

# 聚席夫碱/碳纳米管复合材料的 制备及储锂性能

Preparation and lithium storage properties of poly  
(Schiff base)/carbon nanotubes composites

胡秀英<sup>1</sup>, 毛冲冲<sup>2</sup>, 贺 畅<sup>1</sup>, 曹志翔<sup>1</sup>, 丁一鸣<sup>1</sup>, 鲍克燕<sup>1</sup>

(1 江苏理工学院 化学与环境工程学院, 江苏 常州 213001;

2 陆军装备部驻济南地区军代室, 济南 250021)

HU Xiu-ying<sup>1</sup>, MAO Chong-chong<sup>2</sup>, HE Chang<sup>1</sup>, CAO Zhi-xiang<sup>1</sup>,

DING Yi-ming<sup>1</sup>, BAO Ke-yan<sup>1</sup>

(1 School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu

University of Technology, Changzhou 213001, Jiangsu, China;

2 Jinan Military Representative Office of Army Equipment

Department, Jinan 250021, China)

**摘要:**为解决席夫碱单体在锂离子电池应用中因活性物质溶解而导致的容量降低问题,以对苯二甲醛和对苯二胺为原料,采用一步缩合法制备以 C=N 键连接的聚席夫碱(PI)。向 PI 中掺入碳纳米管(CNTs),进一步制备导电性能较强的聚席夫碱/碳纳米管(PI/CNT)复合材料。采用 FT-IR, SEM, XRD, TG, XPS 及电化学工作站对制备的聚席夫碱材料的成分、结构、微观形貌及电化学性能进行分析。结果表明:加入 5% CNTs(质量分数)的 PI/CNT-3 材料为三维框架结构,表现出优异的电化学性能。PI/CNT-3 材料首次放电比容量为  $209.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 200 次循环后,循环保持率为 60.5%;当充放电倍率分别为 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 0.1 C 时, PI/CNT-3 电极材料的比容量分别为 182.4, 150.8, 129.8, 101.3, 156.4  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 具有良好的循环稳定性和倍率性能。

**关键词:**聚席夫碱/碳复合材料;电极材料;锂离子电池;电化学性能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2021.000275

**中图分类号:** TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)12-0139-08

**Abstract:** In order to solve the problem of capacity reduction of Schiff base monomer in lithium-ion batteries due to the dissolution of active substances, the Schiff base polymer(PI) with C=N bond was prepared by one-step condensation method using p-benzaldehyde and p-phenylenediamine as raw materials. Poly(Schiff base)/carbon nanotubes(PI/CNTs) composites with high conductivity were prepared by doping carbon nanotubes(CNTs). The composition, structure, micro morphology and electrochemical properties of the prepared materials were analyzed by using FT-IR, SEM, XRD, TG, XPS and electrochemical workstation. The results indicate that the PI/CNT material with 5% CNTs (mass fraction) is a three-dimensional frame structure, and shows excellent electrochemical performance. The first specific capacity of PI/CNT-3 material is  $209.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . After 200 cycles, the cycle retention rate is 60.5%. When the rate of charge and discharge is 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C and 0.1 C, the specific capacity of PI/CNT-3 electrode materials is 182.4, 150.8, 129.8, 101.3  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  and 156.4  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  respectively, which has good cycle stability and rate performance.

**Key words:** poly(Schiff base)/carbon composite; electrode material; lithium-ion battery; electrochemical performance

席夫碱(Schiff base)也称亚胺或亚胺取代物,是一类含有 C=N 基团的有机化合物。近年来,席夫碱的碱性官能团  $\text{R}_1\text{HC}=\text{NR}_2$  作为锂离子电池(lithium-

ion batteries, LIBs)的有机负极材料显示出巨大的应用前景<sup>[1-2]</sup>。原则上,在放电过程中,  $\text{R}_1\text{HC}=\text{NR}_2$  可以接受来自锂金属的电子,形成自由基阴离子。而在可

逆充电过程中,席夫碱成为电子供体,并依次被氧化。然而,这些小分子亚胺在有机电解质中是可溶的,活性物质的溶解将导致电池容量的急剧减少<sup>[3]</sup>,因此,席夫碱在 LIBs 中的应用遇到了很大的挑战。聚合高分子材料的形成是解决这一问题的理想途径。聚席夫碱相比于席夫碱单体,具有分子量大、耐热性和本征导电性高等性质。同时,由于聚席夫碱的结构较为复杂,具有良好的络合性及较高的反应选择性等特点,因此,其在储能方面也表现出较好的前景<sup>[4]</sup>。席夫碱聚合物通常包含一个共轭体系—C=N—官能团,由于—C=N—杂化轨道上的 N 原子具有孤对电子,所以具有独特的光、热、电等特性。席夫碱聚合物中—N=CH—Ar—CH=N—的 C=N 基团是共轭的,可作为存储锂离子的活性中心<sup>[5-6]</sup>。平面性和共轭性是席夫碱聚合物电化学活性的关键性质。席夫碱聚合物具有难溶于大多数有机溶剂和导电性较好的特点,所以被用作电池的电极材料。席夫碱聚合物作为 LIBs 的有机电极材料正得到越来越多的关注<sup>[7]</sup>。Ye 等<sup>[8]</sup>将 1,4-二氨基蒽醌(14DAAQ)和对苯二醛(PPD)进行固相研磨,形成均相后再高温加热,合成了一种高共轭聚合物席夫碱,其在  $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的可逆比容量为  $175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外,经过 100 次循环后,可保持 90% 容量保留率,循环稳定性较好。碳纳米管(CNTs)<sup>[9-10]</sup>具有优良的力学性能、储锂性能、大的比表面积和高的电导率<sup>[11]</sup>,被广泛应用于锂离子电池电极材料的研究中。碳纳米管掺入聚合物负极材料,可以增加  $\text{Li}^+$  的扩散通道,在提高电池容量和循环性能的同时<sup>[12]</sup>,又保留了聚合物材料原有的特性。

本工作采用活性分子单元作为形成聚合物链的连接体,以对苯二胺和对苯二甲醛为原料,采用一步缩合法制备出一种高共轭席夫碱聚合物。为进一步提高聚席夫碱的导电性能和稳定性,将二者结合,构建以碳纳米管(CNTs)为聚合物骨架的聚席夫碱复合材料,同时探讨材料的电化学性能。

## 1 实验

### 1.1 聚席夫碱材料的制备

原料为对苯二甲醛、对苯二胺和甲苯,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司,纯度 $\geq 99\%$ ;碳纳米管购自中科时代纳米有限公司,纯度 $> 98\%$ 。

将 3 mmol 对苯二甲醛和 3 mmol 对苯二胺溶于除水后的甲苯溶液中,再分别加入 0%, 1%, 2% 和 5% (质量分数,下同)的碳纳米管,在  $110^\circ\text{C}$  氮气条件下分水回流 2~3 h。将产物用乙醇清洗数次,放入  $80^\circ\text{C}$  的干燥箱中干燥 12 h。得到的产物分别命名为 PI, PI/CNT-1, PI/CNT-2 和 PI/CNT-3。

聚席夫碱的合成路线如图 1 所示。可知,在合成过程中,由于对苯二胺上氨基的亲核性与对苯二甲醛羰基上的碳发生亲和加成反应,在  $110^\circ\text{C}$  的甲苯溶液中,通过微沸的甲苯将脱出的水分带出体系,平衡右移,使缩合反应不断进行,稳定了一 C=N—结构,所以,生成的聚席夫碱会非常稳定地存在。图 2 为 PI 材料的正面和侧面模型图。由图 2(a)可知,聚席夫碱结构由碳氮双键(C=N)将单体连接起来,形成一个长链。从侧面(图 2(b))看,整个长链在一个平面内,处

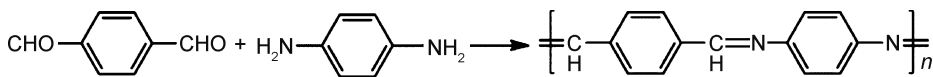


图 1 聚席夫碱的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of poly(Schiff base)

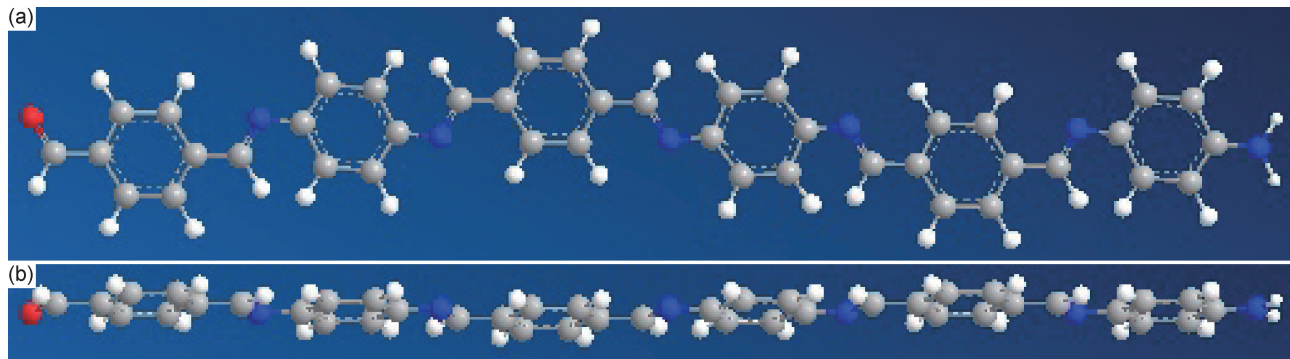


图 2 PI 材料的正面(a)和侧面(b)模型图

Fig. 2 Model diagrams of PI material front(a) and side(b)

于共轭状态<sup>[13]</sup>。

## 1.2 表征

采用 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪对材料结构进行分析;采用 JSM-6701F 型扫描电子显微镜观察复合材料的表面形貌;采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪表征材料的物相和晶体结构;采用 Evolution Q50 型热重分析仪对材料进行热重分析;采用 ESCALAB250Xi 型 X 射线管电子能谱分析仪分析材料表面元素成分。

## 1.3 电化学测试

聚席夫碱类电池材料由活性材料 (PI 或 PI/CNT, 60%), Super P (30%)、黏结剂 PVDF (10%) 组成,用研磨法将其混合均匀,并加入适量的 N-甲基吡咯烷酮作为溶剂,研磨 0.5 h 后得到均匀黏稠的浆液,用拉膜器将浆液均匀涂抹于铜箔集流体上。将附有聚合物材料的极片置于 110 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h。干燥结束后,用卡片机裁成均匀的圆形极片,每个工作电极的面积为 1.13 cm<sup>2</sup>。每个极片的活性物质负载量约为 2.0 mg,材料比容量的计算基于极片中活性物质的质量,即 PI 或 PI/CNT 的质量。在充满氩气的手套箱中组装 CR2016 型币型电池,取出静止 5 h 以上。采用 5V10 mA8C-K 型蓝电测试仪对电池进行充放电测试,电压范围为 0.5~1.5 V;采用 CHI660E

型电化学工作站对电池进行循环伏安和交流阻抗测试,前者电位扫描范围为 0~2 V、扫描速度为 0.1 mV·s<sup>-1</sup>,后者初始电压为开路电压,交流阻抗振幅为 5 mV,测试频率范围为 200 kHz~10 mHz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征分析

图 3 为对苯二甲醛,对苯二胺,PI,PI/CNT-1,PI/CNT-2 和 PI/CNT-3 的红外光谱图。从图 3(a)中可以看到,对于原料对苯二甲醛,3360 cm<sup>-1</sup> 处的弱峰为样品少量吸水导致的—OH 振动,2863,2802 cm<sup>-1</sup> 和 2755 cm<sup>-1</sup> 处为苯环骨架 C—H 键的伸缩振动<sup>[14]</sup>,1692 cm<sup>-1</sup> 为碳氧双键 (C=O) 的伸缩振动,1496,1427 cm<sup>-1</sup> 处为苯环骨架伸缩振动峰。对于原料对苯二胺,3195 cm<sup>-1</sup> 以上 (3374,3301 cm<sup>-1</sup> 和 3196 cm<sup>-1</sup>) 表现出多个吸收峰,对应 N—H 的弯曲振动与苯环骨架振动发生了重叠,1628 cm<sup>-1</sup> 处为氮氢基团中的氮氢键 (N—H),1515 cm<sup>-1</sup> 处是苯环骨架的伸缩振动,1299 cm<sup>-1</sup> 处表现出的吸收峰是对苯二胺的 C—N 伸缩振动<sup>[15]</sup>,1261 cm<sup>-1</sup> 处为 Ar—NH<sub>2</sub> 中的 C—N 键,1196 cm<sup>-1</sup> 处为 N—H 键的伸缩振动,832 cm<sup>-1</sup> 处为芳香环上的 C—H 键<sup>[16]</sup>,715 cm<sup>-1</sup> 处为 N—H 键。

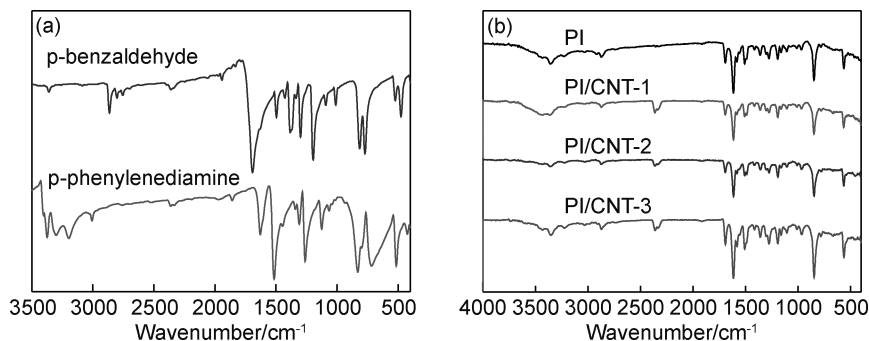


图 3 对苯二甲醛和对苯二胺(a)以及 PI,PI/CNT-1,PI/CNT-2 和 PI/CNT-3(b)的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of p-benzaldehyde and p-phenylenediamine(a) and PI,PI/CNT-1,PI/CNT-2 and PI/CNT-3(b)

图 3(b)为 PI,PI/CNT-1,PI/CNT-2 和 PI/CNT-3 的红外光谱图。四种材料在 3432 cm<sup>-1</sup> 处的峰是 O—H 或 N—H 键<sup>[17]</sup>,2832~2954 cm<sup>-1</sup> 范围内的峰为 C—H 键<sup>[18]</sup>,1692~1698 cm<sup>-1</sup> 处出现了席夫碱 (C=N) 化合物的特征吸收峰,对应 Ar—CH=N—Ar 的拉伸振动,证实了亚胺键的存在<sup>[19]</sup>。四种材料在 1614~1626 cm<sup>-1</sup> 处有一个强而尖锐的吸收峰,为碳氮双键 (C=N)<sup>[20]</sup>。亚胺基吸收的波数越低,表明  $\pi$  电子共轭越好。1692~1698 cm<sup>-1</sup> 处 C=N 双键的强度低于 1614~1626 cm<sup>-1</sup> 处的 C=N 键,较高的波数值

意味着亚胺基团中碳和氮原子之间的键较短<sup>[21]</sup>。1582 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归因于 C—N 键与苯环的骨架 (C=C) 振动特征峰的叠加<sup>[22]</sup>,1507 cm<sup>-1</sup> 处是由于芳香环骨架的伸缩振动<sup>[23]</sup>,1360,1303 cm<sup>-1</sup> 和 1277 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是由于与苯环连接的 C—N 键的拉伸振动而产生的,847 cm<sup>-1</sup> 代表着芳香环中的 Ar—H 的拉伸振动<sup>[24]</sup>。这些键的伸缩振动证实成功合成了聚席夫碱材料。

图 4 为 PI,PI/CNT-1,PI/CNT-2 和 PI/CNT-3 的场发射扫描电镜图。可以看出,PI 材料具有不规



则的片状结构。对比 PI,PI/CNT-1 和 PI/CNT-2 三种材料,加入 1% CNTs 和 2% CNTs 后的聚席夫碱材料在形貌上没有表现出太大的差异。图 4(d)是加入了 5% CNTs 制备的 PI/CNT-3 材料,可以清晰看出碳纳米管广泛分布在聚合物中,并与聚席夫碱

材料发生交织,这种具有 CNTs 框架的聚合物具有丰富的孔隙<sup>[25]</sup>,增加了材料与电解液的接触面积,而且借助 CNTs 交错的导电网络,使这种特殊的碳复合材料具有更好的导电性,从而发挥出更佳的电化学性能。

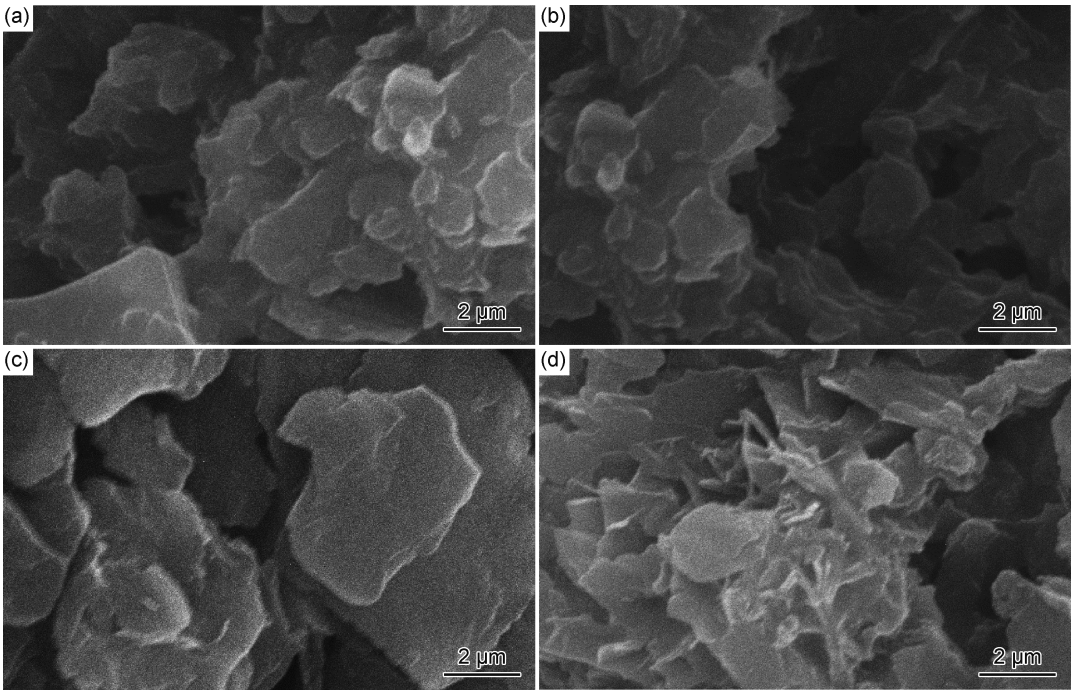


图 4 PI(a),PI/CNT-1(b),PI/CNT-2(c)和 PI/CNT-3(d)的 SEM 图  
Fig. 4 SEM images of PI(a),PI/CNT-1(b),PI/CNT-2(c) and PI/CNT-3(d)

图 5 为 PI,PI/CNT-1,PI/CNT-2 和 PI/CNT-3 的 XRD 谱图。可以看出,四种材料在 14.6°,20.3°,21°,23.6°和 29°处具有相同位置的尖锐衍射峰,是一种典型的晶态结构,符合大多数合成的聚席夫碱具有结晶性质的说法。这可能是由于芳香环之间的  $\pi-\pi$  相互作用导致的,所以聚席夫碱材料能够更加保持其平面性。这样的晶体结构为氧化还原活性中心和锂离子之间的反应提供了足够的电活性。但是,PI/CNT-3 在 25.6°处表现出其他三种材料都没有的晶体峰,这是 CNTs 典型的衍射信号。尽管 PI/CNT-1,PI/CNT-2 中均含有 CNTs,但是由于其含量较少,在 XRD 衍射谱图中并没有出现相应的衍射峰。

图 6 为 PI 和 PI/CNT-3 的热重分析(TG)曲线。可以看出,PI 和 PI/CNT-3 的失重温度分别为 267.54 °C 和 266.37 °C,二者从初始温度到失重温度的质量损失率分别为 10.09%和 3.71%,并没有明显差异,说明碳纳米管的添加对材料的热稳定性并没有显著影响,这可能与材料本身分子强大的刚性结构有关。然而,当温度上升至 900 °C 时,PI 从分解温度至 900 °C 的质量

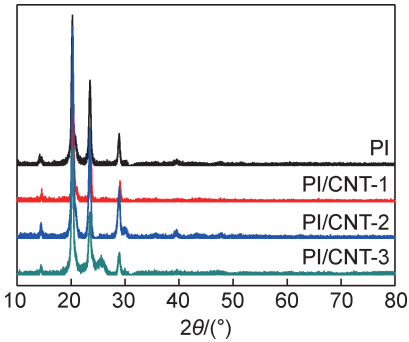


图 5 PI,PI/CNT-1,PI/CNT-2 和 PI/CNT-3 的 XRD 谱图  
Fig. 5 XRD patterns of PI,PI/CNT-1,PI/CNT-2 and PI/CNT-3

损失率为 86.50%,质量剩余率仅为 3.41%。而 PI/CNT-3 从分解温度至 900 °C 的质量损失率为 60.91%,质量剩余率为 35.38%,远高于 PI 材料的质量剩余率。说明尽管 CNTs 的加入对材料受热分解的起始温度影响不大,但 CNTs 加入形成的三维结构对材料稳定性的受热保持却具有突出的辅助作用,较大程度地降低了材料在热环境下的分解速率。

图 7 为 PI/CNT-3 的 XPS 光谱图。由图 7(a)



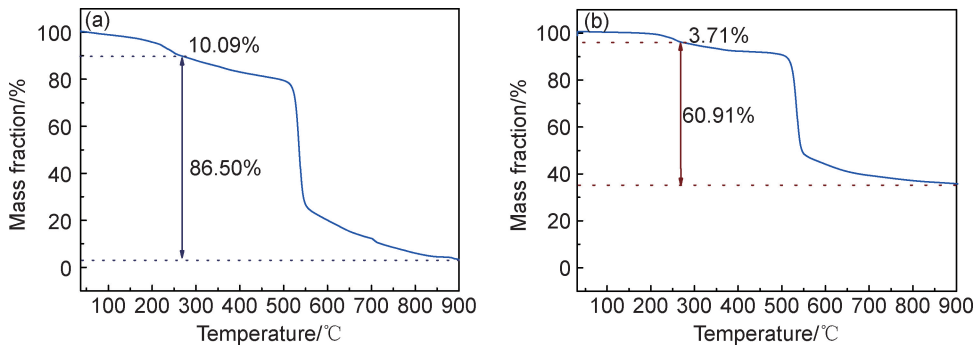


图 6 PI(a)和 PI/CNT-3(b)的热重曲线  
Fig. 6 TG curves of PI(a) and PI/CNT-3(b)

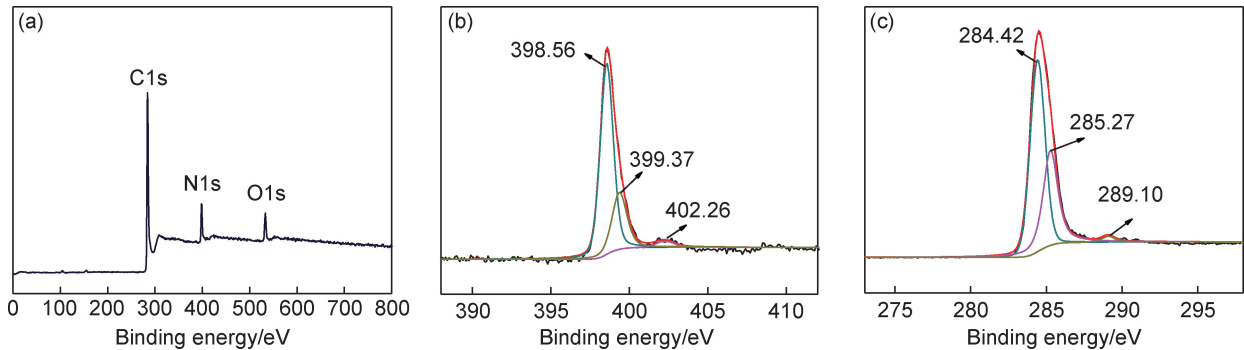


图 7 PI/CNT-3 的 XPS 光谱图 (a)总谱;(b)N1s 谱;(c)C1s 谱  
Fig. 7 XPS spectra of PI/CNT-3 (a)survey spectrum;(b)N1s spectra;(c)C1s spectra

XPS 总谱图可以看出,284,398 eV 和 533 eV 处的峰分别对应的是 C,N 和 O 元素<sup>[26]</sup>。其中 O 元素的存在,可能是未完全反应的对苯二甲醛中残余的 O 元素和来自 CNT 中含有的 O 元素导致的。图 7(b)为 N1s 的高分辨谱图,键能为 398.56 eV 的主峰代表的是 C=N 键,399.37 eV 处代表的是与芳香环连接的 C—N 键,402.26 eV 代表的是聚合物链末端上 NH<sub>2</sub> 的 N—H 键。图 7(c)为 C1s 的高分辨谱图,主峰位于 284.42 eV,对应于骨架的 C=C 或 C—C 键,285.27 eV 处的峰代表的是 C—N 键<sup>[27]</sup>,289.10 eV 处代表的可能是未反应的 C—O。

XPS 数据清楚地揭示了聚席夫碱材料中 C=N 键的形成,以及通过在溶液中原位聚合成功地维持了聚合物的结构骨架<sup>[28]</sup>。

2.2 电化学性能

图 8 为 PI,PI/CNT-1,PI/CNT-2 和 PI/CNT-3 在 0.5~1.5 V、0.2 C 倍率下的循环性能。可以看出,四种材料具有优异的长循环性能。在前 15 周次循环时,材料表现出不稳定的充放电性能以及库伦效率(coulombic efficiency,CE)<sup>[29]</sup>,CE 在 83%~100%内波动,第 1 周次循环后的 CE 分别为 85.23%,90.1%,87.14%和 83.72%,表明容量损失比较大,不可逆性

相对明显,这可能是电池处于活化阶段导致的。PI,PI/CNT-1,PI/CNT-2 和 PI/CNT-3 的首次放电比容量分别为 149.8,179.1,146.7 mAh·g<sup>-1</sup>和 209.9 mAh·g<sup>-1</sup>,200 周次循环后对应的放电比容量分别为 90.1,100,100.3 mAh·g<sup>-1</sup>和 126.9 mAh·g<sup>-1</sup>,其循环保持率分别为 60.1%,55.8%,68.4%和 60.5%。具有稳定结构的 CNTs 通常不具有电化学活性,因此复合材料的容量主要来自活性物质 PI,而 CNTs 几乎不提供容量贡献<sup>[30-31]</sup>。虽然 PI/CNT-3 的循环保持率不是最高的,但是可以发现,PI/CNT-3 材料的稳定性和容量方面综合表现最优。PI/CNT-3 优异的电化学性能归因于 CNTs 的导电网络在充放电过程中对材料结构稳定的保持作用,而且碳骨架的构建所带来的良好导电性为材料充放电过程提供了更多的容量。

图 9 为 PI 和 PI/CNT-3 的倍率性能以及 PI/CNT-3 的充放电图。图 9(a)为 PI,PI/CNT-3 在不同电流密度下的循环周次与比容量的关系。当充放电倍率分别为 0.1 C,0.2 C,0.5 C,1 C 时,PI 的放电比容量分别为 146,112.5,89.4 mAh·g<sup>-1</sup>和 54.3 mAh·g<sup>-1</sup>,当充放电倍率恢复到 0.1 C(起始值)时,PI 的比容量迅速增加到 125.2 mAh·g<sup>-1</sup>,反映了该电极具有较好的可逆性和稳定性。当对 PI/CNT-3 设置相同倍率

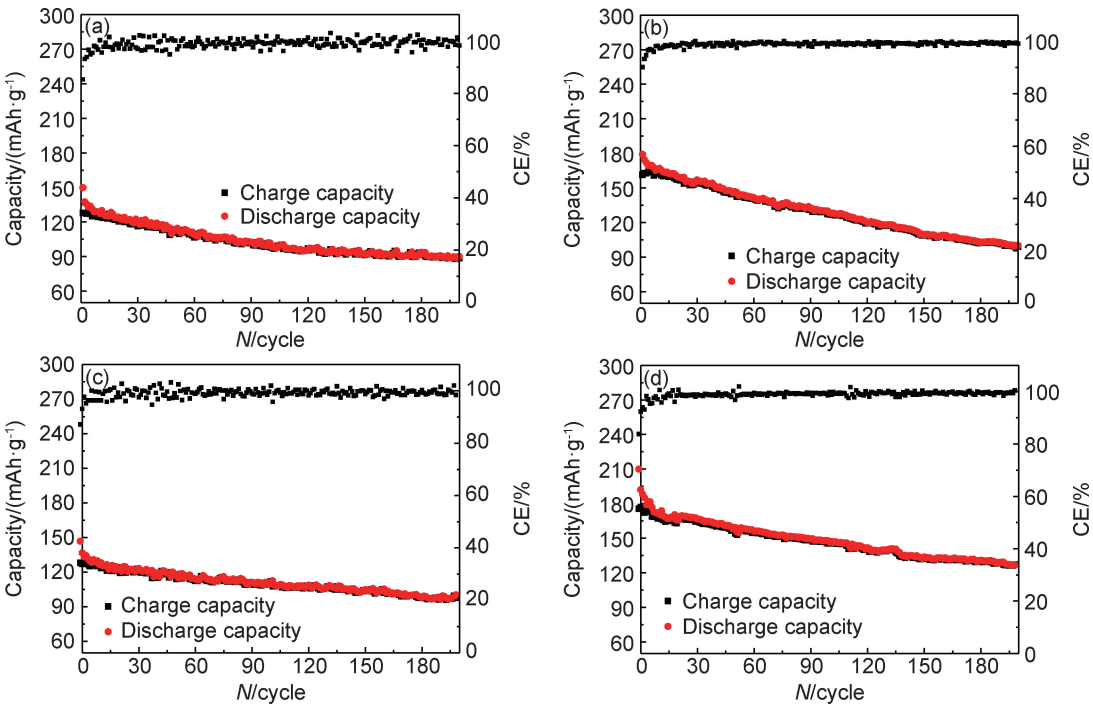


图 8 PI(a), PI/CNT-1(b), PI/CNT-2(c)和 PI/CNT-3(d)在 0.2 C 倍率下的循环性能

Fig. 8 Cycling performance of PI(a),PI/CNT-1(b),PI/CNT-2(c) and PI/CNT-3(d) at 0.2 C

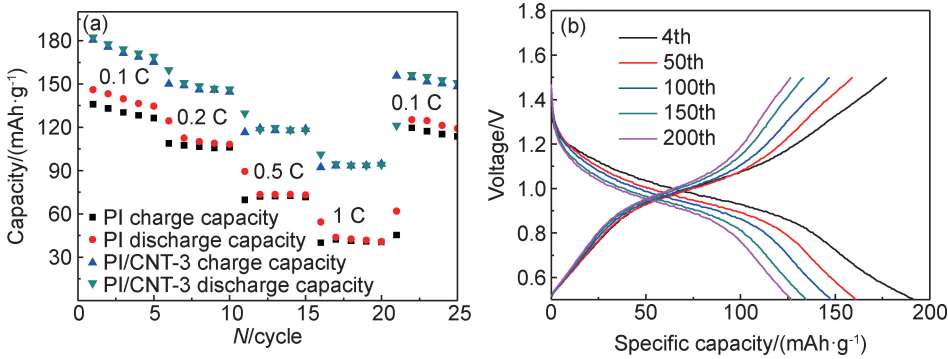


图 9 PI,PI/CNT-3 的倍率性能(a)及 PI/CNT-3 的充放电图(b)

Fig. 9 Rate performance of PI,PI/CNT-3(a) and charge-discharge curves of PI/CNT-3(b)

时,放电比容量分别为 182.4,150.8,129.8,101.3  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和 156.4  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  (0.1 C),说明PI/CNT-3 较 PI 发挥了更佳的倍率性能。优异的倍率性能意味着材料具有快速的电化学反应动力学,这种提升的动力学性能归属于由添加碳纳米管带来的导电性能的大幅增加。图 9(b)为 PI/CNT-3 在 0.2 C 倍率下的第 4,50,100,150 和 200 周次循环后的充放电图。第 4 周次循环后充放电的比容量为 176.5  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和 191.5  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,此时的库仑效率仅为 92.2%,说明聚合物材料在初始充放电时会发生容量的不可逆损失,这种现象是由于少量短链聚合物的溶解、微量电解液的分解或其他一些不可逆的反应导致的。当电池系统循环到第 50 周次时,库仑效率增加至 99.2%,充放电比容

量分别减小至 159.1  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和 160.4  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在随后的循环中,氧化和还原电流曲线几乎对称,库仑效率接近 100%,表明 PI/CNT-3 聚合物的电化学反应是高度可逆的。CNTs 导电骨架的构建提升了材料的电化学性能,使材料具有良好的可逆性,为充放电过程提供了更多的容量。

图 10 为 PI 和 PI/CNT-3 的 CV 曲线及阻抗图。图 10(a)为 PI 和 PI/CNT-3 材料的循环伏安曲线。还原峰出现在 1.02 V 处,对应于与  $\text{R}_1\text{HC}=\text{NR}_2$  还原为阴离子自由基(锂离子插入到聚合物结构中)的过程。氧化峰出现在 0.82 V 处,对应于与阴离子自由基氧化为  $\text{R}_1\text{HC}=\text{NR}_2$  (锂离子从聚合物结构中脱出)的过程,氧化和还原电流曲线几乎对称,表明聚合的席夫碱

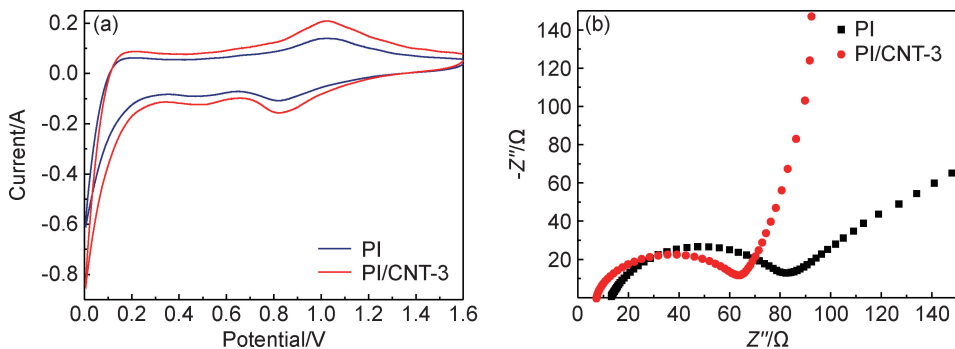


图 10 PI 和 PI/CNT-3 的 CV 曲线(a)及阻抗图(b)

Fig. 10 Cyclic voltammetry curves(a) and EIS data(b) of PI and PI/CNT-3

的电化学过程是高度可逆的<sup>[32]</sup>。另外,可以明显看出,PI/CNT-3 材料的 CV 曲线围成的面积要比未加碳纳米管的 PI 材料大,说明碳纳米管的加入使聚席夫碱材料具有更佳的电化学性能。图 10(b)为 PI 和 PI/CNT-3 对应的阻抗图。PI/CNT-3 的极化阻抗比 PI 小,同时 PI/CNT-3 的斜率大于 PI 的斜率,表明其拥有较小的扩散阻力。说明在循环过程中 PI/CNT-3 电极展示出良好的稳定性,证明电极结构的优化对  $\text{Li}^+$  扩散和电荷转移具有积极影响,进一步证实了碳纳米管可以作为碳复合材料的电子传递通道。这种在活性物质 PI 内部相互交织的电子传输网络大幅增强了电极材料的电子导电性,从而提升了材料的充放电性能。

### 3 结论

(1)以对苯二甲醛和对苯二胺为原料,采用一步缩合法,成功制备出以  $\text{C}=\text{N}$  键连接的聚席夫碱(PI)电极材料,合成方案绿色环保。

(2)采用原位聚合法,构建了高共轭聚席夫碱与碳纳米管(PI/CNT)复合材料。添加 5% 碳纳米管制得的复合材料 PI/CNT-3 为三维框架结构,具有优异的导电性、结构稳定性和超高的热稳定性。PI/CNT-3 材料首次放电比容量为  $209.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 200 次循环后,循环保持率为 60.5%;当充放电倍率分别为 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C 和 0.1 C 时,PI/CNT-3 电极材料的比容量分别为 182.4, 150.8, 129.8, 101.3  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和 156.4  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见 PI/CNT-3 材料中碳骨架的构建对  $\text{Li}^+$  扩散和电荷转移提供了高效传输路径,提高了电极材料的循环稳定性和充放电性能。

#### 参考文献

[1] WANG J, YAO H Y, DU C Y, et al. Polyimide Schiff base as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J].

Journal of Power Sources, 2021, 482: 228931.

- [2] KE H Z, ZHANG Q H, ZHANG X M, et al. Hydroquinone-based conjugated Schiff base polymer as anode material for lithium ion batteries [J]. Materials Letters, 2021, 286: 129235.
- [3] XIAO Z C, SONG Q, GUO R Y, et al. Nitrogen-enriched carbon/CNT composites based on Schiff base networks: ultrahigh N content and enhanced lithium storage properties [J]. Small, 2018, 14 (12): 7-11.
- [4] BASISTAYA A O, KARUSHEV M P, CHEPUMAYA I A, et al. A new conducting polymer for lithium-ion batteries [J]. Technical Physics Letters, 2020, 46(1): 77-79.
- [5] ELIZABETH A, CASTILLO M, CARRETERO G, et al. Polymeric Schiff bases as low-voltage redox centers for sodium-ion batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(21): 5341-5345.
- [6] 刘乐浩, 莫金珊, 李美成, 等. 纳米颗粒的自组装及其在锂离子电池中的应用 [J]. 材料工程, 2020, 48(4): 15-24.
- LIU L H, MO J S, LI M C, et al. Self-assembly of nanoparticles for lithium-ion battery applications [J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(8): 15-24.
- [7] LU Y, ZHANG Q, LI L, et al. Design strategies toward enhancing the performance of organic electrode materials in metal-ion batteries [J]. Chem, 2018, 4(12): 2786-2813.
- [8] YE H J, JIANG F Q, LI H Q, et al. Facile synthesis of conjugated polymeric Schiff base as negative electrodes for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2017, 253: 319-323.
- [9] 孙莉莉, 吴南, 彭睿. 多相碳纳米纤维/聚乙烯复合材料介电性能 [J]. 航空材料学报, 2020, 40(4): 109-115.
- SUN L L, WU N, PENG R. Dielectric properties of multi-phase carbon nanofiber/polyethylene composites [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2020, 40(4): 109-115.
- [10] THOSTENSON E T, REN Z, CHOU T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review [J]. Composites and Science and Technology, 2001, 61 (13): 1899-1912.
- [11] 吴明宇, 弭光宝, 李培杰, 等. 碳纳米材料改性 TiAl 基金属技术发展现状及展望 [J]. 航空材料学报, 2020, 40(3): 45-62.
- WU M Y, MI G B, LI P J, et al. Current situation and prospect of TiAl-based alloy modified by carbon nanomaterials [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2020, 40(3): 45-62.



- [12] 王楠, 齐新, 彭思佩, 等.  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ /少层石墨烯/硫锂硫电池正极材料的制备及其电化学性能[J]. 材料工程, 2020, 48(8): 110-118.
- WANG N, QI X, PENG S K, et al. Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ /few layers graphene/sulfur cathode for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(8): 110-118.
- [13] WANG C J, LIU F, CHEN J S, et al. A graphene-covalent organic framework hybrid for high-performance supercapacitors[J]. Energy Storage Materials, 2020, 32: 448-457.
- [14] TASKIN O S, DADASHI S, KISKAN B, et al. Highly efficient and reusable microporous Schiff base network polymer as a heterogeneous catalyst for CuAAC click reaction[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2015, 216(16): 1746-1753.
- [15] ZHANG J, LU Q W, FANG J H, et al. Polyimide encapsulated lithium-rich cathode material for high voltage lithium-ion battery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(20): 17965-17973.
- [16] THOTA A, BOGA K, ARUKULA R, et al. Dianiline conjugated Schiff base molecule: electrical and electrochemical properties[J]. Synthetic Metals, 2019, 247: 240-247.
- [17] MICHAEL R R, MANGALARAJA R V, GIBAEK L, et al. Large  $\pi$ -conjugated condensed perylene-based aromatic polyimide as organic cathode for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(7): 6511-6524.
- [18] XIAO Z C, KONG D B, SONG Q, et al. A facile Schiff base chemical approach: towards molecular-scale engineering of N-C interface for high performance lithium-sulfur batteries[J]. Nano Energy, 2018, 46: 365-371.
- [19] MARIA L H, ELIZABETH C M, JAVIER C G, et al. Oligomeric-Schiff bases as negative electrodes for sodium ion batteries: unveiling the nature of their active redox centers[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8: 3233-3241.
- [20] NASSAR M Y, ALY H M, ABDELRAHMAN E A, et al. Synthesis, characterization, and biological activity of some novel Schiff bases and their  $\text{Co}(\text{II})$  and  $\text{Ni}(\text{II})$  complexes: a new route for  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{NiO}$  nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye[J]. Journal Molecular Structure, 2017, 1143: 462-471.
- [21] LIU H, FU Z E, XU K, et al. Structure-property relationship of highly  $\pi$ -conjugated Schiff-base moiety in liquid crystal diepoxide polymerization and mesophases stabilization[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(23): 7568-7577.
- [22] BHANJA P, DAS S K, BHUNIA K, et al. A new porous polymer for highly efficient capacitive energy storage[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 6(1): 202-209.
- [23] LEPICKA K, PIET P, SHKURENK A, et al. Spectroelectrochemical approaches to mechanistic aspects of charge transport in meso-nickel(II) Schiff base electrochromic polymer[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(31): 16710-16720.
- [24] HAN C P, TONG J, TANG X, et al. Boost anion storage capacity using conductive polymer as a pseudocapacitive cathode for high-energy and flexible lithium ion capacitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(9): 10479-10489.
- [25] ZHUANG X D, ZHANG F, WU D Q, et al. Graphene coupled Schiff-base porous polymers: towards nitrogen-enriched porous carbon nanosheets with ultrahigh electrochemical capacity[J]. Advanced Materials, 2014, 26(19): 3081-3086.
- [26] TANG B, ZHENG L P, DAI X C, et al. Nitrogen/oxygen co-doped porous carbons derived from a facilely-synthesized Schiff-base polymer for high-performance supercapacitor[J]. Journal of Energy Storage, 2019, 26: 100961.
- [27] GUO D C, SUN C S, WU W, et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon with ultrathin graphitic framework for superior lithium storage[J]. Applied Surface Science, 2019, 493: 177-184.
- [28] XIAO Z C, HAN J W, XIAO J, et al. A facile and processable integration strategy towards Schiff-base polymer-derived carbonaceous materials with high lithium storage performance[J]. Nanoscale, 2018, 10(22): 10351-10356.
- [29] 李向南, 于明明, 范涌. 氮掺杂碳磷锂离子电池复合负极材料的制备及电化学性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(11): 2360-2366.
- LI X N, YU M M, FAN Y. Study on electrochemical performances of N-doped P/C composite as anode material of lithium ion batteries[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(11): 2360-2366.
- [30] FAN X L, WANG F, JI X, et al. A universal organic cathode for ultrafast lithium and multivalent metal batteries[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2018, 57(24): 7146-7150.
- [31] ZHU Z Q, CHEN J. Review-advanced carbon-supported organic electrode materials for lithium (sodium)-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(14): 2393-2405.
- [32] SUN Y B, SUN Y H, PAN Q Y, et al. A hyperbranched conjugated Schiff base polymer network: a potential negative electrode for flexible thin film batteries[J]. Chemical Communications, 2016, 52(14): 3000-3002.

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20181046, BK20201472)

收稿日期: 2021-03-29; 修订日期: 2021-07-19

通讯作者: 鲍克燕(1980—), 女, 教授, 博士, 主要从事新能源电池方面的研究工作, 联系地址: 江苏省常州市中吴大道 1801 号江苏理工学院化学与环境工程学院(213001), E-mail: baokeyan@jsut.edu.cn

(本文责编: 王 晶)