

功能材料

供电子基取代联苯胺类共轭聚合物的合成及性能

斯丽姆罕·热合麦提^{1,2}, 项学强^{1,2}, 阿孜古丽·木尔赛力木^{1,2*}

(1. 新疆师范大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830054; 2. 新疆储能与光电催化材料重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054)

摘要: 以 3 种供电子基团的联苯胺和苯甲醛为原料, 合成了 *N,N'*-二苯亚甲基-3,3'-二甲基联苯二胺 (I)、*N,N'*-二苯亚甲基-3,3'-二羟基联苯二胺 (II) 和 *N,N'*-二苯亚甲基-3,3'-二甲氧基联苯二胺 (III), 通过自由基聚合合成了 3 种给体-受体型导电共轭聚合物 (PI、PII 和 PIII)。采用 NMR、FTIR、XRD 对单体及共聚物进行了结构表征, 通过 UV-Vis、UV-Vis-DRS、循环伏安、计时电位、交流阻抗、循环性能测试对共轭聚合物进行了光电性能及电化学性能测试。结果表明, PIII 分子链共轭程度较高、结晶性较佳, 光学带隙为 2.09 eV, 具有较高的最高占据分子轨道及较低的最低未占分子轨道, 分别为 -5.15 和 -3.06 eV, 呈现更好的氧化还原性, 同时表现出较佳的电化学电容特性。在电流密度为 0.3 A/g 时, PIII 恒流充放电首次放电比容量达 1030 F/g, 经 700 次循环仍保持在 530 F/g。

关键词: 联苯胺基共轭聚合物; 供电子基团; 光电性质; 电化学性能; 功能材料

中图分类号: O631.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 10-2044-08

Synthesis and properties of electron donor substituted benzidine-based conjugated polymers

RAHMAT Salima^{1,2}, XIANG Xueqiang^{1,2}, MUSLIM Arzugul^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, Xinjiang, China; 2. Xinjiang Key Laboratory of Energy Storage and Photoelectrocatalytic Materials, Urumqi 830054, Xinjiang, China)

Abstract: *N,N'*-bisbenzylidene-3,3'-dimethylbenzidine (I), *N,N'*-bisbenzylidene-3,3'-dihydroxyl-benzidine (II) and *N,N'*-bisbenzylidene-3,3'-dimethoxyl-benzidine (III) were firstly synthesized from benzidines with three electron donor groups and benzaldehyde. Then, three types of conductive donor-acceptor conjugated polymers (PI, PII and PIII) were prepared via radical polymerization. The monomers and copolymers were characterized by NMR, FTIR and XRD, while the photoelectric and electrochemical properties of the copolymers were analyzed by UV-Vis, UV-Vis-DRS, cyclic voltammetry, timing potential, alternating current impedance and cyclic performance tests. The results showed that PIII exhibited higher conjugation degree, better crystallinity, an optical band gap of 2.09 eV, higher highest occupied molecular orbital of -5.15 eV and lower lowest unoccupied molecular orbital of -3.06 eV, indicating better oxidation-reduction property and electrochemical capacitance characteristics. Moreover, the first discharge specific capacitance of PIII reached 1030 F/g at current density of 0.3 A/g, and remained at 530 F/g after 700 cycles.

Key words: benzidine-based conjugated polymers; electron donating groups; photoelectric properties; electrochemical properties; functional materials

随着化石能源不断枯竭以及其带来的环境问题的日益严峻, 由清洁可再生能源替换化石能源和基

于新技术新材料的能源转换与储存研究成为相关领域的热点问题^[1-2]。电化学储能器件因在再生能源供

收稿日期: 2022-05-31; 定用日期: 2022-08-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220517

基金项目: 国家自然科学基金 (51763023); 新疆师范大学大学生创新训练项目 (X202110762017)

作者简介: 斯丽姆罕·热合麦提 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 646249477@qq.com。联系人: 阿孜古丽·木尔赛力木 (1979—), 女, 教授, E-mail: arzu_hma@sina.com.cn。

给中具有举足轻重的作用而受到广泛关注。然而, 能量密度与功率密度低、电压窗口小、价格高等缺陷限制了其大规模推广应用。众所周知, 提升电化学储能器件综合性能的关键在于其电极材料。制备具有高功率和能量密度、快速充电能力、体积小、质量轻、环境友好的电极材料是人们努力的方向^[3]。

包括 D-A 型共轭聚合物在内的有机材料因其质量轻、生产成本低、合成简单、易于加工和成型以及环保^[3-6]而在解决上述困境中呈现出独特优势。通常, 通过共轭主链、侧链和取代基的优化可提升电荷传输性质和导电能力^[7-9]。但在已有的研究中, 提升共轭聚合物电荷迁移率大多是通过复杂的结构设计来实现的, 这对更广泛的应用来说是不利的。含联苯胺单元的聚合物具有平面刚性的缺电子芳香结构^[10], 在其聚合物骨架中引入供电子基团可以使富电子和缺电子结构整合到聚合物骨架中, 提供影响前线轨道能级和激子寿命的局部受主特性, 降低光学及电化学能隙^[7,11]。因此, 作为储能器件电极材料时, 既适合进行 *p*-型掺杂, 又适合进行 *n*-型掺杂, 可以有效地改善电位窗口和能量密度^[12]。然而, 含联苯胺单元的共轭聚合物研究的重点大多放在相应产物的合成上, 针对产物光电转换或电化学性能的相关工作尚不充分, 缺乏考察其应用价值的依据。

基于此, 通过简单结构设计, 拟合成带有 3 种供电子基团的联苯胺与具有吸电子特性的苯甲醛 D-A 型共轭聚合物。对产物进行了光电性能测试并将其应用于超级电容器, 以期为高迁移率导电聚合物的简便、有效且低成本合成以及导电聚合物基高性能电极活性材料的设计应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯甲醛, AR, 天津市致远化学试剂有限公司; 3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二羟基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺, AR, 上海麦克林生化科技有限公司; 无水甲醇, AR, 天津市北联化学品开发有限公司; 过硫酸铵 (APS), AR, 天津市光复科技发展有限公司; 对甲苯磺酸, AR, 上海山浦化工有限公司; 蒸馏水, 自制。

VARIAN-XTIPC 400 MHz 核磁共振波谱仪, 美国 Varian 公司; TNSOR-27 傅里叶变换红外光谱仪, 瑞士 Bruker 公司; U-3310 紫外-可见分光光度计、U-3900 紫外分光光度计, 日本日立公司; CHI-660E 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 单体的合成

联苯胺基共轭聚合物单体的合成路线如图 1 所示。

将 0.318 g (3 mmol) 苯甲醛溶于 5 mL 无水甲醇中, 室温下搅拌 10 min, 加入三滴冰乙酸作催化

剂, 得苯甲醛无水甲醇溶液; 将 0.212 g (1 mmol) 3,3'-二甲基联苯胺溶于 3 mL 无水甲醇中, 将其缓慢滴加到上述苯甲醛无水甲醇溶液中, 滴加完毕后加热到 30 °C, 继续搅拌 1 h 后自然冷却到室温, 过滤并用无水甲醇重结晶, 得到产物 *N,N'*-二苯亚甲基-3,3'-二甲基联苯二胺 (I), 产率为 83%。¹HNMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 8.55 (s, 2H), 7.96 (dd, *J* = 2.09、5.82 Hz, 4H), 7.57 (s, 2H), 7.52 (dd, *J* = 2.17、5.51 Hz, 8H), 7.14 (d, *J* = 8.15 Hz, 2H), 2.36 (s, 6H)。¹³CNMR (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 149.43, 137.18, 136.28, 132.21, 131.46, 128.89, 128.85, 128.68, 128.17, 124.81, 118.36, 17.80。

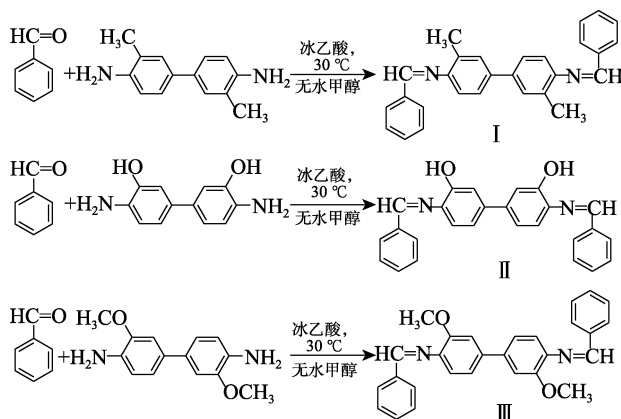


图 1 单体的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of monomers

分别用 0.216 g (1 mmol) 3,3'-二羟基联苯胺和 0.244 g (1 mmol) 3,3'-二甲氧基联苯胺按合成单体 I 相同的步骤配制苯甲醛无水甲醇溶液, 反应 1 h, 并采用相同的后续合成步骤, 得到产物 *N,N'*-二苯亚甲基-3,3'-二羟基联苯二胺 (II) 和 *N,N'*-二苯亚甲基-3,3'-二甲氧基联苯二胺 (III)。

单体 II, 产率 76%。¹HNMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 9.13 (s, 2H), 8.74 (s, 2H), 8.09~7.93 (m, 4H), 7.58~7.43 (m, 6H), 7.28 (d, *J* = 8.16 Hz, 2H), 7.17~7.07 (m, 4H)。¹³CNMR (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 152.01, 139.30, 137.50, 136.82, 129.32, 129.18, 129.10, 129.06, 120.08, 118.06, 114.09。

单体 III, 产率 85%。¹HNMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 8.56 (s, 2H), 7.92 (dd, *J* = 9.41、6.41 Hz, 4H), 7.51 (dd, *J* = 11.32、6.72 Hz, 6H), 7.32 (dd, *J* = 12.56、3.04 Hz, 4H), 7.12 (d, *J* = 7.91 Hz, 2H), 3.89 (t, *J* = 15.05 Hz, 6H)。¹³CNMR (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 161.54, 152.84, 138.58, 136.34, 128.80, 131.36, 120.95, 119.00, 110.10, 56.18。

1.3 联苯胺基共轭聚合物的合成

共轭聚合物的合成采用自由基聚合。向 100 mL 三口圆底烧瓶中各加入 1 mmol 单体 I、II、III 及 50 mL 蒸馏水, 搅拌溶解后加入 1 mmol 对甲苯磺酸, 密闭搅拌 0.5 h; 再将 1 mmol APS 溶解在 10 mL 蒸馏水中, 并用恒压漏斗慢慢滴加至圆底烧瓶中 (2~3

滴/s), 室温反应 2 h; 最后过滤, 所得固体依次用无水甲醇、无水乙醇、蒸馏水洗涤, 洗至滤液无色, 在 40 °C 下真空干燥 48 h, 制得聚[N,N'-二(苯亚甲基)-3,3'-二甲基联苯二胺] (P I)、聚[N,N'-二(苯亚甲基)-3,3'-二羟基联苯二胺] (P II) 和聚[N,N'-二(苯亚甲基)-3,3'-二甲氧基联苯二胺] (P III), 合成路线如图 2 所示。

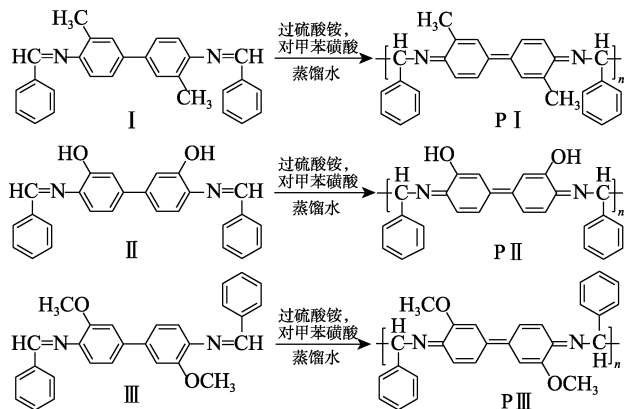


图 2 不同取代基联苯胺基共轭聚合物的合成路线
Fig. 2 Synthesis routes of different substituted benzidine-based conjugated polymers

1.4 结构表征与性能测试

1.4.1 表征测试

¹HNMR 和 ¹³CNMR 测试: 以 DMSO-d₆ 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标, 室温测量。FTIR 测试: 样品用 KBr 压片, 扫描波数为 4000~500 cm⁻¹, 分辨率为 0.4~1 cm⁻¹, 扫描累加次数为 4 次。UV-Vis 测试: 扫描波长范围 200~800 nm, 分辨率为 1.5 nm。紫外-可见分光漫反射光谱 (UV-Vis-DRS) 测试: 扫描波长范围 200~800 nm, 采样间隔 1.0 nm, 扫描速度 600 nm/min, 光谱宽带 1 nm, 分辨率 0.1%。

1.4.2 电极制备与光电性质及电化学性能测试

常温 (25 °C) 下, 将样品、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 按质量比为 7 : 1 : 1 的比例混合, 研磨成浆状, 浆液均匀涂抹在石墨电极上, 室温下干燥 24 h 制得工作电极。采用三电极体系 (工作电极为涂覆聚合物的石墨电极, 对电极为铂片电极, 参比电极为饱和甘汞电极)。

光电性质和电化学性能测试中分别以 0.1 mol/L 四丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液和 0.3 mol/L 的高氯酸 (HClO₄) 溶液为电解液, 电压范围分别设定为 -1.5~1.5 和 -0.2~1.2 V。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

图 3a 为 I 与 P I 的 FTIR 谱图。由图 3a 可知, I 在 3440 cm⁻¹ 处的吸收峰可能是样品中的水分未处净所致; 2847 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于不饱和碳上

的 C—H 键的伸缩振动; 1625 cm⁻¹ 处的吸收峰为胺基的剪切振动吸收峰, 该峰也可归因于 C=N 键的伸缩振动; 1479 cm⁻¹ 处出现了苯环中的 C=C 键的伸缩振动吸收峰。P I 在 1563 cm⁻¹ 处的吸收峰则对应于 C=C 键的伸缩振动; 此外, P I 相对于 I 在 2847 和 1625 cm⁻¹ 处吸收峰的波数和透过率分别变宽和减弱, 1188 cm⁻¹ 处出现了 C—N 键的伸缩振动吸收峰, 表明 P I 已被成功合成。上述各峰归属与文献值基本一致^[13-16]。由图 3b 和 c 可知, II 与 P II 中 C—H 键的伸缩振动峰, C=N 键的伸缩振动峰, C=C 键的伸缩振动峰, 吸收峰波数与图 3a 基本相近。对 P II (图 3b) 来说, 1485 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 C=C 键的伸缩振动, 1631 cm⁻¹ 处的 C=N 键的伸缩振动吸收峰透过率相对于 II 明显减弱。与 III 相比, P III (图 3c) 在 1511 cm⁻¹ 处的吸收峰变尖变强, 1625 cm⁻¹ 处的吸收峰发生略微红移, 1235 cm⁻¹ 处出现了 C—O 键的伸缩振动吸收峰。上述表征表明, 成功制得了 P II 和 P III。

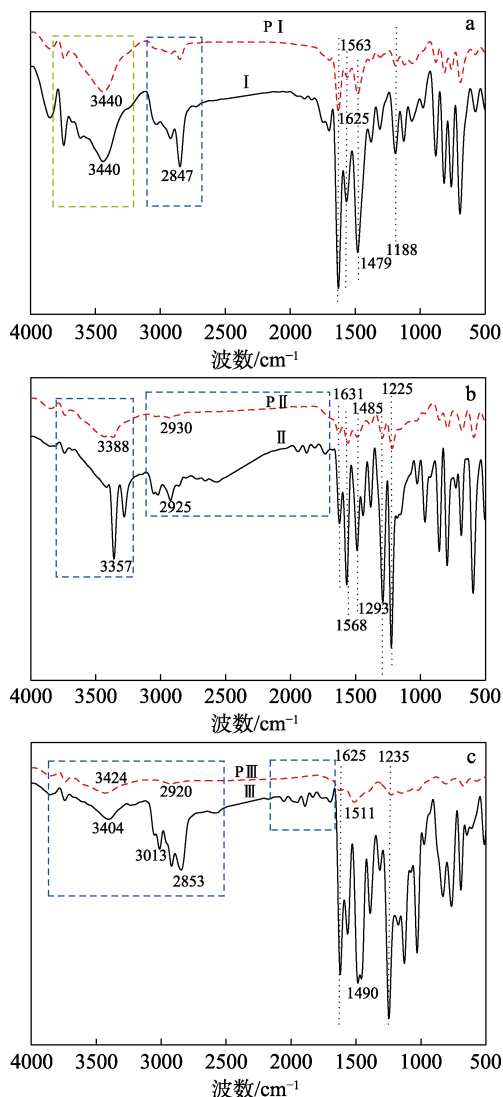


图 3 单体与共轭聚合物的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of monomers and conjugated polymers

图 4 为 P I、P II、P III 的 SEM 图及 XRD 谱图。由图 4a~c 可知, 3 个共轭聚合物均为片层结构。此种形貌特征有助于电子电导率的提升。图中略微松散的堆积方式也将有助于获得相对较大的孔隙率, 若作为储能器件用活性物质, 其离子电导率将比较理想。由图 4d 可知, P I 在 $2\theta=6.0^\circ$ 、 15.0° 、 18.0° 、 23.0° 处出现尖的衍射峰。P II 在 $2\theta=6.0^\circ$ 、 12.5° 、 18.0° 、 23.0° 、 28.0° 处出现尖的衍射峰。P III 在 $2\theta=12.5^\circ$ 、 17.0° 、 18.0° 、 19.8° 、 23.0° 、 28.0° 、 35.0° 、 41.0° 处出现尖的衍射峰。可见, P I、P II、P III 均具有很强的结晶性。 2θ 为 12.5° 、 17.0° 、 19.8° 和 23.0° 处的强衍射峰与课题组前期采用界面聚合法制得的聚联苯胺的衍射峰一致^[15], 表明共轭聚合物结构中的结晶链段由聚联苯胺链段贡献。然而, P I 和 P II 也出现了较宽和一些弱的衍射峰, 表明二者也存在无定形结构, 对比发现, P III 结晶性最佳, 其分子链排列规整性更好, 较好的结晶性有助于获得较高的电导率^[17], 对共轭聚合物光学及电化学性能将起到优化作用。

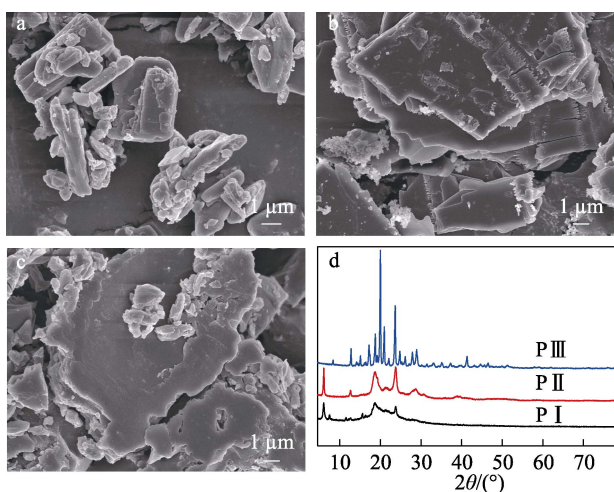


图 4 P I (a)、P II (b)、P III (c) 的 SEM 图及其 XRD 谱图 (d)

Fig. 4 SEM images of P I (a), P II (b) and P III (c), as well as XRD patterns of P I, P II and P III (d)

图 5 为单体与共轭聚合物的 UV-Vis 吸收光谱。由图 5a 可以发现, I 和 P I 均在 280 nm 左右存在共轭骨架中苯环上的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁^[13,18], 此吸收峰与苯甲醛的特征吸收峰, 即醛类 $n-\pi^*$ 电子的跃迁也有关^[19]。此外, P I 在 383 nm 处出现最大吸收峰, 相对于 I 的最大吸收峰 (361 nm) 发生了红移, 这主要是由 P I 的共轭程度增加所致。通常, π 电子共轭程度越大, 其电子非定域性越大, $\pi-\pi^*$ 电子跃迁能降低, 吸收波长向长波移动^[20]。如图 5b 所示, II、P II 的最大吸收波长分别出现在 370、388 nm 处, 单

体聚合后, 其最大吸收波长也发生了红移。由图 5c 可见, P III 在 364 nm 处为不明显的肩峰, 对应于苯胺低聚体中的苯环上 $n-\pi^*$ 电子跃迁吸收峰^[21], 其在 418 nm 处也出现了肩峰, 对应最大吸收波长的变大, 表明分子链长度增加。该吸收带可归因于酞醌单元中的 $n-\pi^*$ 跃迁^[22], P III 中苯环上 $n-\pi^*$ 电子跃迁吸收峰的吸收强度相对于 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁峰发生了显著增大, 可以认为分子链共轭程度增大。与 P I 和 P II 相比, 由于 P III 的分子链共轭程度最强, 且共轭链长度最长, 所以, 吸收波长红移。单体 I、II、III 最大吸收波长分别出现在 361、370、373 nm 处, 分别与甲基、羟基及甲氧基的供电性一致。

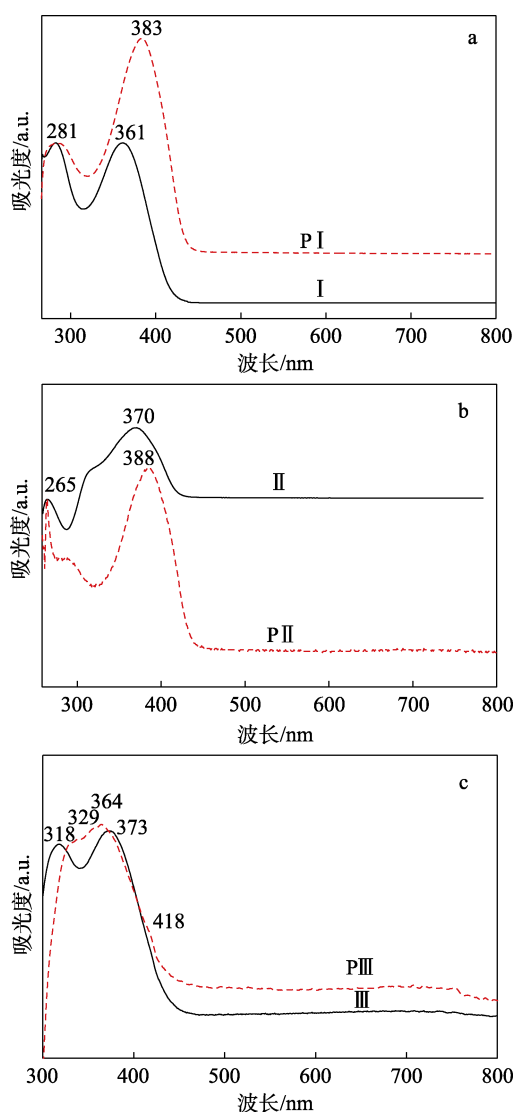


图 5 单体与共轭聚合物的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of monomers and conjugated polymers

2.2 联苯胺类共轭聚合物的光电性能

图 6 为 3 种共轭聚合物光电性能测试结果。通常, $h\nu$ (eV) 和 $[F(R_\infty)h\nu]^2$ [(eV/cm)²] (其中, h 为

普朗克常数, 6.626×10^{-34} J·s; F 为法拉第常数, 96485 C/mol; R_{∞} 为相对漫反射率, 量纲为 1) 通过 Kubelka-Munk 理论转换, 根据紫外-可见漫反射数据算得, 再结合 Tauc 法则由图中高能光子端线性关系的外延可得到带隙数值^[23-24]。由图 6a、c、e 可知, P I、P II、P III 的光学带隙 (E_g , 其值对应于间接半导体禁带宽度值) 分别为 2.67、2.40 和 2.09 eV。这与 UV-Vis 吸收光谱测试中, P III 共轭链程度最佳的结果相吻合。

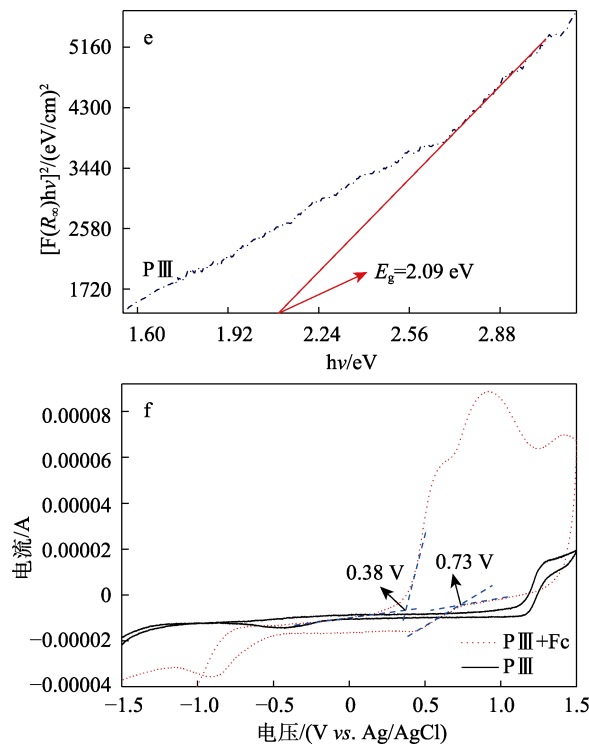
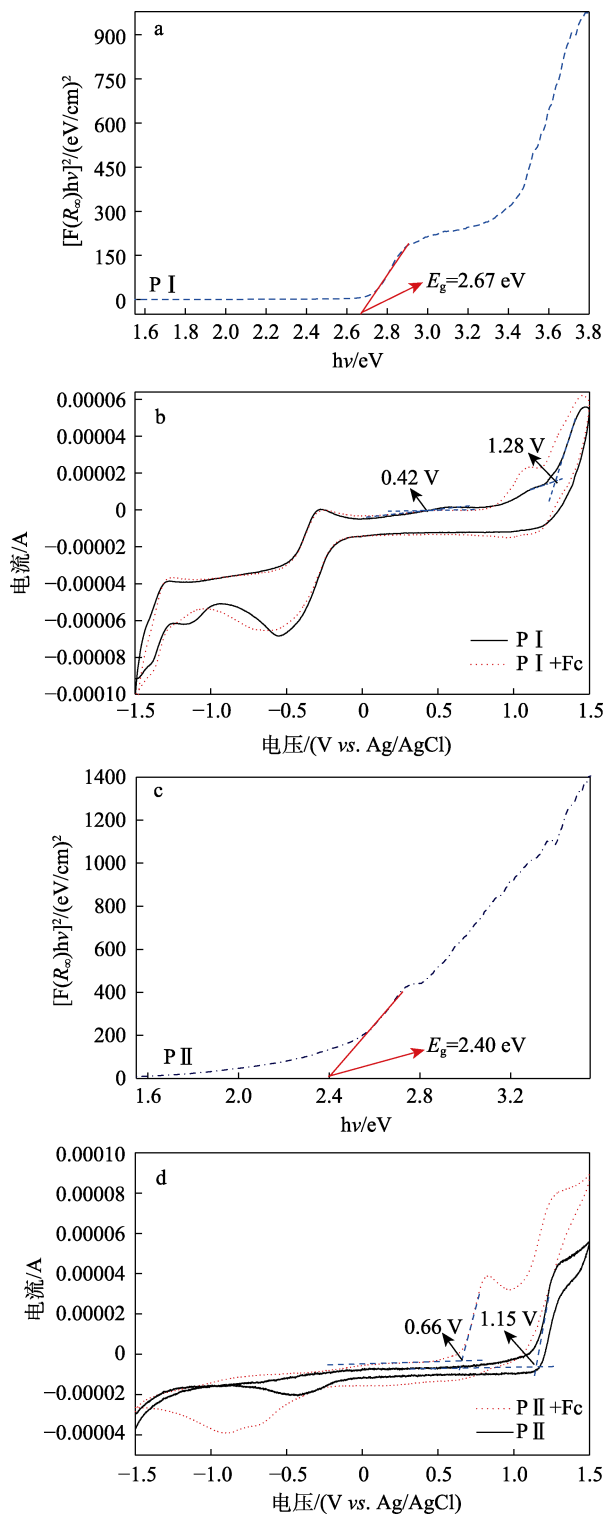


图 6 由 UV-Vis 漫反射算得的 $[F(R_{\infty})hv]^2-hv$ 关系曲线 (a、c、e); 以四丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液为电解液测得的共轭聚合物及共轭聚合物与内标二茂铁的循环伏安曲线 (b、d、f)

Fig. 6 $[F(R_{\infty})hv]^2-hv$ relation curves calculated by UV-Vis diffuse reflection (a, c, e); Cyclic voltammetry curves of conjugated polymers and conjugated polymer with internal standard ferrocene measured with tetrabutylhexafluorophosphate amine acetonitrile solution as electrolyte (b, d, f)

P III 在 418 nm 出现弱吸收带, 据文献^[25]报道, 其吸收波长相对其他样品变得更大, 也可能与供体-受体分子内电荷转移有关。这也是 P III 与其他两个样品相比具有更小的带隙的原因所在。图 6b、d、f 为以四丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液为电解液测得的 P I、P II、P III 及其与内标二茂铁 (Fc) 的循环伏安曲线。由图 6b、d、f 可知, P I、P II、P III 在 $-1.5 \sim 1.5$ V 之间存在氧化还原峰, 表明其具有一定的电化学活性。鉴于内标 Fc 真空状态下的电位为 4.8 V^[26], 在 P I、P II、P III 相同的测试条件下, Fc 的启动电位 ($E_{\text{onset}}^{\text{Fc}/\text{Fc}^+}$) 分别为 0.42 、 0.66 、 0.38 V。由式 (1) 计算各样品的最高占据分子轨道 (HOMO) 能级 (E_{HOMO}) (eV)^[23,26-27], 即 P I、P II、P III 的 E_{HOMO} 分别为 -5.66 、 -5.29 、 -5.15 eV。再将各样品的 E_g 代入式 (2), 计算 P I、P II、P III 的最低未占分子轨道 (LUMO) 能级 (E_{LUMO}) (eV)^[24], 其对应 E_{LUMO} 分别为 -2.99 、 -2.89 、 -3.06 eV。根据分子轨道理论, 较低的 E_{LUMO} 意味着较大的电子亲和性和更好的氧化性, 更高的 E_{HOMO} 意味着更小的电离势

和更好的还原性^[3]。相比之下, P III 具有较佳的电化
学氧化还原活性。

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{onset}}^{\text{Ox}} + 4.8 - E_{\text{onset}}^{\text{Fc/Fc}^+}) \quad (1)$$

$$E_{\text{LUMO}} = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{g}}) \quad (2)$$

式中: $E_{\text{onset}}^{\text{Ox}}$ 为氧化峰的启动电位, V。

2.3 联苯胺类共轲聚合物的电化性能

图 7a~c 为联苯胺类共轲聚合物的循环伏安曲线。在不同的扫描速度下, P I、P II、P III 均有明显的氧化还原峰, 说明共轲聚合物具有一定电化性能。图 7d 为联苯胺类共轲聚合物的交流阻抗图。图中低频区域的倾斜直线代表离子在电极孔内扩散特性^[21]。其中, P I 和 P III 接近 45°, 表明其电极材料内的离子扩散性优于 P II。在高频区, 圆弧直径表示电极内电荷转移电阻 (R_{ct})^[28-29]。显然, P III 的 R_{ct} 最小, 表明以 P III 为活性物质的电极与电解液间的电荷转移阻抗较小, 相应此共轲聚合物电导率较高, 与 XRD 测试结果一致。P III 表现出优于其他样品的电化性能, 与其具有较佳的光电性能相吻合。

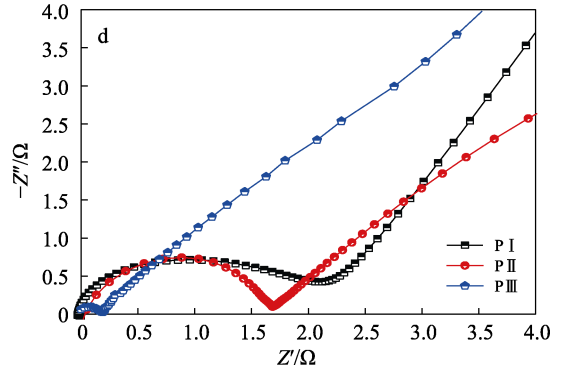
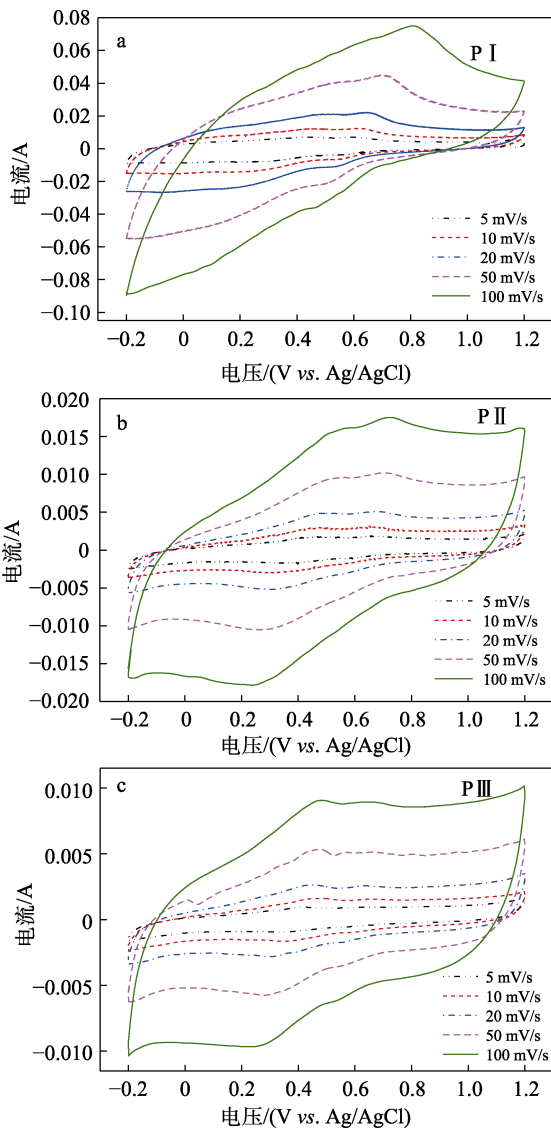
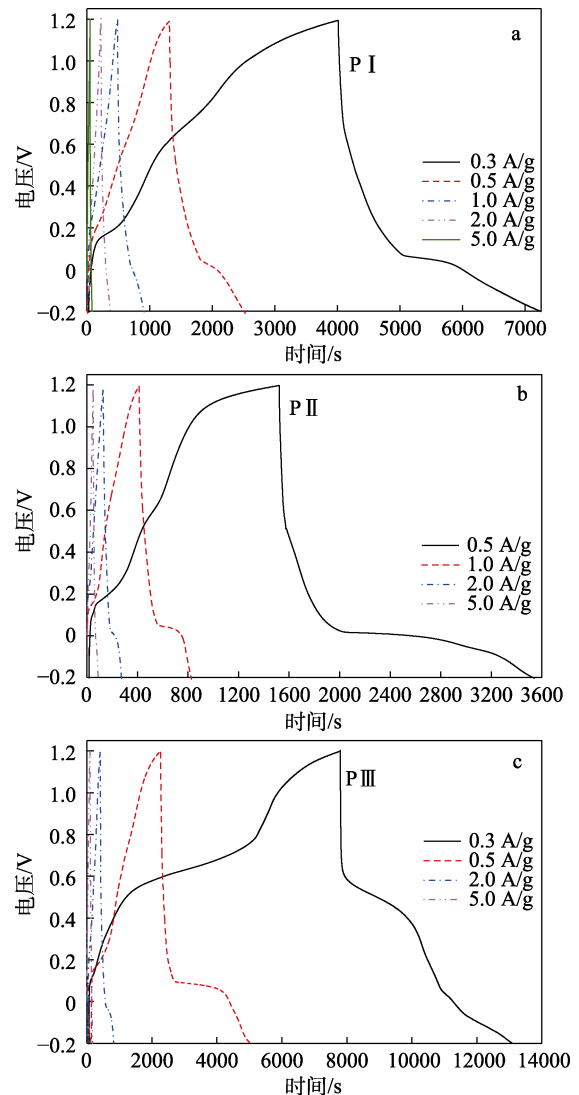


图 7 联苯胺类共轲聚合物的循环伏安曲线 (a~c) 和交流阻抗图 (d)

Fig. 7 Cyclic voltammetry curves (a~c) and AC impedance (d) of benzidine-based conjugated polymers

图 8a~c 为联苯胺类共轲聚合物的计时电位曲线。由图 8a~c 可知, 不同电流密度下的计时电位曲线均为类似三角形形状且呈非线性变化, 证明 P I、P II、P III 具有赝电容特性^[30]。根据公式 $C = I\Delta t / (\Delta E m)$ [I 为放电电流 (A); ΔE 为电压变化 (V); Δt 为放电时间 (s); m 为活性物质的质量 (g)] 可计算样品的放电比容量 (C , F/g), 结果列于表 1。



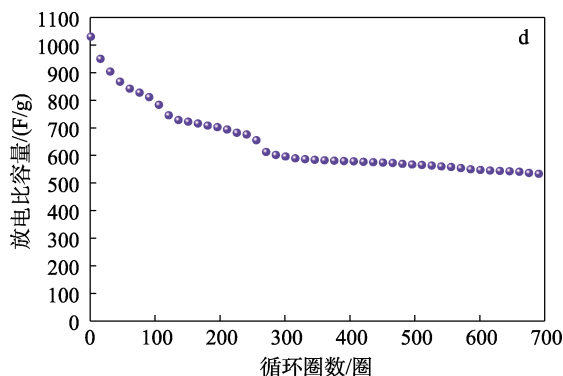


图 8 联苯胺类共轭聚合物的计时电位曲线 (a~c) 和 P III 的循环寿命图 (d)

Fig. 8 Chronopotential curves of benzidine-based conjugated polymers (a~c) and cycle life diagram of P III (d)

表 1 联苯胺类共轭聚合物在不同电流密度下的放电比容量

Table 1 Discharge specific capacitance of benzidine-based conjugated polymers at different current densities

样品	放电比容量/(F/g)			衰减率/%
	0.5 A/g	1.0 A/g	2.0 A/g	
P I	430	311	201	53.26
P II	718	300	237	66.99
P III	971	620	321	66.94

注: 衰减率/ $\%=(C_0-C_1)/C_0 \times 100$, 其中, C_0 为电流密度为 0.5 A/g 时的放电比容量, F/g; C_1 为电流密度为 2.0 A/g 时的放电比容量, F/g。

如表 1 所示, P III 在电流密度 0.5 A/g 时, 放电比容量可达 971 F/g, 在 3 个样品中最佳, 与交流阻抗测试结果相吻合。这可能因该材料共轭程度高于另外两个样品以及具有更窄的带隙等结构优势。该值与相关最新报道^[31]中相同电流密度下的聚联苯胺类石墨烯复合膜基本相当。在 0.5~2.0 A/g 的电流密度范围内, P I、P II、P III 均随着电流密度的增加而呈现较明显的容量衰减, 但 P III 最终的放电比容量仍保持在 321 F/g, 明显高于其他两个样品。鉴于 P III 表现出的较好的电容特性, 在 0.3 A/g 的电流密度下, 对其进行了循环寿命测定, 结果见图 8d。由图 8d 可知, 其首次放电比容量达到了 1030 F/g, 700 次恒流充放电后仅降至 530 F/g。导电聚合物基电极材料在长时间的充放电循环过程中, 会因频繁地溶胀收缩而出现结构坍塌, 从而使离子迁移通道被破坏^[32-33]。这是此类材料容量衰减的主要原因, 也是它们的主要短板。本文中 P III 经 700 次循环, 放电比容量仍能保留 51.46%, 表明其容量保持率较高。

3 结论

通过对联苯胺的邻位引入供电子基团 (甲基、羟基、甲氧基) 成功制得了 3 种不同的联苯胺类共

轭聚合物单体 I、II、III, 通过自由基聚合得到了 3 种不同联苯胺类共轭聚合物 P I、P II、P III。用 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、FTIR、XRD 对单体和共轭聚合物进行了结构表征, 测试结果显示, 单体和共轭聚合物已成功合成。采用 UV-Vis、UV-Vis 漫反射和循环伏安进行了联苯胺类共轭聚合物的光学性能测试, P III 的光学禁带宽度最小, 其 E_g 为 2.09 eV。采用循环伏安, 交流阻抗和计时电位对共轭聚合物进行了电化学性能测试, 结果表明, P III 电荷转质内阻小, 赝电容行为更佳。恒流充放电测试结果显示, 其在电流密度为 0.3 A/g 时的放电比容量可达 1030 F/g, 且经 700 次恒流充放电后仍能达到 530 F/g。不同供电子取代基的引入会使联苯胺类共轭聚合物的性能有所提升, 其中甲氧基共轭供电子效应优于甲基和羟基, 分子链共轭程度以及结晶性能均优于 P I 和 P II, 其表现出相对较佳的光电性能及电化学性能。

参考文献:

- [1] HWANG J Y, MYUNG S S, SUN Y K. Sodium-ion batteries: Present and future[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46: 3529.
- [2] YU L (于乐), HUANG X Q (黄小青), ZHANG Q B (张桥保), *et al.* Surface interface engineering for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2022, 38(6): 2109020.
- [3] YUAN Q, LI C X, GUO X, *et al.* Electrochemical performance and storage mechanism study of conjugate donor-acceptor organic polymers as anode materials of lithium-ion battery[J]. *Energy Reports*, 2020, 6: 2094-2105.
- [4] DENG Y H (邓阳华), HAI B (海斌), QIAO H (乔贺). Synthesis and photoelectric properties of conjugated polymers containing ullazine structural units[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2017, 6: 922-929.
- [5] MIKE J F, LUTKENHAUS J L. Recent advances in conjugated polymer energy storage[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2013, 51: 468-480.
- [6] MAYHUGH A L, YADAV P, LUSCUMBE C K. Circular discovery in small molecule and conjugated polymer synthetic methodology[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2022, 144(14): 6123-6135.
- [7] CHEN M J (陈明君), FU Y W (傅杨武), QI J S (祁俊生). Effects of receptor intensity and D/A ratio on geometrical structure and electronic properties of D-A conjugated polymers[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2016, 1(1): 31-39.
- [8] QUN G W, PENG S, FENG C M, *et al.* A rigid planar low band gap polymer PTDPP-DT-DTT for heterojunction solar cell: A study of density functional theory[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2018, 137(2): 1-14.
- [9] ZHANG X M, LIA J C, WANG X J, *et al.* Optical absorption coefficient red shift effect of iodine vacancy in MAPbI₃[J]. *Computational Material Science*, 2018, 154: 138-142.
- [10] WAN L Y (万里鹰), LI P J (李佩杰), YI F (易凡). Preparation and properties of self-healing UV responsive shape memory polyurethane[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2021, 37(7): 27-34.
- [11] HASHEMI D, MA X, KIM J, *et al.* Design principles for the energy level tuning in donor/acceptor conjugated polymers[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21: 789-799.

(下转第 2140 页)