

УДК 541.138

ОРГАНІЧНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ КСЕРОГЕЛЮ ОКСИДУ ВАНАДІЮ

Б. Остапович¹, М. Бужанська²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Львівська комерційна академія,
вул. У. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна

Вивчено властивості полімерного композита V₂O₅-поліанілін, одержаного в ході окисної поліконденсації аніліну в середовищі гелю оксиду ванадію та можливості його застосування як катодного матеріалу в літєвому хімічному джерелі струму. Методом ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії досліджено будову синтезованих сполук.

Ключові слова: ксерогель, оксид ванадію, полімерний композит, поліанілін, хімічні джерела струму.

Дослідження нанотубулярних структур на основі оксидів 3d-елементів, які утворюють ліотропні рідкокристалічні системи, де паличкоподібні частинки мають високий ступінь упорядкування уздовж аксіальної осі, і надалі становлять інтерес, оскільки в разі висихання таких колоїдних утворень формуються ксерогелі з частково впорядкованою шаруватою структурою, а гібридні органічно-неорганічні матеріали, створені на їхній основі, уже сьогодні широко застосовують як каталітичні, сенсорні й електрохімічні системи [1–5]. Основні роботи в цьому напрямі пов'язані зі спробами інтеркаляції в структуру ванадій-оксидних нанотрубок різних органічних похідних, зокрема, провідних полімерів, а також неорганічних катіонів для розробки прототипів вторинних джерел струму нового покоління, що мають рекордну ємність [6].

Особливий інтерес у дослідників викликає золь-гелевий метод синтезу композита V₂O₅ – π-спряжений полімер, за якого окиснювальна поліконденсація мономеру зумовлена іоном V^{m+}, що входить до складу наповнювача. Унаслідок висушування золю V₂O₅·nH₂O утворюється крихкий гель, у якому є частинки із жорстким каркасом, у тілі якого формується велика кількість капілярів, куди можуть бути включені мономерні молекули, у разі полімеризації яких утворюються наповнені полімерні композити [7,8].

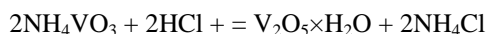
Як мономер обрано анілін – електропровідний полімер, який сумісний з багатьма оксидами (TiO₂, WO₃, V₂O₅, MnO₂, SiO₂, ZrO₂, SnO₂, SbO₂, CuO, YtO₂), добре адсорбується на частинках монтморилоніту, цеоліту, що робить його придатним для створення нанокомпозитів, які одержують або полімеризаційним наповненням, або матричним синтезом [9, 10].

Доцільність використання полімер-металоксидних катодних матеріалів для літєвих хімічних джерел струму (ХДС), у яких частинки оксидів металів інкорпоровані в структуру полімеру, визначена можливістю підвищення зарядної ємності полімерних катодів, а також поліпшенням ефективності зарядно-розрядних характеристик оборотного літєвого ХДС [11–13]. Детальну увагу необхідно приділяти як матеріалу, з якого виготовлений катод, так і впливу умов синтезу компонентів композитного катодного матеріалу на його властивості, оскільки ефективність деполіаризатора визначена кількістю транспортованих через поверхню вглиб катода електронів і рухливістю носіїв заряду, що залежатиме від розміру та морфології структурних частинок композита, які формуються в ході синтезу.

Ми синтезували золь $V_2O_5 \times nH_2O$, одержали композит поліанілін–ксерогель, дослідили його властивості, а також можливості практичного застосування, зокрема, як катодного матеріалу в перезарядному літєвому ХДС.

Для синтезу ксерогелю використовували метаванадат амонію та хлоридну кислоту марки ч., анілін марки ч.д.а., який перед застосуванням переганяли у вакуумі в атмосфері аргону.

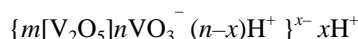
Золь-гелевий метод синтезу ксерогелю $V_2O_5 \times nH_2O$ ґрунтується на взаємодії метаванадату амонію з концентрованою хлоридною кислотою [14]. Для цього наважку 2 г метаванадату амонію диспергують у 5 мл концентрованої хлоридної кислоти. Процес взаємодії описує сумарне рівняння реакції



Утворений осад ванадій (V) оксиду поміщають на фільтр лійки з колбою Бунзена і промивають дистильованою водою, доки через фільтр не почне проходити темно-бурий колоїдний розчин ванадій (V) оксиду.

Діалізне очищення продуктів реакції від розчинів електролітів проводили, використовуючи ацетат-целюлозну мембрану (оскільки до їхнього складу входили йони амонію NH_4^+ і хлориду Cl^- , наявність яких впливатиме на стійкість одержуваного золю $V_2O_5 \times nH_2O$).

Будову утворених міцел золю $V_2O_5 \times nH_2O$ можна описати так :



Доказом негативного заряду частинок, які входять до складу міцели, слугують результати електрофорезу, за якого спостерігали переміщення забарвленої межі золю до позитивно зарядженого електрода; числове значення ξ -потенціалу становило 90,3 мВ.

Композит V_2O_5 –поліанілін синтезували додаванням водного розчину аніліну (1,8 мл аніліну на 48,2 мл H_2O) упродовж 2 год до гелю ванадій оксиду (0,16 моль/л) за інтенсивного перемішування й охолодження реакційної суміші (від 0 до +5 °С), яку залишали в реакторі до наступного дня. Після завершення реакції пастоподібний продукт переносили на чашку Петрі й висушували за кімнатної температури, а потім 50 °С під вакуумом до сталої маси.

Одержаний гідрогель $V_2O_5 \times nH_2O$ та гібридний V_2O_5 –поліаніліновий композит досліджували методом термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії.

На рис. 1 показано результати термогравіметричного аналізу висушеного у вакуумі при 50 °С зразка гелю $V_2O_5 \times nH_2O$. Як бачимо з рис. 1, у ході нагрівання колоїдної системи в інтервалі температур до 600 °С в зразку відбуваються такі зміни: випаровування абсорбційної води від 30 до 240 °С, втрата кристалізаційної води

простежується в межах 350–400 °С, що супроводжується піком на кривій DTG та відповідними ендотермічними піками на кривій DTA. Розрахунок маси втраченої кристалізаційної води дає змогу запропонувати брутто формулу гелю $V_2O_5 \times 0,22H_2O$.

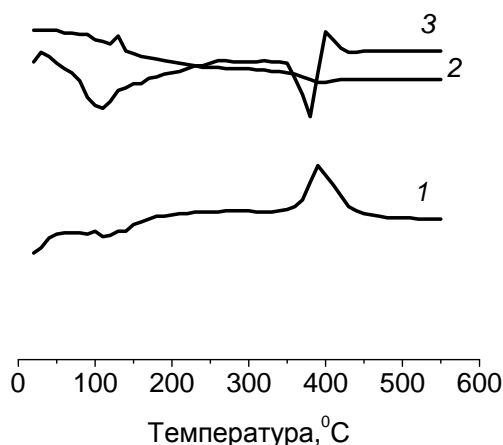


Рис. 1. Дериwатографічні криві висушеного при 50 °С зразка гелю $V_2O_5 \times 0,22H_2O$. Умови запису термограми: TG = 550 мг/250 мм, DTG = 250 мВ/250 мм, DTA = 500 мВ/250 мм, $V_{д.стр.} = 5$ мм/хв, $V_{нагріву} = 7$ град/хв. 1 – (DTG) – крива швидкості втрати маси, 2 – (TG) – крива втрати маси, 3 – (DTA) – крива швидкості тепловиділення

Аналіз кривих DTG та DTA засвідчує, що в температурному інтервалі 60–160 °С композит гідрогель V_2O_5 -поліанілін втрачає фізично зв'язану воду (рис. 2), а в межах 200–300 °С втрачається хімічно зв'язана кристалізаційна вода. В інтервалі температур 300–350 °С спостерігають зменшення маси зразка, очевидно, унаслідок видалення низькомолекулярних продуктів окислення аніліну, а при 450–550 °С на кривій DTG спостерігається пік, який можна віднести до втрати маси зразка внаслідок деструкції поліаніліну.

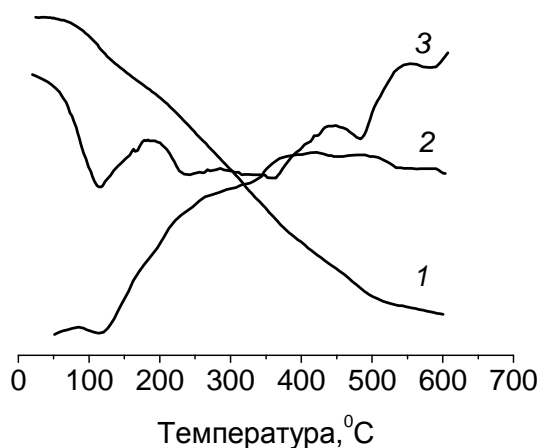


Рис. 2. Дериwатографічні криві композита $V_2O_5 \times 0,22H_2O \times (C_6H_5NH)_{0,3}$. Умови запису термограми ті ж, що й на рис. 1.

Розрахунок кількості складових компонентів у зразку композита в ході аналізу TG-кривої засвідчує, що до його складу входить 3,96 г кристалізаційно зв'язаної води та 27,6 г зв'язаного поліаніліну, тобто брутто-формулу одержаного композиту можна записати так: $V_2O_5 \times 0,22H_2O \times (C_6H_5NH)_{0,3}$.

В ІЧ-спектрах ксерогелю $V_2O_5 \times nH_2O$ виявляються смуги поглинання 1605, 1004, 840, 730 і 537 cm^{-1} , які можуть відповідати $\delta(H-O-H)$, $\nu(V=O)$, $\delta(V-O-H)$, $\delta(V-O-V)$ і $\delta(V-O)$. Зафіксовано також розщеплення смуги при 772 cm^{-1} [$\nu_{as}(V-O-V)$] і зміщення максимумів поглинання в короткохвильову ділянку порівняно зі спектром пентаоксиду ванадію (рис. 3), що зумовлено взаємодією атомів кисню та ванадію з молекулами інтеркаляту.

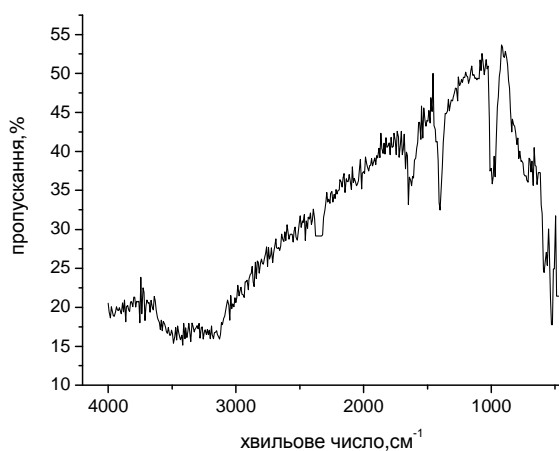


Рис. 3. ІЧ-спектр ксерогелю $V_2O_5 \times 0,22H_2O$, який використовували для синтезу композита V_2O_5 -поліанілін. Таблетка з KBr

Дослідження будови одержаних композитів методом ІЧ-спектроскопії дає змогу зробити висновок, що до складу композита поряд із оксидом ванадію входять макромолекули поліаніліну. У спектрі композита (рис. 4) виявляються смуги поглинання з максимумом при 3440 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням N-H

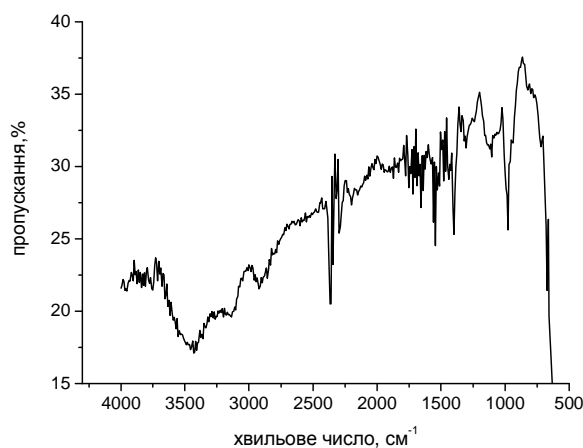
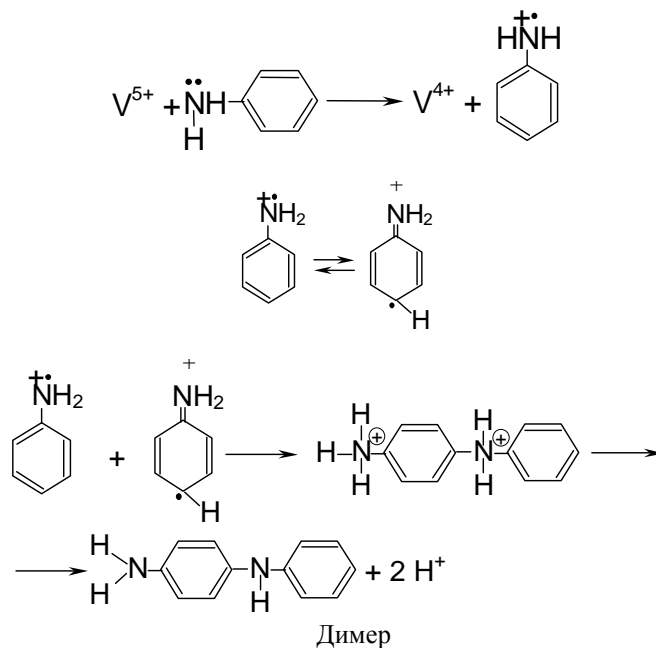


Рис. 4. ІЧ-спектр композита $V_2O_5 \times 0,22H_2O \times (C_6H_5NH)_{0,3}$. Таблетка з KBr

зв'язку; валентні коливання атомів у зв'язках C=N для хіноїдної та бензоїдної форм виявляються при 1 560 і 1 480 cm^{-1} , піки поглинання при 1 495 і 1 240 cm^{-1} можна зачислити до скелетних коливань C-N зв'язку для бензоїдної форми, а пік при 1 125 cm^{-1} – до хіноїдної форми поліаніліну, смуга поглинання при 795 cm^{-1} належить до коливань атомів у зв'язках C-C і C-H бензоїдної форми.

Одержані поліанілінові композити із системою полі- π -спряжених зв'язків в органічному ланцюзі макромолекул, втілених у макроструктуру ксерогелю $\text{V}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$, можна розглядати як сполуки інтеркаляційного типу із перенесенням електрона з неподіленої пари атома азоту поліанілінового ланцюга на йон ванадію, який входить до просторової кристалічної ґратки ванадій (V) оксиду [15]. Між компонентами реакційної суміші (анілін + $\text{V}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$) відбувається окисно-відновна реакція, у ході якої анілін та його похідні піддаються окиснювальній поліконденсації, а йони ванадію відновлюються, залишаючись включеними в кристалічну ґратку ксерогелю, оскільки в окисно-відновній реакції відбувається перенесення електрона від одного реагента (відновник) до іншого (окисник):



Після депротонізації димеру може відбуватися окиснення його і взаємодія із первинним катіон-радикалом або з подібним до нього димерним продуктом окиснення. Унаслідок цих реакцій відбувається ріст ланцюга аж до полімерного [16].

Одержаний композиційний матеріал був використаний для виготовлення літійового джерела струму. Схема елемента мала такий вигляд:



Щоб оцінити можливе практичне використання електроактивних полімерних матеріалів як позитивних електродів ХДС, ми розглянули заряд-розрядні характеристики й електричні параметри ХДС з полімерним композиційним матеріалом, який

виконував функції катода. Розряд елемента проводили при постійному опорі зовнішнього кола (2 кОм), заряд елемента відбувався в гальваностатичному режимі. Питомі характеристики (ємності та енергії) розраховували без урахування маси електроліту та конструкційних матеріалів.

Ми досліджували макети хімічних джерел струму призматичного типу, виготовлені за триелектродною схемою – два літєві електроди розміром 2×4 см і один електрод на основі композита. У цьому разі як електроліт використовували 1 М розчин LiClO_4 в ацетонітрилі, а сепаратором слугував пористий поліпропілен. Для виготовлення позитивного електрода брали 3 г електроактивної суміші, до якої, щоб поліпшити електропровідність, крім електропровідного полімеру, додавали 20 % “розширеного” графіту (ABG-81).

Ці елементи мали напругу розімкнутого кола 3,20–3,62 В, що добре узгоджується з результатами, викладеними у праці [16]. Питомі характеристики елемента – питома ємність та питома енергія, розраховані інтегруванням розрядних кривих, були в межах 248–298 А·год/кг.

Як свідчать дані розряду елемента, протягом другого–третього циклів простежується зменшення питомої ємності із 248 до 169 А·год/кг та збільшення внутрішнього опору елемента з наступним поліпшенням та стабілізацією їхніх значень після четвертого–п'ятого циклів, що можна пояснити досягненням рівноважних умов окисно-відновної реакції та взаємодією літєвого анода із залишковою водою, адсорбованою електролітом і деінтеркальованою внаслідок проникання рідкого електроліту в міжшарові ділянки ксерогелю. Електропровідність синтезованого композита є в межах $2,42 \times 10^{-4}$ См/см, що задовольняє вимогам до застосування як електродних матеріалів у ХДС (рис. 5).

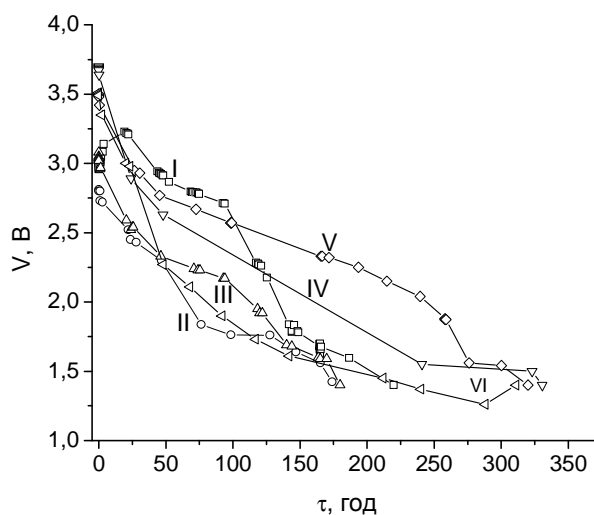


Рис. 5. Розрядні криві макета літєвого ХДС $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5 \times 0,22\text{H}_2\text{O} \times (\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH})_{0,3}$; I–VI – номер циклу

Як відомо, напруга розімкненого кола чарунки не залежить від товщини полімерної плівки, проте на неї значно впливає метод синтезу і приготування поліаніліну. Значення напруги розімкненого кола заряджених елементів повільно зменшується з

часом, що можна пояснити саморозрядом джерела струму. Числові значення питомої ємності поліанілінових анодів дещо поліпшуються зі збільшенням кількості заряд-розрядних циклів, що, очевидно, пов'язано із повнішим проникненням електроліту до поверхні полімерних шарів, інтеркальованих в структуру ксерогелю, та збільшенням кількості протиіонів.

Отже, ІЧ-спектроскопічно і дериватографічним аналізом ідентифікована структура інтеркалату поліанілін–ксерогель $V_2O_5 \times nH_2O$. Імовірний склад синтезованої сполуки відповідає брутто формулі $(C_6H_4NH)_{0,30} \times V_2O_5 \times 0,22H_2O$. Композит одержано полімеризаційним наповненням, при окисній поліконденсації аніліну в середовищі гелю V_2O_5 , відновленні ванадію з включенням його йону в кристалічну ґратку ксерогелю.

1. *Moriguchi I, Matsuo K, Yamada H.* Porous V_2O_5 /Carbon Nano-composites electrodes for rechargeable power sources with large capacity and high power // Nagasaki Symposium on Nano-Dynamics. 2009. P. 46–47.
2. *Cantalini C. et al.* Characterization of sol-gel prepared WO_3 thin films as a gas sensor // J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, surfaces, and films. 1999. Vol. 17. N 4. P. 1873–1875.
3. *Ragupathi P., Shivakumara S., Vasan H. N. et al.* Preparation of nanostrip V_2O_5 by the polyol method and its electrochemical characterization as cathode material for rechargeable lithium batteries // J. of Phys. Chem. 2008. Vol. 112. N 42. P. 16700–16707.
4. *Wu-yuan Zou, Wei Wang, Ben-lin He et al.* Supercapacitive properties of hybrid films of manganese dioxide and polyaniline based on active carbon in organic electrolyte // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. P. 1249–1254.
5. *Sun W., Qin P., Gao H. et al.* Electrochemical DNA biosensor based on chitosan/nano- V_2O_5 /MWCNTs composite film modified carbon ionic liquid electrode and its application to the LAMP product of *Yersinia enterocolitica* gene sequence // Biosens. Bioelectron. 2010. Vol. 25. N 6. P. 1264–1270.
6. *Novak P., Muller K., Santhanam K.S.V., Haas O.* Electrochemically Active polymers for rechargeable batteries // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. N 6. P. 207–281.
7. *Liu J., Zhou Y., Wang J. et al.* Template-free solvothermal synthesis of yolk-shell V_2O_5 microspheres as cathode materials for Li-ion batteries // The Royal Soc. of Chem. 2011. Vol. 47. N 37. P. 10380–10382.
8. *Liu J., Xia H., Xue D. et al.* Double-shelled nanocapsules of V_2O_5 -based composites as high-performance anode and cathode materials for Li ion batteries // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. N 34. P. 12086–12094.
9. *Haili Xu, Qi Cao, Xianyou Wan et al.* Properties and chemical oxidation polymerization of polyaniline/neutral red/ TiO_2 composite electrodes // Eur. Polym. J. 2009. Vol. 45. P. 2701–2707.
10. *Xiaofeng Lu, Wanjin Zhang, Ce Wang, Ten-Chin Wen.* One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications // Progress in Polymer Science. 2011 Vol. 36. Is. 5. P. 671–712.
11. *Yong Zhang, Hui Feng, Xingbing Wu et al.* Progress of electrochemical capacitor electrode materials // Curr. Appl. Phys. 2004. Vol. 4. P. 402–406.
12. *Gurunathan K., Amalnerkar D.P., Trivedi D.C.* Synthesis and characterization of conducting polymer composite (PAn/ TiO_2) for cathode material in rechargeable battery // Mat. Lett. 2003. Vol. 57. P. 1642–1648.

13. Ковальчук Є.П., Остапович Б.Б., Селедець М.В., Турик З.Л. Хімічні джерела струму із гібридними катодами на основі поліанілінів і ксерогелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$ // Укр. хім. журн. 2005. Т. 71. № 3. С. 52–55.
14. Kutsenko A.S., Maloletov S.M., Kuchmii S.Ya. Physicochemical and nonlinear-optical properties of V_2O_5 quantum dots and quantum rods in PVA // Ukr.J. Phys. 2004. Vol. 49. N 12A. P. 34–41.
15. Kanatzidis M.G., Wu C.G., Masy H.O., Kannewurf C.R. Conductive-polymer bronzes. Intercalated polyaniline in vanadium oxide xerogels // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 4139–4141.
16. Захарова Г.С., Волков В.Л. Интеркаляционные соединения на основе ксерогеля оксида ванадия (V) // Успехи химии. 2003.Т. 72. № 4. С. 346–362.

ORGANIC-INORGANIC COMPOSITES BASED ON VANADIUM OXIDE XEROGEL

B. Ostapovych¹, M. Buzhanska²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

²*Lviv Academy of Commerce,
Samchouk Str., 9, 79011 Lviv, Ukraine*

The properties of polymer composite xerogel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ –electrically conductive polymer and its possible use as cathode material in lithium-ion batteries were studied. By IR spectroscopy and thermogravimetry the structure of the composite was investigated.

Key words: xerogel, vanadium oxide, polymer composite, polyaniline, chemical power sources.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КСЕРОГЕЛЯ ОКСИДА ВАНАДИЯ

Б. Остапович¹, М. Бужанская²

¹*Львовський національний університет імені Івана Франко,
ул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львов, Україна*

²*Львівська комерційна академія,
ул. У. Самчука, 9, 79011 Львов, Україна*

Изучено свойства полимерного композита V_2O_5 –полианилин, полученного при окислительной поликонденсации анилина в среде геля оксида ванадия, а также возможности его применения как катодного материала в литиевых химических источниках тока. Методом ИК-спектроскопии и термогравиметрии исследовано строение синтезированных соединений.

Ключевые слова: ксерогели, оксид ванадия, полимерный композит, полианилин, химические источники тока.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011