

文章编号: 1674-9669(2016)02-0008-06
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2016.02.002

亚胺基团对 Schiff 碱基过渡金属聚合物 电化学性能的影响

朱治勋, 李新平, 陈诚, 李建玲

(北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

摘要:采用化学合成法分别制备具有不同亚胺基团的单体 Ni(salen)、Ni(salphen), 并分别配制成浓度为 1 mmol/L 单体溶液. 在电化学工作站上, 以制备好的碳纳米管电极片为工作电极, 用循环伏安法进行电化学聚合得到对应的 Schiff 碱基过渡金属聚合物. 用场发射扫描电镜观察聚合物的微观形貌, 以及进行循环伏安法、恒流充放电法、交流阻抗谱测试. 结果显示, 聚合物 poly[Ni(salen)] 在碳纳米管层表面形成了带状聚合物, 而聚合物 poly[Ni(salphen)] 沿着碳纳米管沉积生长. 经测试得知: 聚合物 poly[Ni(salen)] 和 poly[Ni(salphen)] 的最大电荷扩散系数分别为 $1.86 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $1.23 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, 并且在 $0.05 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下的比容量分别为 66.6 F/g、106.3 F/g. 具有亚胺苯环基团的 Schiff 碱基过渡金属聚合物电化学性能较具有亚胺乙基基团的电化学性能更好.

关键词: Schiff 碱基过渡金属聚合物; 亚胺基团; 电化学合成; 苯环基团; 乙基基团

中图分类号: TF174.41; O635.2 **文献标志码:** A

Effects of imino groups on the electrochemical properties of transition metal complexes polymer with Schiff base

ZHU Zhixun, LI Xinping, CHEN Cheng, LI Jianling

(State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Schiff base monomer Ni (salen) and Ni (salphen) with different imino groups were chemical synthesized and formulated as a solution with the concentration of 1 mmol/L. Poly[Ni(salen)] and poly[Ni(salphen)] were electrodeposited on the prepared MWCNTs electrode through cyclic voltammetry on electrochemical workstation. Surface morphologies of poly[Ni(salen)] and poly[Ni(salphen)] electrodes were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and electrochemical properties were test by cyclic voltammetry, chronoamperometry, galvanostatic charge/discharge methods. The results show that poly[Ni(salen)] nano-belts are electrodeposited upon MWCNTs, and the poly[Ni(salphen)] are adhesively grown on nanotubes. The charge diffusion coefficients of transition metal complexes polymer poly[Ni(salen)] and poly[Ni(salphen)] electrodes are $1.23 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1.86 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. The specific capacitances of poly [Ni (salen)] and poly[Ni(salphen)] are 66.6 F/g、106.3 F/g at a current density of $0.05 \text{ mA}/\text{cm}^2$, respectively. The capacitance and electrochemical properties of transition metal complexes polymer with tetradentate N_2O_2 Schiff-base ligand poly[Ni(salphen)] is better than that of poly[Ni(salen)].

Keywords: transition metal complexes polymer with Schiff base; imino group; electrochemical synthesis; benzene group; ethyl group

Schiff 碱是指具有亚胺或者亚胺特性基团的有机化合物, 在催化剂、分析化学、电化学等领域都有应

用^[1-2]. Schiff 碱及其金属配合物由于含 C=N 基团的功能性、与中心离子的配位作用以及电子效应, 长期以

收稿日期: 2015-09-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51372021)

通信作者: 李建玲(1971-), 女, 教授, 博导, 主要从事锂离子电池及关键电极材料、电化学超级电容器及其电极材料方面的研究, E-mail: lijianling@ustbedu.cn

来一直是研究的热点. 含有 N/O 杂原子的多齿螯合 Schiff 碱配体对过渡金属离子均有较强的配位能力, 在催化及电化学方面有极其特殊的用途. 利用活性羰基和胺类合成了亚胺, 这种反应被命名为 Schiff 碱反应, 反应生成的化合物称为 Schiff 碱化合物. 亚胺的碳或氮原子若连有芳基时则较为稳定, 芳香亚胺可以分离出来, 通称为 Schiff 碱^[3]. 亚胺键形成的化学反应是由热力学控制的可逆反应, 这类反应在温和的条件下就能够进行^[4-5], 并且没有副反应的发生. 以有机溶剂乙醇作为反应体系, 不仅可以减少反应中水, 同时提高了反应中 Schiff 碱基过渡金属配合物的产率, 使得相应的配合物单体容易结晶且具有一定熔点^[6].

Schiff 碱基过渡金属聚合物是以过渡金属离子为氧化还原中心的氧化还原型聚合物. 在发生氧化还原的过程中, 过渡金属离子发生氧化还原而得失电子, 并通过链状结构^[7-8]进行快速传递. 过渡金属离子不同价态之间的快速转换使得相应的聚合物电极在恒流充放电时发生快速可逆的电化学反应, 有利于聚合物材料提供大量的准电容^[9-11], 能够存储相较于双电层电容更多的电荷量. 导电聚合物作为电极材料具有不稳定、容易脱落的缺点, 通过让聚合物沉积在碳材料上如碳纳米管^[12-13]、石墨烯^[14-15]等方法可以大大的改善其稳定性^[16-18]. Bard^[19]等采用了电化学的方法研究了电活性金属配合物与溶液中 DNA 分子的相互作用. A.Timonov 小组首先将 Schiff 碱基过渡金属聚合物应用在超级电容器上, 并做了相关的研究^[20], 包括 Schiff 碱基过渡金属聚合物的链结及导电机理, 认为 Schiff 碱基过渡金属聚合物有作为超级电容器电极材料潜力. Poly[Ni(salen)]和 Poly[Ni(salphen)]是具有不同亚胺基团的 Schiff 碱基过渡金属聚合物, 通过相同条件下对两者理化性能的对比, 主要包括微观形貌及电化学性能, 可以分析亚胺基团对聚合物与碳纳米管之间的联接的影响. 由此可以寻找性能更好的亚胺基团 Schiff 碱基过渡金属聚合物用于作为超级电容器电极材料, 同时还可以为 Schiff 碱基过渡金属聚合物材料的选取提供依据.

文中采用具有不同取代基的胺类分别与水杨醛反应生成对应的 Schiff 碱基过渡金属配合物, 并将其配制成 1 mmol/L 的乙腈溶液, 其中四丁基高氯酸铵 (TBAP, 电解质) 的浓度为 0.1 mol/L. 同一条件下, 在三电极体系中采用循环伏安法对配体进行电化学聚合, 活性炭布和 Ag/AgCl 电极分别作为对电极和参比电极, 工作电极为涂有活化后的碳纳米管的钛片 (1×1 cm²). 此外, 还在场发射扫描电镜下观察了 2 种

聚合物微观形貌, 并进行了循环伏安、恒流充放电及交流阻抗谱测试.

1 实验

1.1 实验材料与电极制备

Schiff 碱基过渡金属聚合物单体 Ni(salen) 的制备: 水浴 60 °C 下把水杨醛溶解在乙醇中, 之后按水杨醛与乙二胺摩尔比为 2:1 加入乙二胺, 均匀搅拌下反应 2 h, 最后加入对应摩尔比例的硝酸镍, 均匀搅拌反应 2 h 并进行洗涤、过滤、烘干. 采用邻苯二胺替换乙二胺进行与上述步骤一致的反应即可制得聚合物单体 Ni(salphen).

Schiff 碱基过渡金属聚合物 poly [Ni (salen)] 和 poly[Ni(salphen)] 电极的制备: 将化学合成法得到的单体 Ni(salen) 和 Ni(salphen) 配成 1 mmol/L 的乙腈溶液. 在以碳纳米管电极为工作电极、活性炭布和 Ag/AgCl 电极分别作为对电极和参比电极的三电极体系中, 循环伏安条件为: 扫描速率: 20 mV/s, 圈数: 10 圈, 分别对 Ni(salen) 和 Ni(salphen) 单体溶液进行电化学沉积得到对应的 Schiff 碱基过渡金属聚合物电极.

1.2 电化学性能测试及形貌观察

采用三电极体系, 在 VMP2 电化学工作站 (普林斯顿) 上进行测试. 其中, 涂有活化碳纳米管 (0.2 mg/片) 的钛片 (集流体, 1×1 cm²) 为工作电极, 以活性炭布和 Ag/AgCl 电极分别作为对电极和参比电极. 1.0 mol/L Et₃MeNBF₄/AN 溶液 (购于深圳新宙邦科技股份有限公司) 为测试电解液. 循环伏安测试和恒流充放电测试的电压范围分别为 0~1.2 V 和 0~1.0 V. 电化学阻抗测试频率扫描范围 100 kHz~10 mHz, 电位为 0 V. 此外, 还采用傅里叶红外光谱 (Shimadzu, FTIR-8400S) 测试聚合物分子结构, 以及场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Zeiss Supra55 德国) 观察聚合物的微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

图 1 所示为碳纳米管电极材料以及 2 种聚合物分别复合后的红外光谱测试结果. 3 440 cm⁻¹ 处的吸收峰对应的是 O-H 键的伸缩振动, 可能是由于材料测试样品吸收了空气中的水所导致. 对比碳纳米管电极在聚合前后的红外光谱, 发生聚合后的电极材料红外光谱中有聚合物特征的化学键, 如 1 612 cm⁻¹

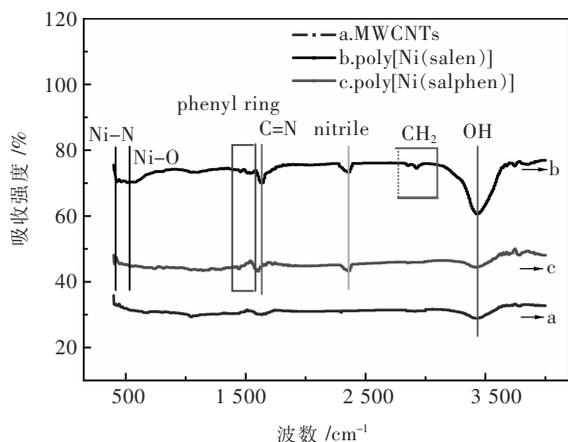


图1 电极材料的红外光谱测试结果
Fig. 1 FTIR spectra of electrode materials

处的吸收峰,其对应于C=N键的伸缩振动;1 540~1 350 cm^{-1} 的吸收峰对应于苯环骨架的伸缩振动.此外,区间680~560 cm^{-1} 和490~400 cm^{-1} 之间的吸收峰分别对应的是Ni-O键和Ni-N键的伸缩振动.由此可以知道,聚合溶液中发生电化学聚合后,对应的聚合物已经沉积到了碳纳米管上.同时,图1中b、c的红外吸收光谱比较可以看到,聚合物分子中化学键的不同导致b在3 000~2 835 cm^{-1} 之间出现了CH₂的吸收峰,而c中并未出现(图2中单体的分子式可以看出).2 360 cm^{-1} 出现的吸收峰表示样品中还存在清洗过程中残留的乙腈.

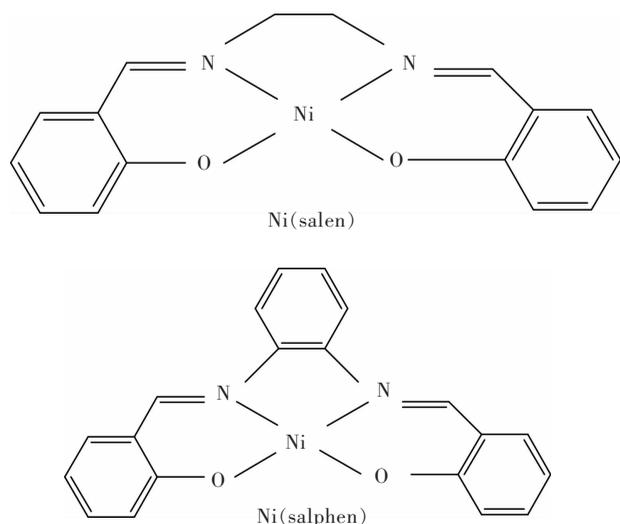


图2 单体分子结构

Fig.2 Molecular structure of Ni(salen) and Ni(salphen) monomers

2.2 微观形貌

图3所示为MWCNTs和Schiff碱基过渡金属聚合物的微观形貌.对比图3(a)、图3(b)可以看到,经

过电沉积poly[Ni(salen)]后,碳纳米管因管壁上包覆了Schiff碱基过渡金属聚合物导致管径略微变粗,并且碳纳米管基底的孔隙也变小了.图3(b)中,碳纳米管基底的表面poly[Ni(salen)]呈长条的纳米带状相互交织,其宽度大约为200 nm,长度可以达到0.5~1 μm .然而,图3(c)中生成的poly[Ni(salphen)]仅仅依附在碳纳米管层上生长,碳纳米管变粗明显.两者的不同之处可能是由于胺取代基团p电子对与C=N的p键共轭结合的程度不一样.其中,poly[Ni(salphen)]中的苯环 π 与碳纳米管壁之间的联结相对于乙二胺的乙基基团与碳纳米管壁之间联接更紧密,于是,部分poly[Ni(salen)]聚合反应发生在碳纳米管层外.

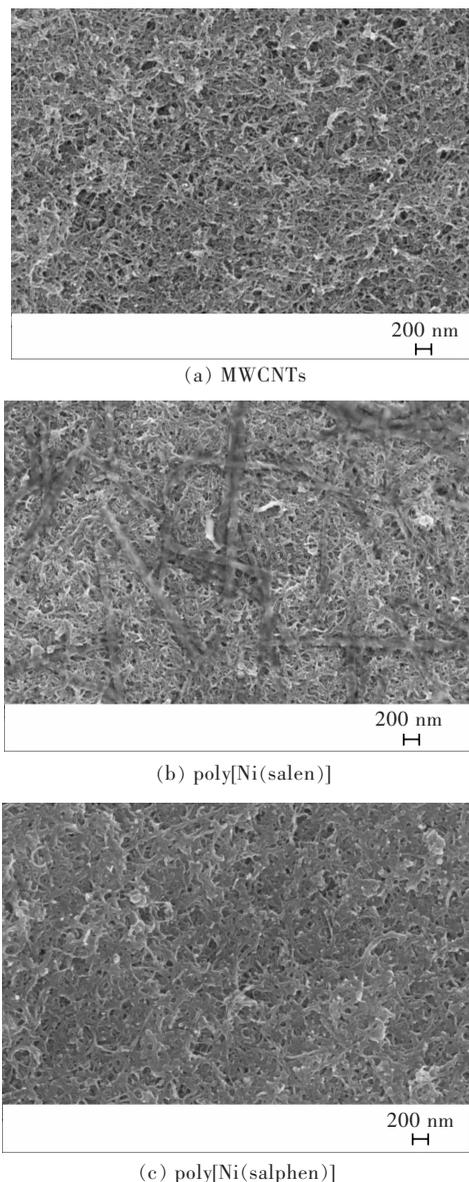


图3 Schiff碱基过渡金属聚合物电极材料的SEM像
Fig. 3 SEM images of transition metal complexes polymer with tetradentate N₂O₂ Schiff-base ligand

2.3 电化学性能测试

图 4 所示为聚合物电极材料循环伏安测试结果. 图 4 中循环伏安测试曲线可以分为 0~0.4 V 和 0.4~1.2 V 两部分. 在电位为 0~0.4 V 中, Schiff 碱基过渡金属聚合物电化学活性不高, 电极材料的电容主要是双电层电容, 因而循环伏安曲线是平坦的. 然而当扫描电位达到 0.4 V 后, Schiff 碱基过渡金属聚合物的电化学活性开始逐渐增大, 氧化还原反应增多, 出现了一对明显的氧化还原峰. 此时电容由双电层电容和氧化还原准电容组成, 并且准电容占大部分. 对比 2 种聚合物的氧化还原峰, poly[Ni(salen)] 的循环伏安测试曲线的氧化还原峰电位差在 500 mV/s 时, 电压为 0.11 V, poly[Ni(salphen)] 则为 0.17 V. 这说明 poly[Ni(salen)] 的氧化还原性能较 poly[Ni(salphen)] 好.

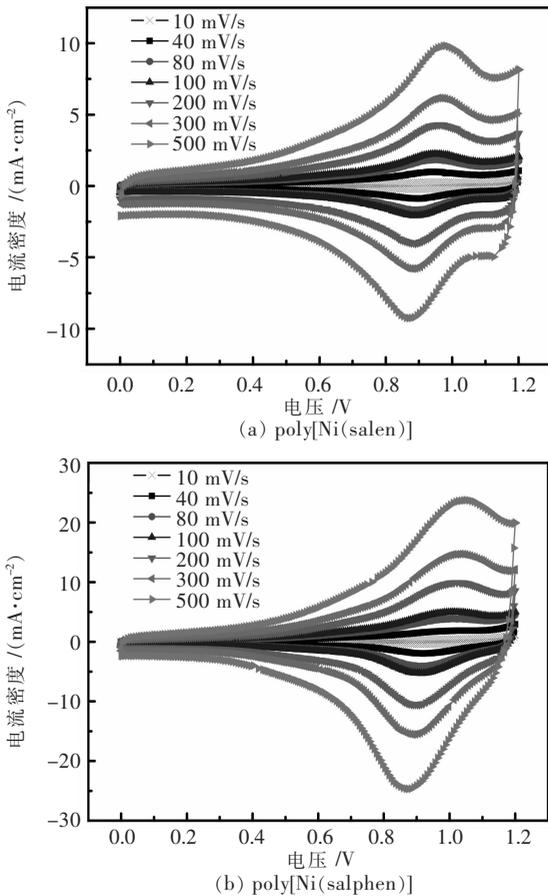


图 4 聚合物材料电极循环伏安测试曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms curves of polymer electrode materials at different scan rates

通过 Randles-sevcik 公式:

$$I_p = 0.4463(nF)^{3/2}(RT)^{-1/2}(D_v)^{1/2}C \quad (1)$$

其中, D 为电荷扩散系数, v 为扫描速率, C 为聚合物膜表面浓度. 对不同扫速下的循环伏安测试曲线的峰电流对扫描速率的平方根进行作图, 如图 5 所示. 对不同峰电流密度进行点的拟合, 可以得到 10~

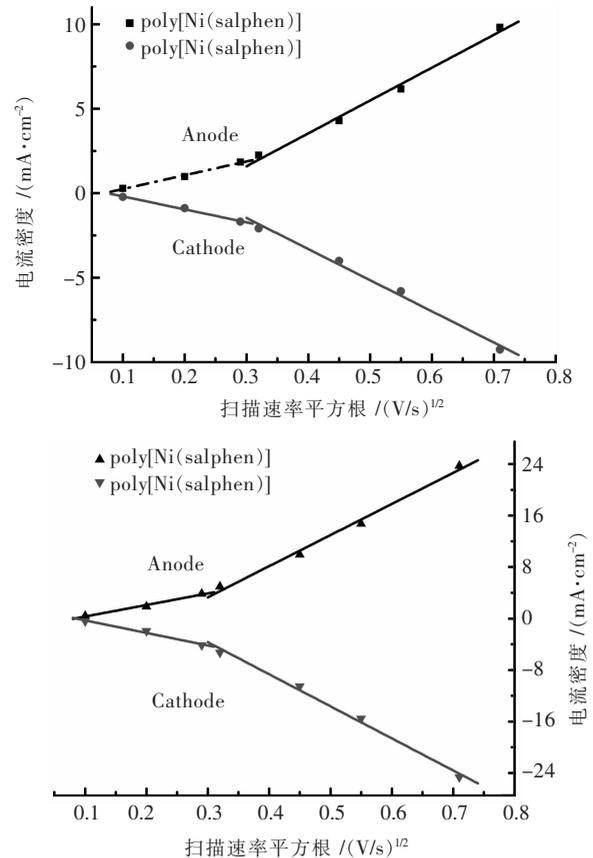


图 5 循环伏安测试曲线峰电流与扫描速率平方根关系曲线
Fig. 5 Plots of peak currents of cyclic voltammograms versus $v^{1/2}$ for composites

500 mV/s 内不同扫描速率范围的电荷扩散系数. 通过计算得到了表 1 的结果.

表 1 Randles-sevcik 公式计算得到的电荷扩散系数值 $/(cm^2 \cdot s^{-1})$

Table 1 Charge diffusion coefficients calculated from CV on basis of Randles-Sevcik equation $/(cm^2 \cdot s^{-1})$

扫速范围 $/(mV \cdot s^{-1})$	Poly[Ni(salen)]		Poly[Ni(salphen)]	
	阳极	阴极	阳极	阴极
10~80	5.26×10^{-10}	2.9×10^{-10}	1.4×10^{-9}	1.9×10^{-9}
100~500	1.86×10^{-9}	1.68×10^{-9}	1.15×10^{-8}	1.23×10^{-8}

从表 1 结果可知, 不同扫描速率范围内聚合物 poly[Ni(salphen)] 电极的电荷扩散系数都大于相同扫描速率范围下 poly[Ni(salen)] 电极的电荷扩散系数. 这说明相同循环伏安条件下制备得到的 poly[Ni(salphen)] 比 poly[Ni(salen)] 拥有更好的电荷扩散能力. 由于 poly[Ni(salphen)] 的苯环基团的 π 键比 poly[Ni(salen)] 的乙基基团 C-C 键具有更好的电子传输能力, 故过渡金属离子与 π 键之间的电子传输阻力更小.

MWCNTs、poly[Ni(salen)]、poly[Ni(salphen)]在电流密度为 0.05 mA/cm^2 下的恒流充放电图,其中电压范围为 $0\sim 1.0 \text{ V}$,如图6所示.MWCNTs恒流充放电曲线为相互对称的三角形,主要和其双电层电容储能方式有关.然而,对于另外2种聚合物电极材料,与循环伏安测试中的曲线类似.在低电压范围内,聚合物的电化学活性较低,电容以双电层电容为主,而在高电压范围则绝大部分是准电容.另外,同一电流密度 (0.05 mA/cm^2)下,poly[Ni(salphen)]恒电流充放电时间较 poly[Ni(salen)]长,几乎是 poly[Ni(salen)]相同电流密度下充放电时间的3倍.一方面,由于在相同的聚合单体溶液浓度和时间下沉积聚合的 poly[Ni(salphen)]质量更多,使得电极能储存更多的电量.另一方面,包覆在碳纳米管表面和碳纳米管层周围的聚合物 poly[Ni(salen)]纳米带来说利用率更高.SEM图和2种电极材料扩散系数可以很好的反应出:仅沿着碳纳米管表面生长的 poly[Ni(salphen)]能被更充分地利用以及与电解液接触更好,并且有利于电荷的扩散.

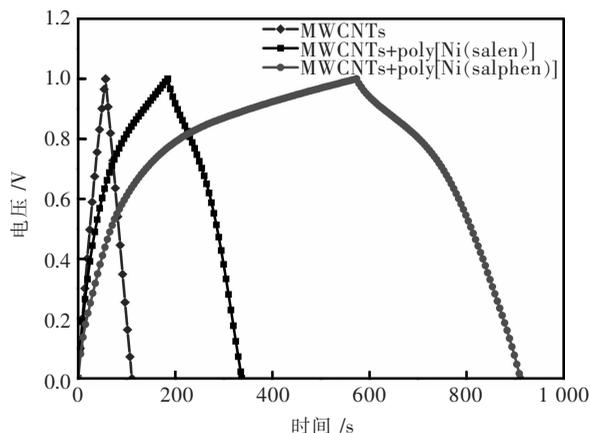


图6 电流密度为 0.05 mA/cm^2 恒流充放电测试结果

Fig. 6 Galvanostatic charge/discharge plots of electrodes at a current density of 0.05 mA/cm^2

图7所示为电极材料分别为MWCNTs、poly[Ni(salen)]、poly[Ni(salphen)]在频率范围为 $100 \text{ kHz}\sim 10 \text{ mHz}$,电位为 0 V 下测得的交流阻抗谱.图7中的交流阻抗谱是典型的超级电容器材料的交流阻抗谱.图7中的阻抗谱曲线可以分为高频区的圆弧部分、中频区的斜线部分以及低频区的直线部分.由图7可知,在中频区(图7插图)poly[Ni(salphen)]、poly[Ni(salen)]、MWCNTs 3种材料的阻抗谱曲线斜率逐渐减小近似垂直于实轴,poly[Ni(salen)]材料的阻抗谱曲线斜率比 poly[Ni(salphen)]小且接近 45° ,这说明相比于 poly[Ni(salphen)]电极,poly[Ni(salen)]

电极的扩散步骤更成为了整个电极过程的控制性步骤.交流阻抗谱高频区的圆弧代表电极电化学反应电阻,大小为圆弧的直径.从图7中可知:测得MWCNTs、poly[Ni(salen)]、poly[Ni(salphen)]三者的电化学反应电阻分别为 0.76Ω 、 0.67Ω 、 0.45Ω .这表明聚合物的沉积加快了碳纳米管的电化学反应,而且具有亚胺苯环基团的 poly[Ni(salphen)]改善效果较 poly[Ni(salen)]好.同时,这与之前分析得到的结果相对应,即在 poly[Ni(salphen)]中的亚胺苯环基团拥有更好的电荷传递能力.

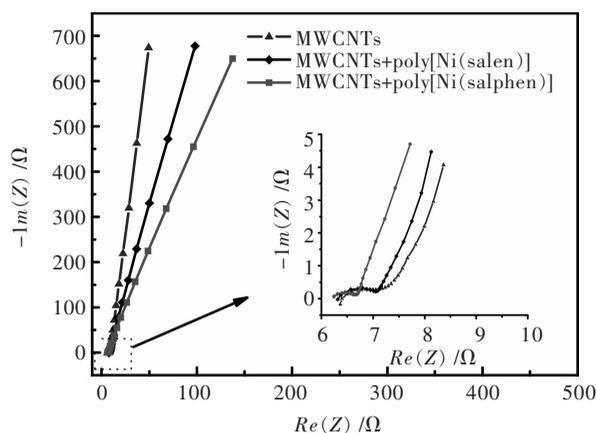


图7 交流阻抗谱测试结果

Fig. 7 Test results of electrochemical impedance spectra

比容量是衡量超级电容器材料的一个重要参数,其大小代表了储存电荷能力的强弱.图8所示是由恒流充放电曲线计算得出的聚合物比容量随电流密度的变化图.图8中可知,3种电极材料的比容量都随着电流密度的增大而减小.聚合物 poly[Ni(salphen)]比容量较 poly[Ni(salen)]高,前者比容量几乎达到后者的2倍.而 Schiff 碱基过渡金属聚合物 poly[Ni(salen)]的储能主要是通过 $\text{Ni}^{2+}\leftrightarrow\text{Ni}^{3+}$ 之间的相互转化实现^[21],

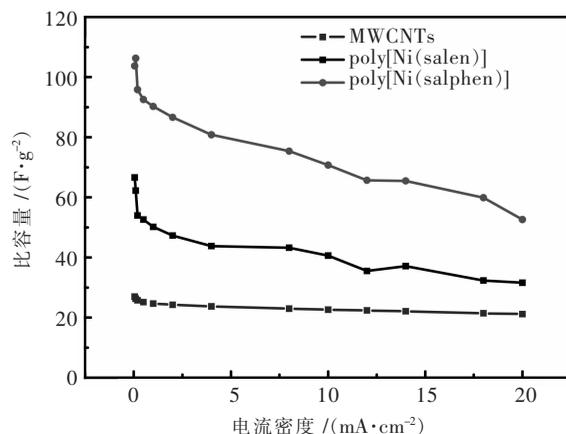


图8 不同电流密度下的电极材料比容量

Fig. 8 Specific capacitances of electrode materials at different current densities

单体 Ni(salphen))用亚胺苯基基团代替了单体 Ni(salen)亚胺乙基基团使得电荷扩散系数变大、导电性增强,这不仅使得聚合物空隙内材料的利用率更高,最终增加了电荷的存储.同时,胺苯环取代基与亚胺键之间还形成了更稳定的共轭.因此,综合上述情况可以得出 poly[Ni(salphen)]的电荷存储能力较 poly[Ni(salen)]强.

3 结 论

用化学合成法制备了具有不同亚胺基团的 Ni(salen)和 Ni(salphen)单体,通过电化学方法在碳纳米管电极上沉积得到 Schiff 碱基过渡金属聚合物 poly[Ni(salen)]和 poly[Ni(salphen)].观察了相同的条件下制备的 poly[Ni(salen)]和 poly[Ni(salphen)]电极微观形貌并进行了电化学性能的测试.经测试结果分析可知,包覆在碳纳米管上的 poly[Ni(salphen)]由于亚胺苯环基团与亚胺键之间发生的共轭比 poly[Ni(salen)]的乙基基团与亚胺键间的共轭更稳定,所以 poly[Ni(salphen)]具有更好电荷扩散系数,并且相同质量下能够存储更多的电荷量.

参考文献:

- [1] 仇敏, 刘国生, 姚小泉, 等. 手性铜(II)—席夫碱配合物催化苯乙烯不对称环丙烷化反应[J]. 催化学报, 2001, 22(1):77-80.
- [2] 廖见培, 刘国东, 黄杉生. 水溶性金属席夫碱与 DNA 相互作用的荧光光谱[J]. 分析测试学报, 2001, 20(3):5-8.
- [3] 何九龄. 高等有机化学[M].北京:北学工业出版社,1987.
- [4] ADAMS J P. Imines, enamines and oximes[J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 2000 (2): 125-139.
- [5] MEYER C D, JOINER C S, STODDART J F. Template-directed synthesis employing reversible imine bond formation[J]. Chemical Society Reviews, 2007, 36(11): 1705-1723.
- [6] 王积涛,胡青眉,张宝申,等.有机化学[M].天津:南开大学出版社, 1993.
- [7] ASHASSI-SORKHABI H, SHAABANI B, SEIFZADEH D. Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid[J]. Applied Surface Science, 2005, 239(2): 154-164.
- [8] NOOR E A. Evaluation of inhibitive action of some quaternary N-heterocyclic compounds on the corrosion of Al-Cu alloy in hydrochloric acid[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(2): 533-541.
- [9] GUPTA V, MIURA N. High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline[J]. Materials Letters, 2006, 60: 1466-1469.
- [10] FAN L Z, MAIER J. High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(6): 937-940.
- [11] HUANG K, ZHANG Y, LONG Y, et al. Preparation of highly conductive, self-assembled gold/polyaniline nanocables and polyaniline nanotubes[J]. Chemistry, 2006, 12(20): 5314-5319.
- [12] JIA L Y, WANG L Y, LAI X H, et al. A durability study of carbon nanotube fiber based stretchable electronic devices under cyclic deformation[J]. Carbon, 2015, 94: 352-361.
- [13] HSU H C, WANG C H, CHANG Y C, et al. Graphene oxides and carbon nanotubes embedded in polyacrylonitrile-based carbon nanofibers used as electrodes for supercapacitor[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2015, 85: 62-68.
- [14] HAO J N, LIAO Y Q, ZHONG Y Y, et al. Three-dimensional graphene layers prepared by a gas-foaming method for supercapacitor applications[J]. Carbon, 2015, 94: 879-887.
- [15] WU X, YANG D, WANG C, et al. Functionalized three-dimensional graphene networks for high performance supercapacitors [J]. Carbon, 2015, 92: 26-30.
- [16] LIU J, YU H Q. Thermoelectric enhancement in polyaniline composites with polypyrrole-functionalized multiwall carbon nanotubes[J]. Journal of Electronic Materials, 2014, 43(4): 1181-1187.
- [17] TRAN C, SINGHAL R, LAWRENCE D, et al. Polyaniline-coated freestanding porous carbon nanofibers as efficient hybrid electrodes for supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2015, 293: 373-379.
- [18] CHEN G Z. Polymer-carbon nanotube composites: US, doi: US20100092775 A1[P]. 2014.
- [19] CARTER M T, BARD A J. Voltammetric studies of the interaction of tris (1, 10-phenanthroline) cobalt (III) with DNA[J]. Journal of the American Chemical Society, 1987, 109 (24): 7528-7530.
- [20] TIMONOV A, LOGVINOV S, SHKOLNIK N, et al. Polymer-modified electrode for energy storage devices and electrochemical supercapacitor based on said polymer-modified electrode: US, US6795293[P]. 2004.
- [21] YAN G, LI J, ZHANG Y, et al. Electrochemical polymerization and energy storage for poly [Ni (salen)] as supercapacitor electrode material [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(19): 9911-9917.