。半圆弧形与坐标轴的交点代表溶液电阻( $R_s$ ),主要包括电解液的离子阻抗、电极材料自身的电阻、电解液与电极材料之间的接触电阻和电极材料上涂布的活性物质与集流体之间的接触电阻<sup>[38]</sup>。低频处的倾斜直线通常表示为Warburg阻抗( $Z_w$ ),它与离子在电极活性物质和电解质之间的界面上的扩散有关。等效电路图中CPE和 $C_f$ 分别代表恒相位元件和法拉第电容。PT和PT-M的EIS谱图如图12所示,PT的溶液电阻为0.517  $\Omega$ ,PT-Al、PT-Co、PT-Zn、PT-Cr的 $R_s$ 分别为0.511、0.582、0.535、0.528  $\Omega$ ,可以看出PT和PT-M均具有较小的 $R_s$ 。在低频区域PT-M的斜率明显大于PT的斜率,表明PT-M作为电极材料时具有较小的离子扩散阻力<sup>[39-41]</sup>,进一步说明了PT-M具有优异的导电性以及有效的电解质扩散能力,这与CV和GCD测试结论相一致。在PT-M中PT-Al具有最小的溶液电阻及最小的离子扩散阻力,再次证实PT-Al具有优异的电化学特性。

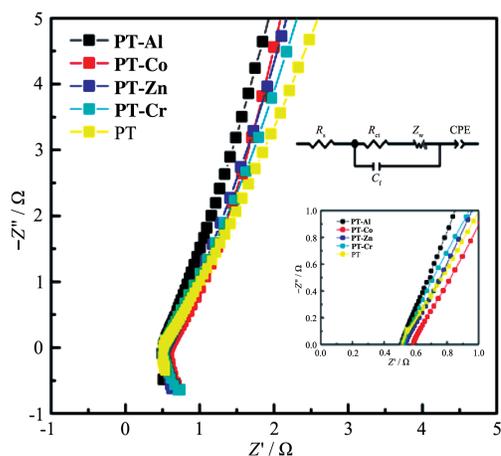


图12 PT和PT-M的Nyquist图

Fig.12 Nyquist plots of PT and PT-M

## 2.7 聚合物导电机理

对苯二胺缩对苯二甲醛席夫碱聚合物通过-C=

N-键连接形成大的 $\pi$ - $\pi$ 共轭体系。其本体(PT)自身发生氧化还原产生赝电容来存储电荷,但聚合物内部大量的 $\pi$ - $\pi$ 键堆积使对苯二胺缩对苯二甲醛席夫碱聚合物比电容较小。通过对聚合物进行金属离子掺杂来提高比电容,红外测试证实金属离子的进入是与N原子进行配位而未破坏席夫碱聚合物本身的 $\pi$ - $\pi$ 键;XRD测试发现掺杂有金属离子的聚合物结晶度降低,证实了金属离子使对苯二胺缩对苯二甲醛席夫碱聚合物的 $\pi$ - $\pi$ 堆积减弱;SEM扫描观察到掺杂有金属离子的聚合物表面较为粗糙,证实了金属离子对聚合物的结构产生了影响。对PT和PT-M进行电化学性能测试,发现金属离子的掺入显著提高了对苯二胺缩对苯二甲醛席夫碱聚合物的比电容。因此我们推测这些出色的电容特性是通过扩大的层间距的协同效应产生的,而层与层之间的协同作用有助于快速离子扩散和赝电容氧化还原发生。

## 3 结论

通过对苯二胺、对苯二甲醛和水合金属硝酸盐一步法制备了对苯二胺缩对苯二甲醛席夫碱聚合物(PT)及其配位化合物(PT-M)。采用XRD、FT-IR、TG-DSC、SEM及EDS技术对所制备材料的结晶度、官能团分布、热稳定性、微观形貌和元素分布进行了表征。结果表明金属离子通过配位进入席夫碱分子链的骨架结构,从而降低分子链间的 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用。电化学性能测试表明,0.5  $A \cdot g^{-1}$ 的电流密度下,对苯二胺缩对苯二甲醛席夫碱聚合物(PT)的比电容仅有150  $F \cdot g^{-1}$ ,经过金属离子配位形成的对苯二胺缩对苯二甲醛席夫碱配合物(PT-M)的比电容明显提高,其中PT-Al的比电容高达649.6  $F \cdot g^{-1}$ ,并且在1000次GCD循环后仍有80.9%的电容保持率。研究表明,对苯二胺缩对苯二甲醛席夫碱金属铝配合物(PT-Al)具有优异的电化学性能,有望应用于超级电容器领域。

## 参考文献:

- [1] Raza W, Ali F, Raza N, et al. *Nano Energy*, **2018**,**52**:441-473
- [2] Yang S H, Han Z Z, Zheng F Y. *Carbon*, **2018**,**134**:15-21
- [3] Chen W C, Wen T C. *J. Power Sources*, **2003**,**117**(1/2):273-282
- [4] Ke Q Q, Wang J. *J. Materiomics*, **2016**,**2**:37-54
- [5] Cong H P, Ren X C, Wang P, et al. *Energy Environ. Sci.*,

- 2013,6:1185-1191
- [6] Caja J, Kaner R B, Macdiarmid A G. *J. Electrochem. Soc.*, **1984**,**131**(12):2744-2750
- [7] Walton T R. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**,**37**(7):1921-1929
- [8] Vijeth H, Ashokkumar S P, Yesappa L, et al. *RSC Adv.*, **2018**,**8**:31414-31426
- [9] Zhong W, Lv X S, Chen Q W, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**,**11**(41):37850-37858
- [10] Lions F, Martin K V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**,**79**(11):2733-2738
- [11] Ghedini M, Pucci D, Cesarotti E, et al. *Liq. Cryst.*, **1992**,**15**:331-344
- [12] LIU Xiao-Lan(刘晓岚), LIU Yong-Hong(刘永红), SHI Yao-Cheng(石尧成). *Chin. J. Org. Chem.*(有机化学), **2002**,**22**(7):482-488
- [13] YANG Gao-Wen(杨高文), XIA Xiao-Ping(夏小平). *Chemical Research and Application*(化学研究与应用), **1995**,**7**(1):41-45
- [14] XIAO Fu-Rong(肖芙蓉), WANG Ji-De(王吉德), YUE Fan(岳凡), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**(7):1293-1298
- [15] Gullotti M, Santagostini L, Pagliarin R, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**,**235**(1/2):271-284
- [16] Shrivastava H Y, Nair B U. *J. Inorg. Biochem.*, **2004**,**98**(6):991-994
- [17] Negm N A, Zaki M F. *Colloid Surf. A*, **2008**,**322**(1/2/3):97-102
- [18] LIU Lang(刘浪), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), YU Kai-Bei(郁开北). *Acta Chim. Sin.*(化学学报), **2002**,**3**:493-498
- [19] LI Chun-Sheng(李春生), LI Xiao-Chun(李晓春). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), **1994**,**4**:418-425
- [20] MAO Wei-Li(毛薇莉), LI Yi-Zhi(李一志), SU Yang(苏扬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**7**:1201-1205
- [21] XUAN Fang(宣芳). *Journal of Nanjing Xiaozhuang University*(南京晓庄学院学报), **2017**,**6**:5-6
- [22] Bhanja P, Bhunia K, Das S K, et al. *ChemSusChem*, **2017**,**10**:921-929
- [23] Li L, Lu F, Xue R, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**,**11**:26355-26363
- [24] Deng F H, Li X P, Ding F X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2018**,**122**:5325-5333
- [25] Gao F, Li J L, Zhang Y K, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**,**55**:6101-6108
- [26] Xia C, Leng M Z, Tao W, et al. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2019**,**30**(5):4427-4436
- [27] WANG Yi-Han(王乙涵), YIN Qiang(尹强), DU Kai(杜凯), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2019**,**41**(1):175-182
- [28] Bhadra S, Khastgir D, Singha N K, et al. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**,**34**(8):783-810
- [29] HU Wen-Xiu(胡文秀), WANG Ai-Jian(王爱健), WANG Yun(王允), et al. *Applied Chemical Industry*(应用化工), **2018**,**47**:18-23
- [30] Baran N Y, Karakisla M, Demir H O, et al. *J. Mol. Struct.*, **2016**,**1123**:153-161
- [31] Vilas-Boas M, Freire C, De Castro B, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**(22):4919-4929
- [32] Santos I C, Vilas-Boas M, Piedade M F M, et al. *Polyhedron*, **2000**,**19**(6):655-664
- [33] Ilhan S, Temel H, Yilmaz I, et al. *Transition Met. Chem.*, **2007**,**26**(12):2795-2802
- [34] Liu M M, Chang J, Sun J, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**107**:9-15
- [35] Issam A M, Ismail J. *Des. Monomers Polym.*, **2006**,**9**(3):237-246
- [36] Khati K, Joshi I, Bisht A, et al. *Bull. Mater. Sci.*, **2019**,**42**(1):20-25
- [37] Wu C, Wang X Y, Ju B W, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**(19):14365-14372
- [38] Wang Q H, Zhu L X, Sun L Q, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(3):982-985
- [39] LI Bo-Tian(李勃天), SHAO Wei(邵伟), XIAO Da(肖达), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2019**,**41**(1):183-190
- [40] Goljanian T A, Nasser A, Abdolkhaled M, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**,**531**:369-381
- [41] Qu D Y. *J. Power Source*, **2002**,**109**(2):403-411