http://pmse.scu.edu.cn

聚苯偶酰的合成及在水系电解液中的循环伏安性能

张世豪，丁 菡，黎 明
(湖北大学 化学化工学院，湖北 武汉 430062)

摘要：发展新型电化学活性分子对各种电化学器件的开发具有重要意义。文中通过电化学工作站测试，发现苯偶酰小分子在乙醇和水的混合溶液中具有良好的循环伏安可逆性，并以对苯二甲醛为单体，利用安息香缩合串联氧化脱氢反应首次制备了聚苯偶酰高聚物(DB-YHH)。傅里叶变换红外光谱、核磁共振光谱及渗透凝胶色谱测试结果证明，DB-YHH是一类含有邻双羰基的共轭聚合物。该合成方法简单易行、原料简单易得、经济性高。电化学工作站测试结果表明，聚苯偶酰在1 mol/L的KOH水系电解液中具有良好的电化学可逆性，其还原电势为0.206 V vs RHE、氧化电势为0.082 V vs RHE、可逆电势差为124 mV。文中开辟了一种安息香缩合串联氧化脱氢反应制备聚苯偶酰的新方法，为新型聚苯偶酰类聚合物的制备提供了参考。此外，聚苯偶酰在水系电解液中良好的电化学活性有望在各类电化学电池中得到应用。

关键词：苯偶酰；聚苯偶酰；安息香缩合；氧化脱氢；循环伏安
中图分类号： **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2022）11-000

有机电极材料作为氧化还原活性材料，成为了下一代可充电电池的重要发展方向。这得益于有机材料具有元素丰度高、质量轻、设计灵活、可调节氧化还原电势和无金属污染等优点[1]。有机电极材料种类繁多，包括嗪类[2]、胺类[3]、酰亚胺类[4]、羰基类化合物[5]等。其中，双羰基化合物在充放电的过程中可逆性高，至少有2个电子的传递，这使其具有较好的循环可逆性和高的理论比容量，因此获得了广泛的关注。

目前，双羰基化合物主要有Type I邻双羰基化合物（烯醇-酮互变结构）、Type II芳香羧酸化合物和Type III苯醌类化合物(如Fig.1所示)。然而，以上化合物都有各自的缺点：Type I化合物主要是联苯邻羰基化合物[6]，合成困难，目前还没有商品化的产品；Type II化合物（对苯二甲酸）[7]，虽然是商品化的，但难以在苯环结构上进行官能团化或者聚合；Type III类化合物（醌类化合物）容易发生副反应[8]。作为可充电池的候选材料，需要具备材料简单易得，容易制备和后修饰等优点。通过对Type I化合物仔细观察，发现如果2个苯环之间没有C—C键，则是常见的苯偶酰。有多种苯偶酰类化合物是商品化的，另外，通过简单的安息香缩合及氧化脱氢反应便可制备苯偶酰类化合物，这将大大降低合成难度。然而，目前还没有对苯偶酰及其对应聚合物的电化学性能的详细研究。理论上，邻双羰基可以通过烯醇-酮互变实现电化学的可逆过程。此外，聚合物具有更好的耐电解液腐蚀性，更有可能用在各种电极材料上，但聚苯偶酰高聚物的制备尚无成功的例子。Jones等曾得到聚合度为5的聚苯偶酰低聚物，但没有对产物进行充分表征（没有红外光谱、核磁共振谱、凝胶渗透色谱等必要数据）[9]。Hu等合成了环四苯偶酰，但其聚合度也只有4[10]。开发制备聚苯偶酰高聚物的方法，依然是一种挑战，因此亟待发展一类新型的聚合反应来制备含聚苯偶酰的功能材料。

基于以上分析，首先使用循环伏安法（CV）研究了苯偶酰类化合物的电化学性能；随后，通过串联安息香缩合反应和氧化脱氢反应，合成了质均分子量达4.2万的聚苯偶酰高分子材料并对其CV性能进行了研究。研究发现，无论是苯偶酰小分子还是

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0245
收稿日期：2022-03-13
基金项目：国家自然科学基金资助项目（21873027）；湖北省自然科学基金资助项目（2020CFA091）
通讯联系人：黎明，主要从事高分子材料合成及应用研究，E-mail: liming@hubu.edu.cn

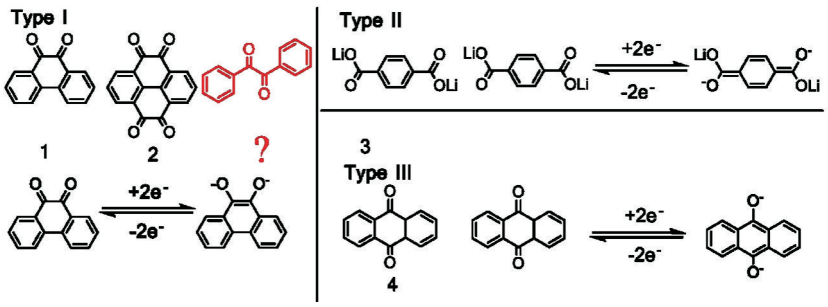

Fig.1 Charge stabilization mechanism and representative molecules of three different conjugated carbonyl compounds

聚合物，都具有良好的电化学循环可逆性。本文建立了聚苯偶酰类化合物的合成方法并且研究了其CV性能，为拓展苯偶酰类化合物提供了范例。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对苯二甲醛：纯度98%，郑州阿尔法化工有限公司；浓硝酸：分析纯，太仓沪试试剂有限公司；去离子水：实验室自制；无水乙醇：分析纯，来自于国药集团化学试剂有限公司。

X射线衍射仪(XRD)：D/maX-III C型，日本理学；热重分析仪(TGA)：TGA2型，倍迎电子科技（上海）有限公司；渗透凝胶色谱(GPC)：Agilent PL-GPC50型，美国安捷伦科技有限公司；全自动比表面积分析仪(BET)：Quadrasorb SI/MP型，美国康塔仪器公司。

1.2 制备过程

聚苯偶酰的合成包括安息香缩合和氧化脱氢2步（如Fig.2(a)）。

将如Fig.2(b)所示的白色对苯二甲醛粉末(3.35 g，25 mmoL)充分溶解在无水乙醇和去离子水的混合溶液中，然后加入氰化纳(245 mg，5 mmoL)发生安息香缩合反应。在90 ℃的氮气条件中冷却回流48 h，反应后呈桔色均相溶液，经过冷却、水洗和离心，干燥，最终得到2.16 g（质量产率64.5%）白色粉末DB-YHQ (Fig.2(c))。DB-YHQ的^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d6, δ)：7.91, 7.89, 7.87, 7.84, 7.48, 7.46, 7.44, 7.44, 7.42, 7.40, 7.38, 7.34, 7.32, 7.29, 7.28 (Ar—H)；6.26, 6.21, 6.12, 6.08, 5.95, 5.84 (—CH)。^{13}C-NMR (101 MHz, DMSO-d_6, δ)：197.90, 197.82, 197.69 (C=O)；145.36, 145.23, 145.08, 133.68, 133.62, 133.45, 130.10, 129.92, 129.81, 129.63, 128.50, 128.35, 127.90, 127.59, 127.39(Ar—C)；76.85, 75.79, 75.57, 75.18（—CH)。

取DB-YHQ（0.1 g，0.92 mmoL）放入含有浓硝酸(5 mL)的圆底烧瓶中发生氧化反应. 在100 ℃油浴锅的通风橱环境中加热，直到红棕色二氧化氮气体不再逸出，反应停止。反应后烧瓶底部有黄色物质生成，经过冷却、离心（分别用去离子水和乙醇溶

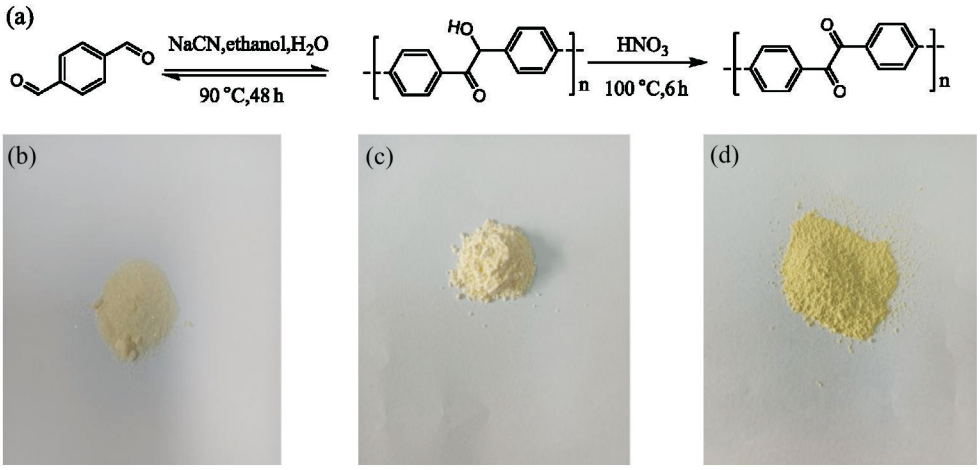

Fig.2 Synthesis and photographs of DB-YHQ and DB-YHH

(a)：route of benzoin condensation reaction and oxidation reaction of terephthalaldehyde; (b)：photo of terephthalaldehyde; (c)：photo of DB-YHQ; (d)：photo of DB-YHH

剂离心到上清液为无色为止)、干燥最终得到黄色粉末DB-YHH(0.098 g,质量产率98%)(Fig.2(d))。DB-YHH的^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ):8.21, 8.20, 8.19, 8.16, 8.14, 8.12, 8.09, 8.07, 8.04, 8.02, 8.00, 7.90(Ar=H)。^{13}C-NMR (101 MHz, DMSO-d_6, δ):194.99(C=O);136.32, 135.50, 130.90, 130.69, 130.56, 130.50, 129.94(Ar—C)。

氰化钠(KCN)为剧毒催化剂,离心后的溶液必须倒入含有次氯酸钠的碱性溶液中处理,不能直接倒入废液桶。整个过程佩戴护目镜、身穿实验服。

1.3 测试与表征

1.3.1 循环伏安测试:使用北京华科普天科技有限责任公司的chi760e型电化学工作站仪器,利用三电极体系测试苯偶酰及聚苯偶酰的循环伏安曲线。在室温条件下,玻碳电极为工作电极,Pt为对电极,Ag/AgCl电极、Hg/HgO电极和Hg/Hg_2SO_4电极分别做中性、碱性和酸性环境的参比电极。扫描速率50 mV/s、扫描电势范围0~1.4 V。测试之前对工作电极做铝粉抛光处理。根据E(RHE) = E (V vs Hg/HgO)+0.0591PH+0.098,电极电势被转换成相对于可逆氢电极(RHE)的电极电势。

进行苯偶酰的测试时,将0.05 mmoL苯偶酰分别分散在3种混合电解液中。(1) 5 mL乙醇+5 mL 1 mol/L KOH水溶液;(2) 5 mL乙醇+5 mL 1 mol/L KCl水溶液;(3)5 mL乙醇+5 mL 1 mol/L H_2SO_4水溶液。

进行聚苯偶酰的测试时,将20.2 mg DB-YHH和5.6 mg导电炭黑分散于1 mL粘接剂(水,异丙醇和Nafion的质量比为30:10:1)溶液中,超声30 min获得均匀的悬浮液。取3 μL悬浮液滴到直径为3 mm的玻璃碳电极上,静止干燥。

1.3.2 化学组成测试:使用赛默飞世尔科技公司的Nicolet iS 50型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),采用溴化钾压片法分别对DB-YHQ和DB-YHH聚合物进行IR分析,扫描波数范围500~4000 cm^{-1}、分辨率0.5 cm^{-1}。观察聚合物在浓硝酸氧化前后化学组成的变化情况。通过瑞士布鲁克公司的AVANCE NEO 400型核磁共振波谱仪,以氘代DMSO为溶剂、TMS为内标,分别对DB-YHQ和DB-YHH进行核磁氢谱、碳谱表征。

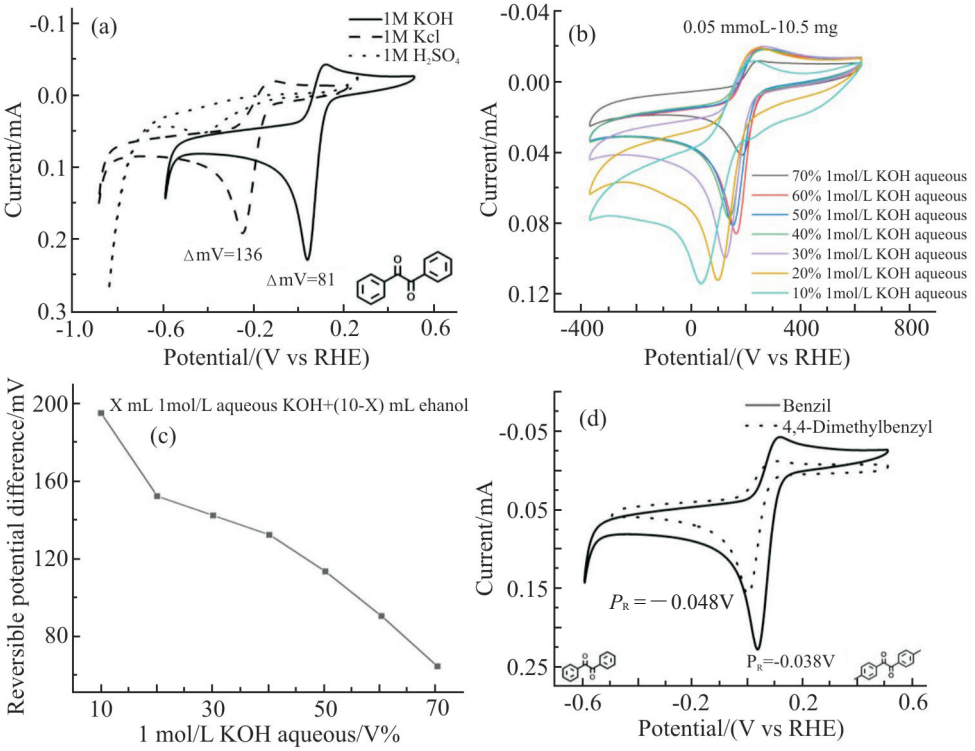

Fig.3 (a) Cyclic voltammetry (CV) curves of benzil in three different electrolytes; (b) CV of different volume ratios of 0.05 mmoL benzil in ethanol and 1 mol/L KOH aqueous solution (total volume of 10 mL); (c) relationship between the reversible potential difference of benzil and the volume ratio of different 1 mol/L KOH aqueous solutions; (d) comparison of CV of benzil and 4,4-dimethylbenzil

2 结果与讨论

2.1 苯偶酰及衍生物的循环伏安性能

Fig.3为苯偶酰在3种不同混合电解液中的循环伏安曲线。从Fig.3(a)中可以看出来，与中性环境相比，苯偶酰在碱性环境中具有更小的可逆电势差(81 mV)和更强的氧化信号。这是因为苯偶酰的质子耦合电子转移(PCET)效应对不同的pH值是有依赖的[11]。同时，苯偶酰表现出良好的电化学性能，这归功于羰基与烯醇式结构的可逆变化，而苯偶酰在酸性环境中却表现出较差的CV活性，这是由于烯醇式还原态在酸性环境中存在较强的氢键作用，其氧化过程需要提供更多能量来克服烯醇式羟基与质子之间作用力，导致苯偶酰在电化学过程中存在较大的电阻。Fig.3(b)为0.05 mmoL苯偶酰在不同乙醇与1 mol/L KOH水溶液体积比条件下的电化学性能(总体积为10 mL)，苯偶酰的可逆电势差随着1 mol/L KOH水溶液的体积比增加而减小。当KOH水溶液的体积比增加到70%，可逆电势差减小到65 mV (Fig.3(b)和Fig.3(c))。这说明增大KOH水溶液的体积比例，可以提高苯偶酰的电化学可逆性. 这可能是因为1 mol/L KOH水溶液不利于苯偶酰还原态在玻碳电极表面的扩散。Fig.3(d)为4，4-二甲基苯偶酰的循环伏安曲线(与苯偶酰测试条件相同)，由Fig.3(d)可知，4，4-二甲基苯偶酰还原电势为－0.048 V vs RHE，低于苯偶酰的还原电势0.038 V vs RHE，且具有更弱的氧化信号。通过引入供电子基团可以改变活性物质的还原电势[12]，这是因为供电子效应增大了母体的电子云密度，从而导致母体在还原过程需要提供更多能量来克服电子之间的排斥力。综上分析，苯偶酰及其衍生物在水系电解液中具有良好的电化学可逆性，这有望作为水系氧化还原液流电池（AORFBs）的负极材料，而混合溶剂体系则可以避免复杂的化学改性带来的质量能量密度降低和成本增高问题，同时提高了电解液的电导率。

2.2 聚苯偶酰的化学组成

Fig.4为DB-YHQ和DB-YHH的红外光谱与核磁共振光谱。从DB-YHQ的红外光谱（Fig.4(a)）可以看出，DB-YHQ在3450 cm^{-1}，1680 cm^{-1}和1600 cm^{-1}处很强的特征峰分别对应=OH，C=O和苯环的伸缩振动，而未出现对苯二甲醛—CHO中的C—H在2864 cm^{-1}的伸缩振动信号，这说明单体基本被反应

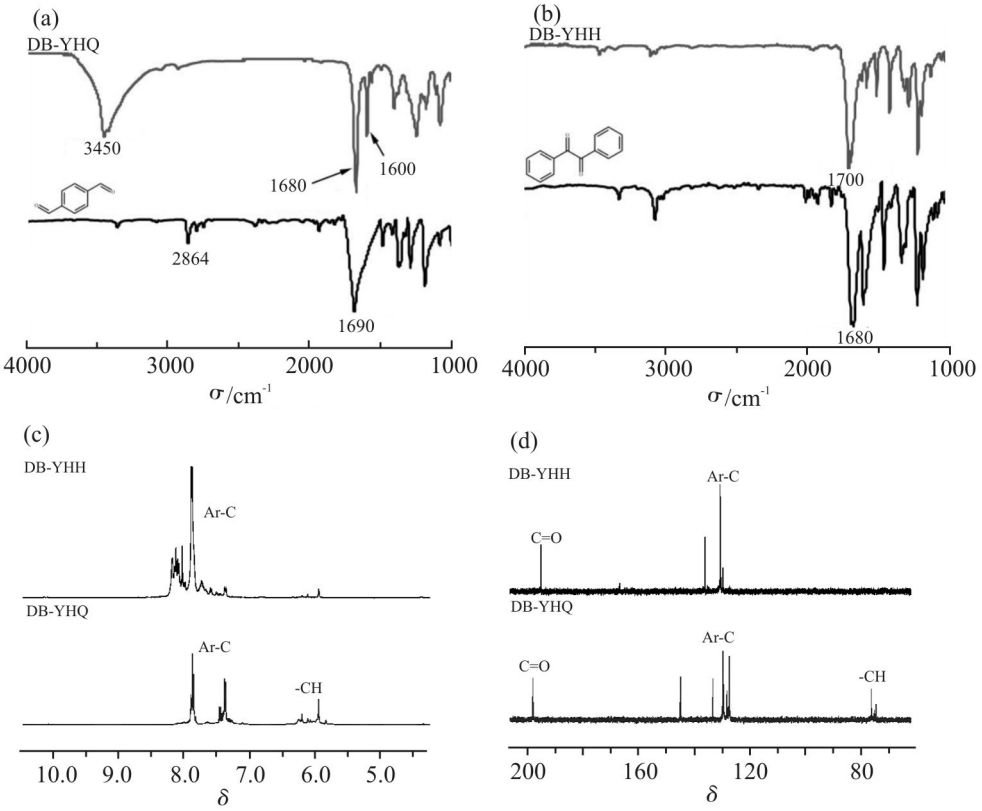

Fig.4 (a) IR spectra of DB-YHQ and terephthalaldehyde; (b) IR spectra of DB-YHH and benzil; (c) ^{1}H- NMR spectra of DB-YHH and DB-YHQ; (d) ^{13}C-NMR spectra of DB-YHH and DB-YHQ

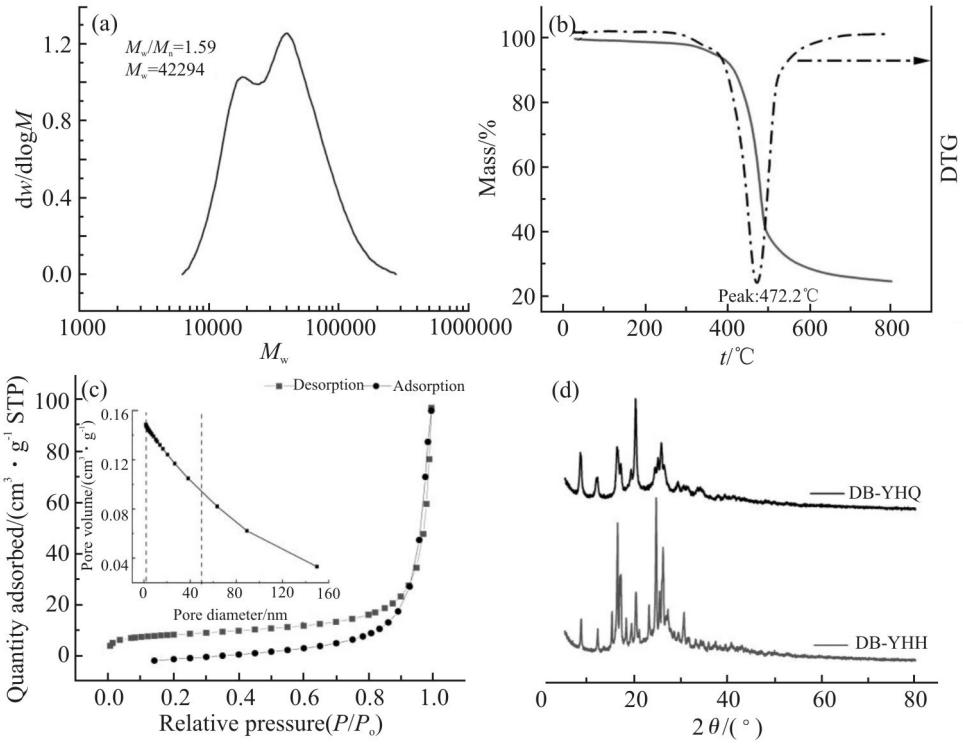

Fig.5 Characterization of DB-YHH. (a)Permeation gel chromatography(eluent: DMSO; standard: Pullulan); (b) thermogravimetric analysis (nitrogen condition, heating rate of 10 °C/min, heating to 800 °C); (c) specific surface and pore distribution (degassing temperature: 150 °C; insert figure: pore size distribution map); (d) X-ray diffraction test

完了。DB-YHH 在 1700 cm^{-1} 出现了更强的特征峰（C=O 伸缩振动），而—OH 伸缩振动的信号峰（3450 cm^{-1}）已经很弱，这说明在浓硝酸的作用下 DB-YHQ 被成功氧化为 DB-YHH（Fig.4(b)）。DB-YHQ 的氢谱中含有强烈的—CH—信号（δ5.8~6.3），而 DB-YHH 中的—CH—信号很弱(Fig.4(c))。DB-YHQ 的碳谱中含有强烈的—CH—信号（δ75~77），而 DB-YHH 中完全没有看到—CH—信号(Fig.4(d))。这表明对苯二甲醛通过安息香缩合反应生成了含有α羟基的羰基聚合物 DB-YHQ，而羟基被浓硝酸进一步氧化为羰基，说明合成了羰基共轭聚合物 DB-YHH，和 IR 谱图一致。

为进一步确定 DB-YHH 的化学结构，采用元素分析(EA)方法进行表征。对于 DB-YHH-$(C_8H_4O_2)_n$，理论上: C，72.73%；O，24.24%；H，3.03%；实际测试：C，69.67%；O，25.87%；H，4.23%。O 和 H 元素的质量分数比理论值高，这可能是由于 DB-YHH 材料含有少量的水导致的。DB-YHH 的渗透凝胶色谱(GPC)显示 $M_w = 4.2 \times 10^4$，$M_w/M_n = 1.59$(Fig.5(a))。这表明对苯二甲醛通过安息香缩合反应和氧化脱氢反应，生成了较高分子量的聚合物。Fig.5b 展示了 DB-YHH 的热重分析图谱(TG)。在 N_2 气氛下，直到 400 ℃, DB-YHH 只有微小的失重(可能是脱水和其它吸附的气体)，而没有明显的失重平台. 这表明 DB-YHH 有较好的热稳定性。在 472.2 ℃失重速率最大，这可能是由于样品中羰基结构的快速分解。Fig.5(c) 展示了比表面及孔隙分布测试(BET)。在 150 ℃的脱气温度，测试出 DB-YHH 的比表面积为 28.7 m^2/g、平均孔径为 25.2 nm。这可能是聚合物分子为线性平面结构，分子间排列紧密，缺少孔隙导致的。同时，XRD 分析表明，聚合物 DB-YHH 和 DB-YHQ 都表现出较好的结晶性（Fig.5(d)）。该结晶性可能是因为氧化前后的高分子都具有良好的刚性和线型，致使分子链的有序排列。

2.3 聚苯偶酰的 CV 性能

Fig.6(a)显示了 DB-YHH 和苯偶酰在 50 mV/s 扫速时稳定后的 CV 曲线。与苯偶酰类似，DB-YHH 电极显示出可逆的氧化还原峰(氧化峰 0.082 V vs RHE 和 还原峰 0.206 V vs RHE)，有望作为碱性水溶液条件下聚合物空气电池的负极电极材料。为了进一步研究了 DB-YHH 的动力学性能，Fig.6(b)展示了 DB-YHH 在不同扫描速度下(从 10~50 mV/s)的 CV 曲线，表明 DB-YHH 的峰值电压对扫描速度不敏感，DB-YHH 在不同扫描速率下的伏安响应可按

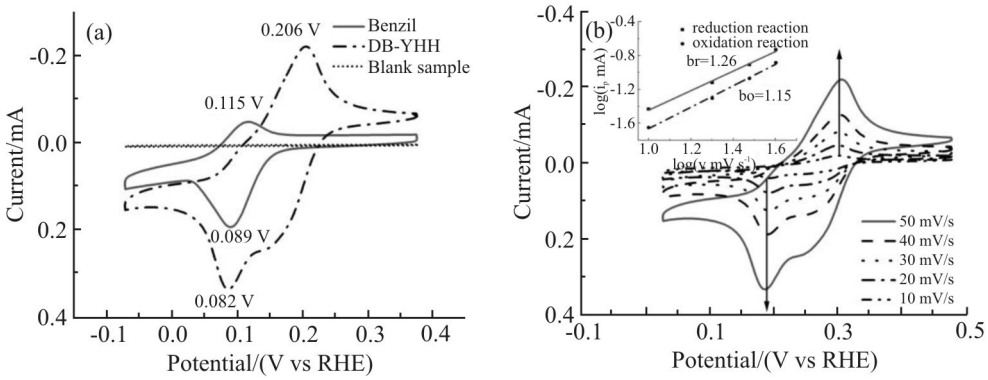

Fig.6 (a) Comparison of CV curves for DB-YHH, benzil and blank glassy carbon electrode(scan rate of 50 mV/s; (b) CV curves at different scan rates (insert figure: the corresponding log i_p and log v of DB-YHH)

$i_p = av^b$进行拟合，式中：i_p为峰值电流；v为扫描速率；a和b分别为前参考因子和指数[13]。插图显示，氧化还原电流与扫描速率在双对数坐标下呈线性关系，还原过程的b值比氧化过程的大，说明还原过程具有更快的动力学速度[14]。

3 结论

本文发现了一种已经实现商业化的小分子—苯偶酰在水系电解液中具有优异的CV性能。以对苯二甲醛为原料，通过简单的安息香缩合及氧化脱氢偶联反应制备了聚苯偶酰高分子(DB-YHH), 并发现其也具有良好的CV活性。该工作不仅揭示苯偶酰化合物具有较好的CV性能，这有利于苯偶酰类化合物应用在各类电化学电池中，而且为基于安息香缩合及氧化脱氢偶联反应制备新型的聚苯偶酰高分子建立了合成方法。

参考文献：

[1] Wang S,Wang L,Zhang K, *et al*. Organic $Li_4C_8H_2O_6$ nanosheets for lithium-ion batteries [J]. Nano Letters, 2013, 13: 4404-4409.

[2] Hollas A,Wei X,Murugesan V, *et al.* A biomimetic high-capacity phenazine-based anolyte for aqueous organic redox flow batteries [J]. Nature Energy, 2018, 3: 508-514.

[3] Su C,Ye Y,Xu L, *et al.* Synthesis and charge－discharge properties of a ferrocene-containing polytriphenylamine derivative as the cathode of a lithium ion battery [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 22658-22662.

[4] Wu H,Shevlin S A,Meng Q, *et al*. Flexible and binder-free organic cathode for high-performance lithium-ion batteries [J]. Advanced Materials, 2014, 26: 3338-3343.

[5] Choi W,Harada D,Oyaizu K, *et al*. Aqueous electrochemistry of poly(vinylanthraquinone) for anode-active materials in high-density and rechargeable polymer/air batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133: 19839-19843.

[6] Liang Y,Zhang P,Chen J. Function-oriented design of conjugated carbonyl compound electrodes for high energy lithium batteries [J]. Chemical Science, 2013, 4: 1330-1337.

[7] Armand M,Grugeon S,Vezin H, *et al.* Conjugated dicarboxylate anodes for Li-ion batteries [J]. Nature Materials, 2009, 8: 120-125.

[8] Carney T J,Collins S J,Moore J S, *et al.* Concentration-dependent dimerization of anthraquinone disulfonic acid and its impact on charge storage [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29: 4801-4810.

[9] Jones J I,Tinker P B. The benzoin reaction with terephthalaldehyde [J]. Journal of the Chemical Society, 1955: 1286-1287.

[10] Hahn S,Alrayyani M,Sontheim A, *et al*. Synthesis and characterization of heterobenzenacyclo-octaphanes derived from cyclotetrabenzoin [J]. Chemistry-A European Journal, 2017, 23: 10543-10550.

[11] Hu B,Luo J,Hu M, *et al*. A pH-Neutral, metal-free aqueous organic redox flow battery employing an ammonium anthraquinone anolyte [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58: 16629-16636.

[12] Huskinson B,Marshak M P,Suh C, *et al*. A metal-free organic－inorganic aqueous flow battery [J]. Nature, 2014, 505: 195-198.

[13] Simon P,Gogotsi Y,Dunn B. Where do batteries end and supercapacitors begin? [J]. Science, 2014, 343: 1210-1211.

[14] Li Y X,Liu L J,Liu C, *et al*. Rechargeable aqueous polymer-air batteries based on polyanthraquinone anode [J]. Chem, 2019, 5: 2159-2170.

Synthesis of Polybenzil and Its Cyclic Voltammetric Performance in Aqueous Electrolyte

Shihao Zhang, Han Ding, Ming Li

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062,China*)

ABSTRACT: Developing electrochemically active molecules is of great significance for expanding various electrochemical devices. Through the electrochemical workstation test, a small benzil molecule with good cyclic voltammetric reversibility within the electrochemical window of a mixed solution of ethanol and water was discovered. At the same time, based on simple benzoin condensation and oxidative dehydrogenation coupling reactions, a polybenzil polymer material (DB-YHH) was prepared. Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy and permeation gel chromatography test results prove that DB-YHH is a class of conjugated polymers containing ortho-biscarbonyl groups. The polybenzil is easy to be synthesized and the polymerization reaction is highly atom economic. The electrochemical workstation test results show that polybenzyl has a good electrochemical reversibility in 1 mol/L KOH aqueous electrolyte, with a reduction potential of 0.206 V vs RHE, an oxidation potential of 0.082 V vs RHE, and a reversible potential difference of 124 mV. This work opens up a new method for the preparation of polybenzil by benzoin condensation reaction followed by oxidative dehydrogenation, which may lead to the birth of a series of new polybenzil polymers. Moreover, the good electrochemical activity of polybenzil in water electrolyte may have potential applications in various types of electrochemical cell.

Keywords: benzil; polybenzil; benzoin condensation; oxidative dehydrogenation; cyclic voltammetry