

^{60}Co γ 射线辐照对聚苯胺/五氧化二钒纳米复合材料 结构与性能的影响

王庚超 王琳 李星玮 李春忠

(华东理工大学材料科学与工程学院超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

摘要 采用原位氧化聚合法将聚苯胺插入层状 V_2O_5 的片层中,制得了聚苯胺/五氧化二钒 ($\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$) 纳米复合材料,并借助热失重分析 (Thermogravimetric analysis, TGA)、傅立叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectra, FTIR)、X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、电导率及循环伏安测试等手段研究了 ^{60}Co γ 射线辐照对纳米复合材料结构与性能的影响。结果表明, ^{60}Co γ 射线辐照可使 V_2O_5 片层间的低分子量的苯胺齐聚物转化为大分子量的聚苯胺,从而提高了纳米复合材料热稳定性;同时电化学性能也得到明显改善。且辐照对纳米复合材料的层状结构几乎没有影响。

关键词 聚苯胺, 五氧化二钒干凝胶, 纳米复合材料, ^{60}Co γ 射线辐照

中图分类号 O625.63, O614.51

V_2O_5 属过渡金属氧化物,可用作锂离子电池的正极材料,其比能量的理论值甚高^[1],引起人们的重视。但此类正极材料还存在着一些问题,一是功率密度偏低,这是由过渡金属氧化物的电导率低造成的^[2];二是伴随着充放电过程的尺寸变化,导致锂离子电池的循环寿命较差^[3]。

采用层状 V_2O_5 与导电聚合物诸如聚苯胺^[4-6]、聚吡咯^[7]、聚噻吩^[8]及聚氧化乙烯^[9]等进行插层聚合,制得的纳米复合材料电子、离子传导率^[10],可获大幅度改善。该纳米复合材料的高空隙率为锂离子的嵌入和脱出提供了足够的空间,从而提高了其比容量^[11,12]。同时导电聚合物位于 V_2O_5 层间,对 V_2O_5 的骨架结构有稳定作用,因而提高了充放电循环稳定性。因此,导电聚合物/ V_2O_5 纳米复合材料极有希望成为大容量锂离子电池的理想正极材料。

本工作报道了 ^{60}Co γ 射线辐照对 $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米复合材料的结构和性能的影响,研究发现 γ 射线辐照技术可以改善纳米复合材料的热稳定性和电化学性能。

1 材料和方法

1.1 原料

苯胺:分析纯,中国医药(集团)上海化学试

剂公司,使用前经减压蒸馏。 V_2O_5 晶体:分析纯,上海华东试剂工业供销公司。30%过氧化氢(H_2O_2):分析纯,上海桃浦化工厂。丙酮:分析纯,上海菲达工贸有限公司和桥分公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶的制备 将 5g 晶体粉末加入 120 mL 稀释的 H_2O_2 水溶液中,在室温下持续搅拌 48 h,得到深红色粘稠状 V_2O_5 溶胶。将其置于玻璃模板上,在空气中自然干燥,再经 120 °C 热处理,得到 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶 ($n=1.21$)。

1.2.2 $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米复合材料的制备 将 2.74 g 苯胺与适量的去离子水混合均匀后,滴加到分散有 2 g $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶的水介质中,边滴加边搅拌,在 0 °C 冰水浴中反应 24 h,产物经抽滤分离、丙酮淋洗至滤液不变色,真空干燥,得到 $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米复合材料。

1.3 样品辐照

称取一定量的样品放入密闭的玻璃管中,在气氛中,用 ^{60}Co γ 射线辐照,剂量率为 1.25 Gy/s,辐照剂量为 100 kGy。辐照样品真空保存,记作 $\gamma\text{-PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 。

上海市纳米技术专项基金(0352nm052),国家自然科学基金重点项目(20236020)及上海市基础研究重大项目(04DZ14002)资助

第一作者:王庚超,男,1965年10月出生,1989年毕业于华东理工大学高分子材料专业,主要从事导电高分子及其纳米复合材料的研究

收稿日期:初稿 2004-12-08,修回 2005-05-25

1.4 测试

热失重分析 (TGA) 采用 TGA 2050 热重分析仪, 在气氛中升温, 速率为 $5^\circ/\text{min}$, 温度范围为室温 $\sim 600^\circ$ 。红外光谱采用 Nicolet Magna-IR550 傅立叶转变红外光谱仪测得, 试样为 KBr 压片。X 射线衍射分析采用 Rigaku D/Max RB X 射线衍射仪, $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ 射线, 扫描范围 $3^\circ\text{--}50^\circ$ 。用 SZT85 型四探针仪测定样品电导率。

1.5 循环伏安实验

采用三电极体系, 以铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 工作电极为涂有纳米复合材料样品的铂片, 电解液为 1mol/L 六氟磷酸锂 (LiPF_6) 有机酯混合溶液 ($\text{DMC/EMC/DC}=1/1/1$)。用 ZF-9 恒电位/恒电流仪和 ZF-4 电位扫描信号发生器配套进行测试, 扫描电压范围为 $-1.5\text{--}1.0\text{ V}$, 扫描速率为 5 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 辐照对 $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米复合材料形态结构的影响

图 1 显示了 V_2O_5 干凝胶及辐照前后 $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米复合材料的热失重曲线。可以看出, V_2O_5 干凝胶包含两个阶段的重量损失。120 以下的重量损失为 8%, 这部分的重量损失由弱结合水贡献; 150—300 的重量损失为 2.5% 左右, 归属于强结合水的损失。比较辐照前后 $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米复合材料的热

失重曲线, 230 以下, 两者的热失重情况非常接近, 此当对应于层间结合水的损失; 230 以上, 两热失重曲线发生了明显偏移, $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 的最大失重点对应温度, 辐照前为 460° , 辐照后为 505° 。这部分的重量损失, 由聚苯胺的降解造成。这表明, 辐

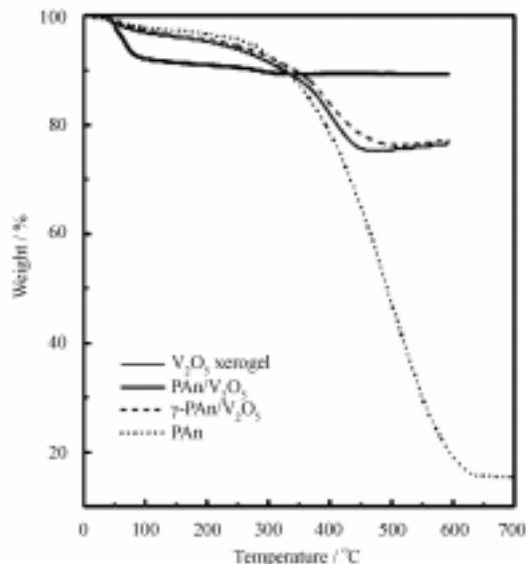


Fig.1 Thermogravimetric curves of V_2O_5 xerogel, $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$, $\gamma\text{-PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$, and PAn

照处理提高了 $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米复合材料的热稳定性。这可以解释为, 在 ^{60}Co γ 射线辐照下, V_2O_5 层间的大量的苯胺齐聚物被电离生成自由基, 并导致了齐聚物链自由基发生偶合反应, 形成大分子量的聚苯胺。其偶合反应机理见图 2。

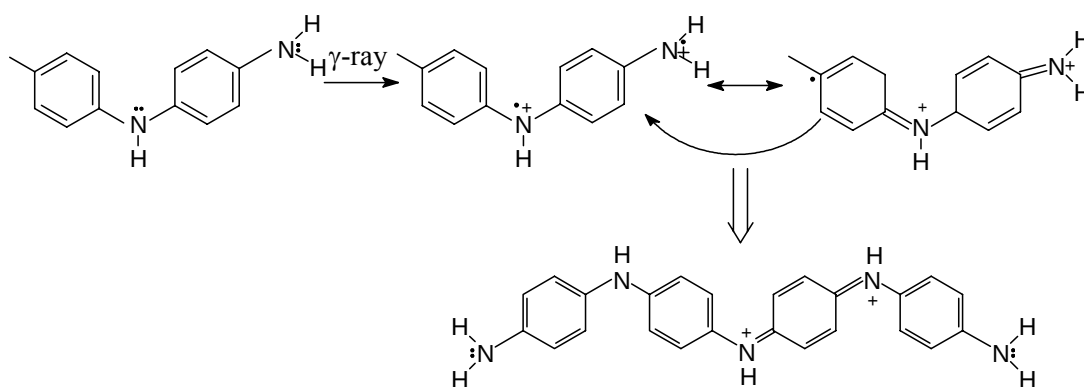


Fig.2 Mechanism of coupling reaction of polyaniline chains under γ -ray irradiation

由图 1 还可以看出, 高温下 $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 和 $\gamma\text{-PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 均出现增重现象, 这是由于 V_2O_5 骨架中的部分 V^{5+} 在插层聚合反应中将苯胺单体氧化而自身被还原成的 V^{4+} , V^{4+} 在高温下与氧重新结合并

被氧化为 V^{5+} , 从而出现增重现象^[13]。相对于未处理的样品, 辐照后的 $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 高温增重呈减缓的趋势。这可能由于在 ^{60}Co γ 射线辐照下, 复合材料内部电离产生的氧化性物质将部分 V^{4+} 氧化为 V^{5+} 。

图 3 为 V_2O_5 干凝胶及辐照前后 PAn/ V_2O_5 纳米复合材料的红外光谱图。从图 3 (b) 和图 3 (c) 可以看出, 在 1569 cm^{-1} 、 1478 cm^{-1} 、 1309 cm^{-1} 三处的吸收峰显示了聚苯胺的红外吸收特征, 分别对应于醌式结构的 C=C 伸缩振动、苯式结构的 C=C 和 C-N 伸缩振动, 表明经 ^{60}Co γ 射线辐照后, PAn/ V_2O_5 纳米复合材料中的聚苯胺仍以 Emeraldine salt 形式存在^[10]。在 1010 cm^{-1} 、 750 cm^{-1} 、 510 cm^{-1} 附近的吸收峰呈现了 V_2O_5 的骨架特征, 分别对应于 V=O 伸缩振动、V-O-V 反对称 ν_{asy} 和对称 ν_{sy} 伸缩振动^[14], 表明复合材料中 V_2O_5 仍以二维有序层状结构存在。还可以看出, 经 ^{60}Co γ 射线辐照后的 PAn/ V_2O_5 纳米复合材料中的聚苯胺的醌式结构和苯式结构的 C=C 伸缩振动吸收峰向低波数有不同程度的移动, 且吸收峰变宽变弱。这意味着经过 ^{60}Co γ 射线辐照后, 纳米复合材料中的聚苯胺大分子的共轭程度增大。同时, 样品经 ^{60}Co γ 射线辐照后, V-O-V 特征峰的强度有所增强, 表明有新的 V-O-V 生成, 意味着部分 V^{4+} 转化为 V^{5+} , 这与热失重分析的结果相吻合。

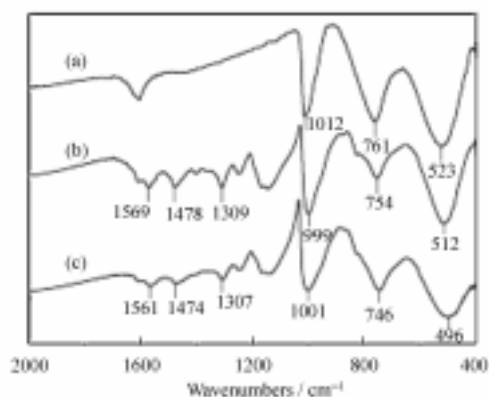


Fig.3 FTIR spectra of (a) V_2O_5 xerogel, (b) PAn/ V_2O_5 , and (c) γ -PAn/ V_2O_5

X 射线衍射是表征有机/无机层状纳米复合材料的一种重要手段。从图 4 (a) 看出, 在 2θ 为 6° — 8° 处有一个强的衍射吸收峰, 对应于 V_2O_5 干凝胶的 001 衍射峰, 表明 V_2O_5 干凝胶是一种准晶态层状结构。根据 Bragg 方程, 可以算得 V_2O_5 的层间距。未辐照 PAn/ V_2O_5 的层间距为 1.39 nm , 比 V_2O_5 干凝胶的层间距 (1.18 nm) 扩大 0.21 nm , 显然 0.21 nm 的层间扩展是移去一层水分子 (约 0.28 nm) 并插入一层聚苯胺单分子链的结果, 同时表明所得到的产物是一种纳米级 PAn/ V_2O_5 复合材料。经过 ^{60}Co γ 射线辐照后层间距为 1.35 nm , V_2O_5 层间距发生微弱减小, 这可能是辐照使得 V_2O_5 层间不规整的苯胺齐聚物转化为规整有序的聚苯胺高聚物, 因而层间距略有回缩。

根据 Scherrer 公式, 可以算出辐照前后 PAn/ V_2O_5 的平均微晶尺寸 D (见表 1)。可见, 辐

照前后 PAn/ V_2O_5 的平均微晶尺寸 D 几乎未发生改变。这表明 ^{60}Co γ 射线辐照对纳米复合材料中 V_2O_5 准晶态层状结构几乎没有影响。

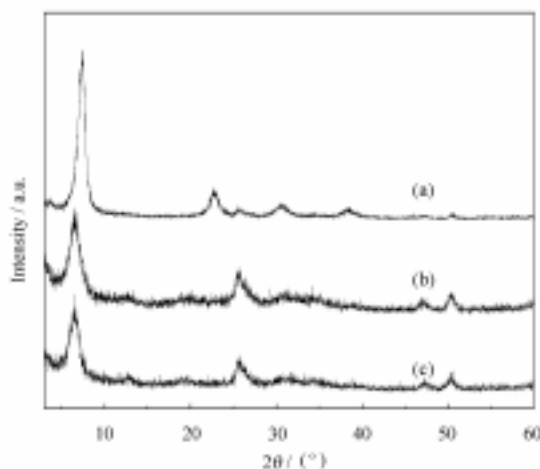


Fig.4 X-ray diffraction patterns of (a) V_2O_5 xerogel, (b) PAn/ V_2O_5 , and (c) γ -PAn/ V_2O_5

Table 1 Interlayer spacing and crystalline size of V_2O_5 xerogel and PAn/ V_2O_5 nanocomposite

Sample	$2\theta/^\circ$	d-spacing/nm	Crystalline size/nm
V_2O_5 xerogel	7.5	1.18	7.39
PAn/ V_2O_5	6.3	1.39	6.45
γ -PAn/ V_2O_5	6.5	1.35	6.46

2.2 辐照对 PAn/ V_2O_5 杂化材料电性能和电化学性能的影响

图 5 为辐照前后 PAn/ V_2O_5 纳米复合材料的循环伏安曲线。可见, 经 ^{60}Co γ 射线辐照的 PAn/ V_2O_5 的循环伏安峰值电流较未辐照的 PAn/ V_2O_5 循环伏安峰值电流高。意味着 ^{60}Co γ 射线辐照处理有利于提高 PAn/ V_2O_5 的嵌锂容量。这是由于经 ^{60}Co γ 射线辐照, 纳米复合材料中部分 V^{4+} 被氧化为 V^{5+} , 从而提高 V^{5+} 的比例, 因而提高纳米复合材料的嵌锂容量。

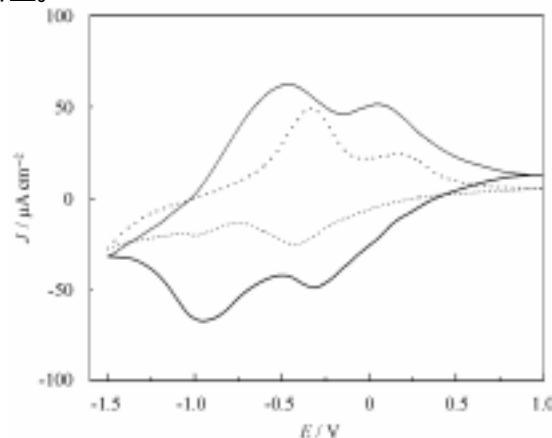


Fig.5 Cyclic voltammograms of PAn/ V_2O_5 (dotted line) and γ -PAn/ V_2O_5 (solid line)

从表 2 看出, 聚苯胺的插入明显改善了 V_2O_5 的电导率, $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米复合材料的电导率从 V_2O_5 干凝胶的 $1.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 提高到 $3.75 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。然而 ^{60}Co γ 射线辐照对纳米复合材料的电导率的改善是不明显的。

Table 2 Room temperature conductivity of V_2O_5 xerogel and the nanocomposites before and after irradiation

Sample	Conductivity (S/cm)
V_2O_5 xerogel	1.2×10^{-5}
$\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$	3.75×10^{-3}
$\gamma\text{-PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$	5.48×10^{-3}

3 结论

采用原位插层聚合合法合成了 $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米复合材料, 并用 TGA、FTIR、XRD、电导率及循环伏安测试等手段研究了 ^{60}Co γ 射线辐照对纳米复合材料结构与性能的影响。结果表明, ^{60}Co γ 射线辐照可以使 V_2O_5 片层间的低分子量苯胺齐聚物转化为大分子量的聚苯胺, 从而提高纳米复合材料热稳定性; 同时嵌锂能力也得到明显改善。且辐照对纳米复合材料的层状结构几乎没有影响。

参考文献

- Passerini S, Ressler J J, Le D B, *et al.* *Electrochem Acta*, 1999, **44**(13): 2209-2217
- Passerini S, Chang D, Chu X, *et al.* *Chem Mater*, 1995, **7**(4): 780-785
- Baddour R, Pereira-Ramos J P, Messina R, *et al.* *J Electroanal Chem*, 1991, **314**: 81-101
- Kanatzidis M G, Wu C G. *J Am Chem Soc*, 1989, **111**(11): 4139-4141
- Huguenin F, Torresi R M, Buttry D A. *J Electrochem Soc*, 2002, **149**(5): A546-A553
- 王庚超, 苏静, 张敏璐, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, **20**(3): 53-56
WANG Gengchao, SU Jing, ZHANG Minlu, *et al.* *Polym Mater Sci Eng*, 2004, **20**(3): 53-56
- Harreld J, Wong H P, Dave B C, *et al.* *J Non-Cryst Solids*, 1998, **225**: 319-324
- Goward G R, Leroux F, Nazar L F. *Electrochem Acta*, 1998, **43**(10-11): 1307-1313
- Chen W, Xu Q, Hu Y S, *et al.* *J Mater Chem*, 2002, **12**(6): 1926-1929
- Wu C G, DeGroot D C, Marcy H O, *et al.* *Chem Mater*, 1996, **8**(8): 1992-2004
- Lira-Cantú M, Gómez-Romero P. *J Electrochem Soc*, 1999, **146**(6): 2029-2033
- Huguenin F, Gambardella M T P, Torresi R M, *et al.* *J Electrochem Soc*, 2000, **147**(7): 2437-2444
- Leroux F, Goward G, Power W P, *et al.* *J Electrochem Soc*, 1997, **144**(11): 3886-3895
- Formichev V V, Vkrainskaya P I, Ilyin T M. *Spectrochim Acta Part A*, 1997, **53**(11): 1833-1837

Effect of ^{60}Co γ -ray irradiation on structure and properties of polyaniline/ V_2O_5 nanocomposite

WANG Gengchao WANG Lin LI Xingwei LI Chunzhong

(School of Materials Sci. and Eng., Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

ABSTRACT A nanocomposite consisting of vanadium pentoxide (V_2O_5) and polyaniline (PAn) was prepared by *in-situ* intercalative polymerization, and irradiation effects on structure and properties of the $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ nanocomposite have also been investigated by using thermogravimetric analysis, FT-IR, X-ray diffraction, conductivity measurement and cyclic voltammetry. The results show that irradiation is of advantage to improvement of thermal stability and specific capacity of $\text{PAn}/\text{V}_2\text{O}_5$ nanocomposite for rechargeable lithium batteries. However, irradiation has no effect on interlayer spacing of V_2O_5 xerogel and crystalline size obviously.

KEYWORDS Polyaniline, Vanadium pentoxide, Nanocomposite, ^{60}Co γ -ray irradiation

CLC O625.63, O614.51