

УДК 541.6+541.136:544.032.2

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕХАНОХІМІЧНО ОДЕРЖАНИХ  
НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ ТА  
НАНОСТРУКТУРОВАНІХ ДИСУЛЬФІДІВ МОЛІБДЕНУ ТА ВОЛЬФРАМУ  
ЯК ЕЛЕКТРОДІВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ**Гаврильчик Н. В.<sup>1</sup>, Козаренко О. А.<sup>2</sup>, Дядюн В. С.<sup>2</sup><sup>1</sup> Київський національний університет технологій та дизайну<sup>2</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

**Мета.** Дослідити електрохімічні функціональні властивості механохімічно одержаних наноконкомпозитів на основі поліаніліну та дихалькогенідів молібдену та вольфраму.

**Методика.** В основу роботи покладено дослідження механохімічно одержаних наноконкомпозитних матеріалів як перспективних електродів суперконденсаторів. Дослідження проводили з використанням методів трансмісійної електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції та електрохімічних методик, таких як циклічна вольтамперометрія, хронопотенціометрія.

**Результати.** Механохімічним способом одержано наноконкомпозити на основі поліаніліну та наноструктурованих  $MoS_2$  та  $WS_2$  з різним вмістом полімеру. Досліджено електрохімічні характеристики одержаних наноконкомпозитів  $nMoS_2/ПАН$  та  $nWS_2/ПАН$  та показано, що такі матеріали можуть бути використані як активні компоненти електродів суперконденсаторів. Показано, що питома ємність таких матеріалів може досягати 405 та 450  $\Phi/g$  для  $nMoS_2/ПАН(75)$  та  $nWS_2/ПАН(75)$ , відповідно. Встановлено, що найбільші значення ємності при високих швидкостях розгортки потенціалу мають наноконкомпозити з найбільшим вмістом неорганічної складової:  $nMoS_2/ПАН(25)$  та  $nWS_2/ПАН(25)$ , що, вірогідно, пов'язано з невеликою товщиною шар полімеру навколо неорганічних наночасток, що може значно полегшувати транспорт аніонів-допантів в процесі заряду-розряду.

**Наукова новизна.** Запропоновано новий механохімічний метод одержання наноконкомпозитних матеріалів.

**Практична значимість.** Одержані наноконкомпозити можуть бути використані як ефективні електроди суперконденсаторів.

**Ключові слова:** наноконкомпозити, механохімія, суперконденсатори, поліанілін, дисульфід молібдену, дисульфід вольфраму

Суперконденсатори (СК) привертають увагу багатьох дослідників завдяки більш високим значенням питомої потужності та більш тривалому строку служби порівняно з акумуляторами, що є необхідним для застосування їх в якості накопичувачів енергії в багатьох пристроях (електроніка, сонячні елементи, електромобілі та ін.) [1]. СК можна класифікувати на дві категорії залежно від механізму накопичення заряду: (1) конденсатори подвійного шару, робота яких базується на збереженні заряду за рахунок нефарадеевського процесу зарядження подвійного електричного шару (ПЕШ) на

границі розподілу електрод/електроліт; (2) псевдоємнісні конденсатори, які функціонують за рахунок перебігу швидкого зворотного фарадеєвського редокс процесу.

Зазвичай в якості електродів СК першого типу використовують вуглецеві матеріали [1], в той час як електрохімічно активні полімери або сполуки перехідних металів застосовуються в СК, що відносяться до другого типу [2]. Основним недоліком СК першого типу є невисокі значення питомої ємності ( $\leq 100$  Ф/г), а другого – невеликий строк служби та саморозряд елементів [1-3]. У зв'язку з цим основною стратегією створення електродів нового покоління для СК може бути поєднання на нанорозмірному рівні в одному матеріалі компонентів з різним типом збереження заряду. Так, на прикладі нанокompatитів  $\text{RuO}_2$ /вуглець, де  $\text{RuO}_2$  зберігає заряд за рахунок протікання редокс реакції, а вуглець – за рахунок зарядження ПЕШ, було продемонстровано значне покращення електрохімічних характеристик електродів СК [4].

Дисульфід молібдену ( $\text{MoS}_2$ ) та дисульфід вольфраму ( $\text{WS}_2$ ) являються перспективними неорганічними матеріалами для використання їх у складі електродів СК. Це пов'язано з тим, що кристали  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) сформовані шарами ковалентно зв'язаних атомів молібдену(вольфраму) та сірки, а взаємодія між ними забезпечується силами Ван-дер-Ваальсу, що обумовлює можливість їх наноструктурування шляхом деламінування подібно до графіту в графен [5]. Таке розшарування вказаних сполук може призвести до формування електродів з розвиненою поверхнею, що створює умови для зберігання енергії за рахунок зарядки ПЕШ.

З іншого боку ЕПП, зокрема поліанілін (ПАН), являються не менш перспективними матеріалами для застосування їх у складі електродів СК. Це обумовлено їх високою фарадеєвською активністю [6], електропровідністю [7], значеннями питомої ємності, розвиненою поверхнею [7], а також простотою синтезу [8].

### ***Постановка завдання***

Метою даної роботи було одержати гібридні нанокompatити на основі ПАН та розшарованих  $\text{MoS}_2$  і  $\text{WS}_2$ , дослідити їх будову та функціональні електрохімічні характеристики в якості електродів СК. Для одержання вказаних матеріалів використовували механохімічний спосіб, оскільки раніше було показано його ефективність у випадку створення катодних гібридних нанокompatитних матеріалів типу ЕПП/ $\text{V}_2\text{O}_5$  [9] ПАН/ $\text{LiFePO}_4$  [10],  $\text{MoS}_2$ /ПАН [11].

*Результати досліджень*

Процедура синтезу наноструктурованих  $\text{MoS}_2$  та  $\text{WS}_2$  ( $n\text{MoS}_2$  та  $n\text{WS}_2$ ) полягала в наступному: суху суміш 50 мг  $\text{MoS}_2$  або  $\text{WS}_2$  та 2,0 г  $\text{NaCl}$  механохімічно обробляли в агатовому розмельному стакані планетарного кульового млина Pulverisette 6 (Fritsch, Німеччина) при швидкості обертання 500 об./хв протягом 1 години. Продукт ретельно промивали водою для видалення солі та висушували на повітрі при  $60^\circ\text{C}$ .

Для одержання електропровідного полімеру ПАн 10 г (0,077 моль) гідрохлорида аніліну розчиняли в 250 мл 1М  $\text{HCl}$ . Попередньо в 500 мл дистильованої води розчиняли 14,04 г (0,0616 моль) персульфату амонію. Мольне співвідношення мономер/окисник складало 1:0,8. Розчин гідрохлорида аніліну поміщали в крижану баню и доводили температуру до  $0-5^\circ\text{C}$ . Потім при постійному перемішуванні до розчину поступово через крапельну воронку додавали розчин персульфату амонію. Після чого синтез проводили протягом 3 годин. Одержаний темно-зелений осад відразу ж ретельно промивали етанолом для видалення органічних домішків з подальшою промивкою водним розчином 0,01М  $\text{HCl}$  для вилучення неорганічних залишків. Основу емеральдину одержували шляхом дедопування ПАн в 2% розчині гідроксиду амонію з наступним висушуванням у вакуумній шафі при  $80^\circ\text{C}$ .

Наноккомпозити на основі ПАн та  $n\text{MoS}_2$  або  $n\text{WS}_2$  –  $n\text{MoS}_2/\text{ПАн}$  та  $n\text{WS}_2/\text{ПАн}$  – одержували шляхом механохімічної обробки сухої суміші 2 г ПАн та відповідної кількості  $n\text{MoS}_2$  або  $n\text{WS}_2$  з вмістом 25, 50 та 75 ваг.% (відповідно  $n\text{MoS}_2/\text{ПАн}(75)$ ,  $n\text{MoS}_2/\text{ПАн}(50)$ ,  $n\text{MoS}_2/\text{ПАн}(25)$ ) у випадку  $n\text{MoS}_2$  та  $n\text{WS}_2/\text{ПАн}(75)$ ,  $n\text{WS}_2/\text{ПАн}(25)$ ,  $n\text{MoS}_2/\text{ПАн}(75)$  у випадку  $n\text{WS}_2$ ) при однакових умовах синтезу. Наноккомпозити  $n\text{MoS}_2/\text{ПАн}$  та  $n\text{WS}_2/\text{ПАн}$  використовували для подальших досліджень без будь-якої додаткової обробки.

Для вивчення морфології зразків наноккомпозитів використовували метод трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Електронні мікрофотографії наночасток синтезованих матеріалів були отримані за допомогою мікроскопа TEM125K (SELM), працюючого при потенціалі 100 кВ з роздільною здатністю 0,3 нм, причому зразки наносилися на аморфну вуглецеву плівку, що покривала підкладку з мідної сітки. На вказаному мікроскопі були також проведені виміри електронної дифракції. Дослідження рентгенівської дифракції порошків одержаних наноккомпозитів проводили

на дифрактометрі D8 ADVANCE (Bruker) з використанням фільтрованого  $\text{Cu K}\alpha$  випромінювання в інтервалі кутів  $2\theta=1-70^\circ$  з кроком в 0,05.

Для проведення електрохімічних досліджень методом ЦВА використовували потенціостат-гальваностат  $\mu\text{AUTOLAB III/FRA2}$  (ECO CHEMIE). Експерименти проводили в триелектродній електрохімічній комірці. Склад робочого електроду: активний матеріал 75 ваг.%, струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) – 15 ваг. % і полімерне в'язуче, в якості якого використовували полі(виніліденфторид-со-гексафторопропілен) (Aldrich) – 10%. Робочий електрод на основі нанокompatитів готували шляхом додавання до активного компоненту 10 ваг. % полімерного в'язучого та нанесення з дисперсії в ацетоні на склографітову пластину площею  $1,5 \text{ см}^2$ . В якості протиелектроду служила платинова пластина площею  $6 \text{ см}^2$ , а електроду порівняння – електрод  $\text{Ag/AgCl}$  ( $\text{Li/Li}^+$ ,  $E= 0.22 \text{ В}$  відн. нормального водневого електроду.). ЦВА реєстрували в 1 М розчині  $\text{HCl}$ . Циклування потенціалу проводили у діапазоні  $-0.2-1.0 \text{ В}$  відн.  $\text{Ag/AgCl}$ .

Хронопотенціометричні дослідження циклування заряду-розряду проводили за допомогою комп'ютеризованого 32-канального стенду безперервної дії. Дослідження були проведені в триелектродній комірці з аналогічною конфігурацією, яку наведено вище. Циклування заряду розряду проводили у діапазоні потенціалу  $-0.2-1.0 \text{ В}$  відн.  $\text{Ag/AgCl}$ .

Перед проведенням електрохімічних досліджень робочі електроди на витримували в 1 М розчині  $\text{HCl}$  протягом години для допування полімеру. Питому ємність нанокompatитів  $\text{nMoS}_2/\text{ПАН}$  та  $\text{nWoS}_2/\text{ПАН}$  визначали з розрахунку на масу нанокompatиту.

З використанням методів трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) та рентгенівської дифракції нами були досліджені структура та морфологія одержаних нанокompatитів  $\text{nMoS}_2/\text{ПАН}$  та  $\text{nWS}_2/\text{ПАН}$ . На рис. 1 наведено ТЕМ зображення часток  $\text{nMoS}_2/\text{ПАН}$  зі складом  $\text{nMoS}_2/\text{ПАН}(75)$  (рис. 1, а) та  $\text{nMoS}_2/\text{ПАН}(25)$  (рис. 1, б). Як видно з рис. 1, а, нанокompatит  $\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$  складається з великих часток, які уявляють собою полімерну матрицю всередині якої знаходяться частки  $\text{MoS}_2$  розміром 50-100 нм. В той же час нанокompatит  $\text{nMoS}_2/\text{ПАН}(25)$  складається зі значно менших частинок (рис. 1, б), які в свою чергу також представляють собою агломерати ПАН з наночастками  $\text{MoS}_2$  всередині. Як видно з рис. 1, б, частки  $\text{nMoS}_2$  в нанокompatиті  $\text{nMoS}_2/\text{ПАН}(25)$  мають

втягнуту форму з поперечним розміром  $\sim 10-20$  нм та розташовані на меншій відстані одна від одної порівняно з  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$ .

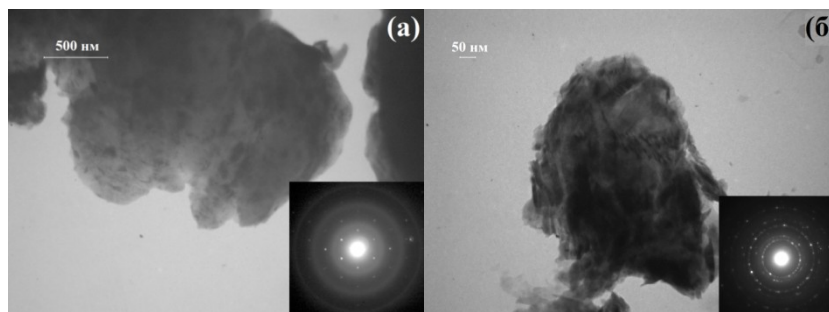


Рис. 1. ТЕМ зображення частинок нанокompозитів  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$  (а) та  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(25)$  (б)

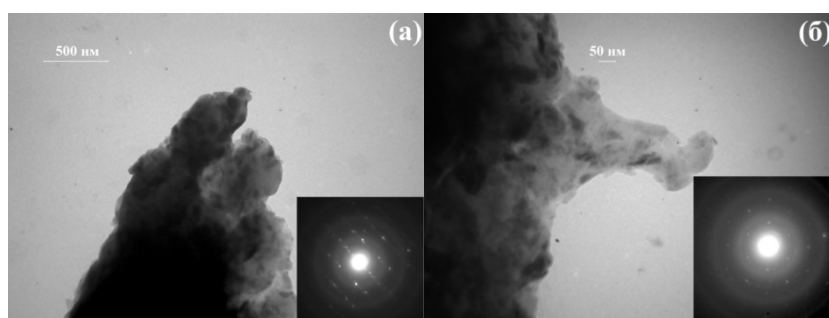


Рис. 2. ТЕМ зображення частинок нанокompозитів  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(75)$ (а) та  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(25)$  (б)

Аналогічні нанокompозити на основі  $n\text{WS}_2$  характеризуються подібною морфологією (рис. 2, а та б). У випадку нанокompозиту  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(75)$  неорганічні частки  $\text{WS}_2$  також знаходяться всередині полімерної матриці та мають середній розмір  $\sim 100$  нм (рис. 2, а). В той же час нанокompозит  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(25)$ , як і у випадку  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(25)$ , також представляє собою полімерний агломерат з вбудованими всередину частками  $n\text{WS}_2$  (рис. 2, б). В даному нанокompозиті частки  $n\text{WS}_2$  також мають витягнуту форму з поперечним розміром  $\sim 10-20$  нм. Про наявність у складі нанокompозитів часток  $\text{MoS}_2$  та  $\text{WS}_2$  також свідчать точкові електроннограми з гексагональною симетрією (рис. 1 та рис. 2).

Таким чином, порівнюючи нанокompозити  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}$  та  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}$ , видно, що при однаковому складі та різних неорганічних складових ( $\text{MoS}_2$  або  $\text{WS}_2$ ) в результаті механохімічного синтезу формуються матеріали з подібною морфологією, що, вірогідно, обумовлено їх близькою структурою.

На рис. 3 та 4 наведені рентгенівські дифрактограми одержаних нами нанокompatитів  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}$  та  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}$ . Як видно з рисунків, дифрактограми вказаних нанокompatитів включають рефлекси, отримані тільки від кристалічної структури  $\text{MoS}_2$  або  $\text{WS}_2$  та при цьому не спостерігається сигнал від ПАН, хоча його вміст в нанокompatитах  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$  (рис. 3, а) та  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(75)$  (рис. 4, а) складає 75 ваг%. Очевидно, відсутність дифракційного сигналу від полімеру обумовлене механохімічним способом одержання нанокompatитів, в результаті якого можливе не тільки додаткове розшарування часток дисульфідів, але й специфічна упаковка ланцюгів ПАН навколо них. Подібну відсутність дифракційних рефлексів також спостерігали для нанорозмірних шарів поліетилендіоксітіофену в роботі, автори якої пояснили такий ефект особливою орієнтацією макромолекул.

Особливістю будови нанокompatитів  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(50)$  та  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(25)$  також є можливість часткового формування структури типу гість-хазяїн, що проявляється у появі на їх дифрактограмах несиметричного рефлексу в області  $14^\circ$  (рис. 4, б та в). Така форма рефлексу, а саме поява гало в області малих кутів, може свідчити про збільшення міжшарового простору, що може бути обумовлено вбудовуванням макромолекул полімеру в структуру  $\text{WS}_2$ .

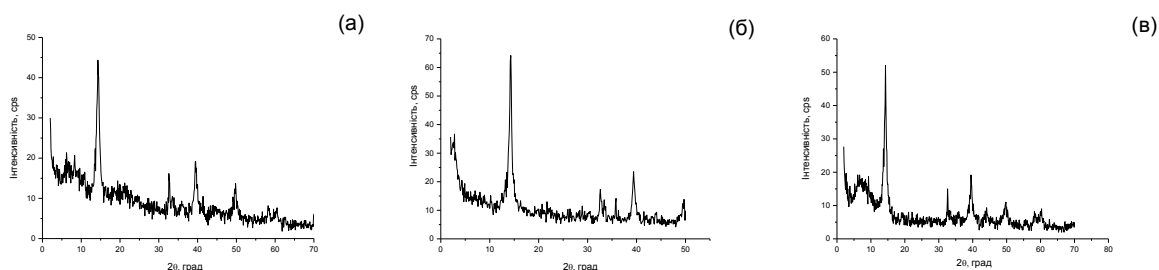


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми нанокompatитів  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$  (а),  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(50)$  (б) та  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(25)$  (в)

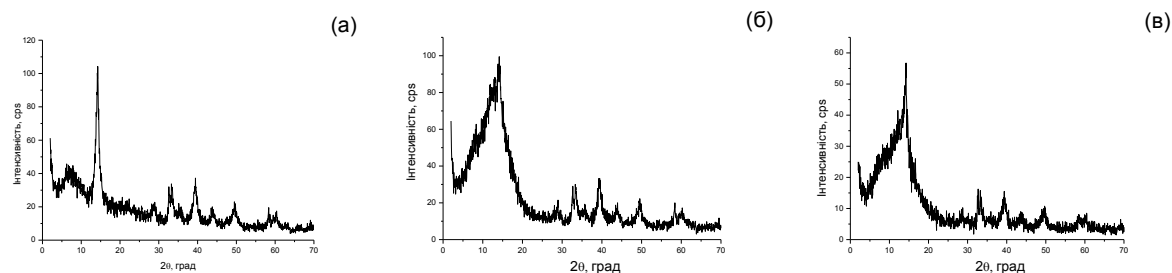


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми нанокompatитів  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(75)$  (а),  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(50)$  (б) та  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(25)$  (в)

Для визначення стабільності роботи суперконденсаторів на основі одержаних нанокompatитів  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}$  та  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}$  була досліджена можливість їх тривалого циклування заряду-розряду в гальваностатичному режимі (рис. 5). Як видно з рис. 5, а, присутність в об'ємі полімеру часток  $n\text{MoS}_2$  у випадку нанокompatиту  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$  призводить до зростання не лише питомої ємності, але і покращення її стабільності. Слід зазначити, що для нанокompatитів  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$  та  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(50)$  на початку циклування спостерігається поступове зростання ємності, що в принципі є характерним для ПАН [18, 24, 25]. Так, ємність нанокompatиту  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(50)$  на першому циклі складає  $\sim 350$  Ф/г, яка зростає і проходить через максимум ( $370$  Ф/г на 3-му циклі) і потім знижується і стабілізується при значення  $\sim 350$  Ф/г (рис. 5, а).

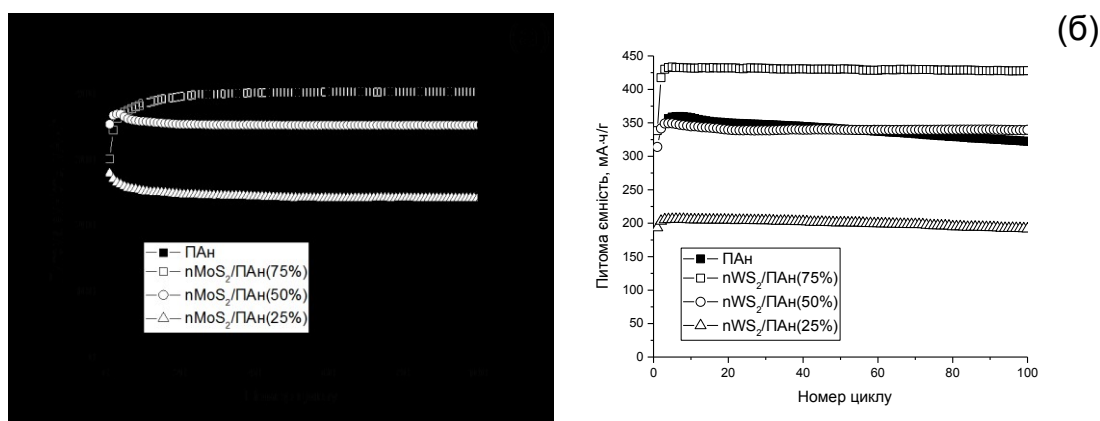


Рис. 5. Залежність розрядної ємності нанокompatитів  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}$  (а)  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}$  (б) та від кількості циклів заряду-розряду. Циклування проводили при питомому струмі 2 А/г

В той же час, нанокompatит  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$  на першому циклі має розрядну ємність  $\sim 300$  Ф/г, яка потім зростає і після 20-го циклу заряду-розряду досягає  $\sim 400$  Ф/г. При цьому на відміну від індивідуального ПАН нанокompatити  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$  та  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(50)$  проявляють високу стабільність (рис. 5, а).

За своїми розрядними характеристиками нанокompatит з високим вмістом  $n\text{MoS}_2$  –  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(25)$  – істотно відрізняється від  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$  та  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(50)$ . Як видно з рис. 5, а, питома ємність цього матеріалу на початку циклування заряду-розряду зменшується від 280 Ф/г (1 цикл) до 240 Ф/г (20 цикл) і при подальшому циклуванні майже не змінюється.

Електрохімічна поведінка СК на основі  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}$  (рис. 5, б) подібна до такої для  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}$  (рис. 5, а). Як і у випадку  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}$  для таких нанокompatитів на

початку циклування спостерігається поступове зростання питомої ємності та її незмінність протягом циклування заряду-розряду, що свідчить про стабілізуючу дію наночасток  $WS_2$  на електрохімічну роботу СК. Однак, при цьому проявляються і певні відмінності. Так, порівнюючи питомі ємності нанокompatитів  $nMoS_2/PAH$  і  $nWS_2/PAH$  з подібним складом видно, що ємність нанокompatиту  $nMoS_2/PAH(75)$  менша ємності  $nWS_2/PAH(75)$ , ємності нанокompatитів  $nMoS_2/PAH(50)$  і  $nWS_2/PAH(50)$  близькі, а ємність нанокompatиту  $nMoS_2/PAH(25)$  має більше значення ніж у випадку  $nWS_2/PAH(75)$ :

$$Q(nMoS_2/PAH(75))= 405 \text{ Ф/г}$$

$$Q(nWS_2/PAH(75))= 430 \text{ Ф/г}$$

$$Q(nMoS_2/PAH(50))= 350 \text{ Ф/г}$$

$$Q(nWS_2/PAH(50))= 340 \text{ Ф/г}$$

$$Q(nMoS_2/PAH(25))= 245 \text{ Ф/г}$$

$$Q(nWS_2/PAH(75))= 200 \text{ Ф/г}$$

Така відмінність у електрохімічній поведінці вказаних матеріалів, очевидно, пов'язана з природою неорганічної складової та взаємодією між компонентами в нанокompatитах  $nMoS_2/PAH$  і  $nWS_2/PAH$ . Тут слід зазначити, що питома ємність наноструктурованих  $nMoS_2$  і  $nWS_2$  не перевищує 100 Ф/г, тоді як цей показник для індивідуального ПАн складає ~350-360 Ф/г. Враховуючи, що вміст полімеру в нанокompatитах  $nMoS_2/PAH(50)$  та  $nWS_2/PAH(50)$  складає 50 ваг.%, можна дійти висновку, що питома ємність досліджуваних нанокompatитів забезпечується не тільки за рахунок протікання фареєвського редокс процесу в ПАні та зарядження ПЕШ, але й за рахунок можливої взаємодії між компонентами нанокompatитів.

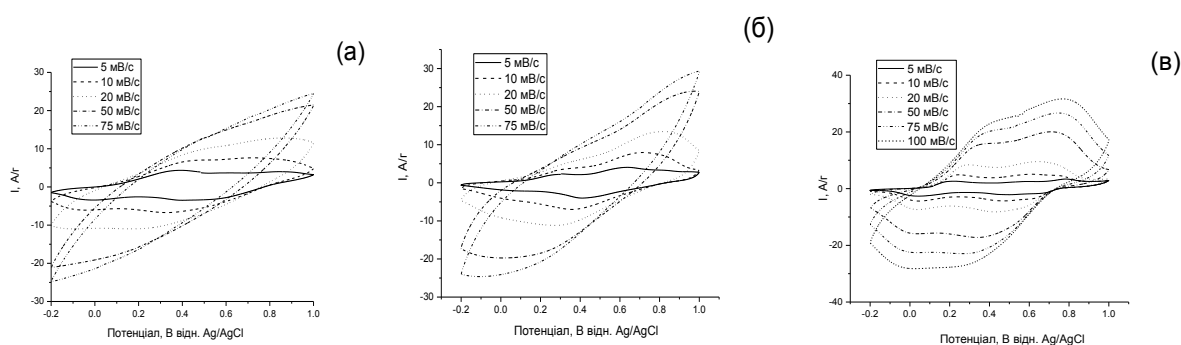


Рис. 6. ЦВА нанокompatитів  $nMoS_2/PAH(75)$  (а),  $nMoS_2/PAH(50)$  (б) і  $nMoS_2/PAH(25)$  (в) при різних швидкостях розгортки потенціалу

Для виявлення яким чином наявність часток  $nMoS_2$  та  $nWS_2$ , а також їх вміст в полімері впливає на електрохімічну поведінку нанокompatитів  $nMoS_2/PAH$  і  $nWS_2/PAH$  нами було досліджено їх ЦВА (рис. 6 та рис. 7). Так, нанокompatити на основі  $MoS_2$



при невисоких швидкостях розгортки потенціалу мають форму характерну для індивідуального Пан. Для всіх наноккомпозитів  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}$  і  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}$  на ЦВА при невисоких швидкостях сканування потенціалу спостерігаються піки основних редокс переходів ПАН. Однак при підвищенні швидкості розгортки потенціалу форма кривих ЦВА стає більш гладкою з неявно вираженими піками, що свідчить про виникнення певних транспортних обмежень аніонів-допантів в полімері. Так, для наноккомпозитів  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$  та  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(50)$  при швидкості розгортки 50 мВ/с форма кривих ЦВА має витягнуту форму та на них не проявляються основні редокс піки поліаніліну (рис. 6, а та б). В той же час, характерна для ПАН крива ЦВА для наноккомпозиту  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(25)$  зберігає свою форму і при швидкості розгортки 100 мВ/с (рис. 6, в).

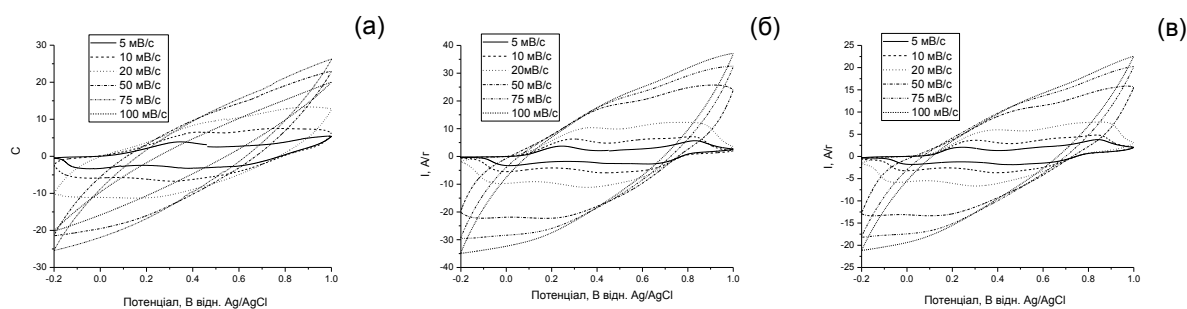


Рис. 7. ЦВА наноккомпозитів  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(75)$  (а),  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(50)$  (б) і  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(25)$  (в) при різних швидкостях розгортки потенціалу

У випадку наноккомпозитів  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}$  спостерігається аналогічна картина (рис. 7), за виключенням того, що у наноккомпозиті  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(25)$  (аналог  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(25)$ ) форма кривої ЦВА при високих швидкостях розгортки потенціалу не має виражених піків як це має місце у випадку  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(25)$  (рис. 6, в). Очевидно це пов'язано з природою неорганічної компоненти наноккомпозитів  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}$ , яка може впливати на морфологію матеріалу і як наслідок на транспорт аніонів-допантів в об'ємі полімеру.

На рис. 8, а наведені швидкісні характеристики наноккомпозитів  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}$ , з яких видно, що питома ємність наноккомпозитів  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$  та  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(50\%)$  при швидкості розгортки потенціалу менше 50 мВ/с вище ніж для  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(25)$ . В той же час питома ємність наноккомпозиту з найбільшим вмістом неорганічної складової  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(25)$  при швидкості розгортки потенціалу вище 50 мВ/с набуває більш високих значень. Така поведінка наноккомпозиту  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(25)$ , очевидно, пов'язана з тим, що шар ПАН, який огортає неорганічні частинки  $n\text{MoS}_2$  в даному

матеріалі є досить тонким, що певною мірою знімає дифузійні обмеження в ПАН за рахунок зменшення довжини дифузійного шляху аніонів-допантів.

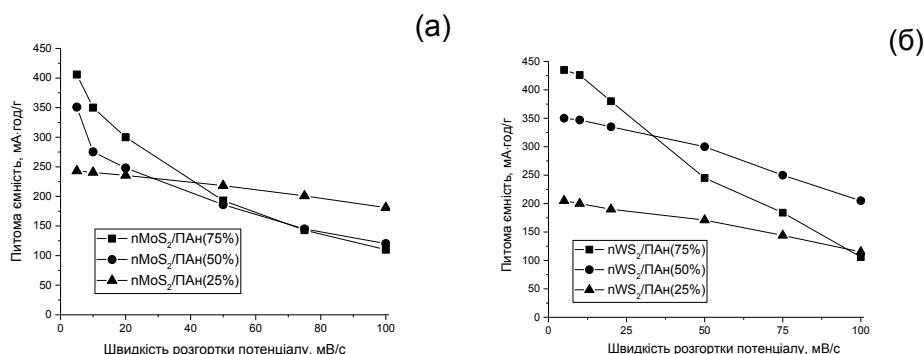


Рис. 8. Залежність питомої ємності нанокомпозитів nMoS<sub>2</sub>/ПАН (а) і nWS<sub>2</sub>/ПАН (б) від швидкості розгортки потенціалу

Для нанокомпозитів nWS<sub>2</sub>/ПАН при невисоких швидкостях розгортки потенціалу найбільше значення питомої ємності має нанокомпозит nWS<sub>2</sub>/ПАН(75) (рис. 8, б). Однак, при підвищенні швидкості сканування потенціалу ємність нанокомпозиту nWS<sub>2</sub>/ПАН(75) швидко зменшується і вище 50 мВ/с її значення стає меншим ніж у nWS<sub>2</sub>/ПАН(50), а при 100 мВ/с досягає значень ємності nWS<sub>2</sub>/ПАН(25).

Відмінність у електрохімічних характеристиках нанокомпозитів nMoS<sub>2</sub>/ПАН і nWS<sub>2</sub>/ПАН, очевидно, може бути пов'язана зі структурою вказаних нанокомпозитів. Як вказувалось вище, в нанокомпозитах на основі WS<sub>2</sub> можливе утворення матеріалу зі структурою гість-хазяїн (рис. 4, б та в), що може призводити до певних ускладнень доступу аніонів-допантів до деякої кількості редокс-центрів полімеру, оскільки частина макромолекул знаходиться всередині міжшарових галерей WS<sub>2</sub>. Це може пояснювати відмінність у електрохімічних характеристиках нанокомпозитів nMoS<sub>2</sub>/ПАН і nWS<sub>2</sub>/ПАН.

### Висновки

Таким чином, в результаті використання механохімічного методу одержано нанокомпозити на основі ПАН та наноструктурованих MoS<sub>2</sub> та WS<sub>2</sub> з вмістом полімеру 25, 50 та 75 ваг.% (відповідно nMoS<sub>2</sub>/ПАН(75), nMoS<sub>2</sub>/ПАН(50), nMoS<sub>2</sub>/ПАН(25) у випадку nMoS<sub>2</sub> та nWS<sub>2</sub>/ПАН(75), nWS<sub>2</sub>/ПАН(50), nWS<sub>2</sub>/ПАН(25) у випадку nWS<sub>2</sub>). Досліджено електрохімічні характеристики одержаних нанокомпозитів nMoS<sub>2</sub>/ПАН та nWS<sub>2</sub>/ПАН та показано, що такі матеріали можуть бути використані як досить активні компоненти електродів суперконденсаторів. В результаті тестування електрохімічних

комірок встановлено, що всі одержані наноккомпозити проявляють редокс активність в діапазоні потенціалів  $-0.2-1.0$  В відн. Ag/AgCl. При цьому наноккомпозити  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$  та  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(75)$  характеризуються значеннями питомої ємності, яка перевищує таке значення для індивідуального ПАН.

Встановлено, що найбільші значеннями питомої розрядної ємності мають наноккомпозити з найбільшим вмістом полімеру  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(75)$  та  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(75)$  405 та 450 Ф/г, відповідно. Крім того, показано, що наноккомпозити МП та WP (50 ваг.% ПАН у складі наноккомпозитів) мають значення питомої розрядної ємності на рівні індивідуального полімеру, тоді як ємність  $n\text{MoS}_2$  та  $n\text{WS}_2$  не перевищує 2 Ф/г. Такі значення питомої розрядної ємності наноккомпозитів  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(50)$  та  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(50)$  можуть бути обумовлені присутністю наночасток дисульфідів молібдену та вольфраму у їх структурі, які за рахунок взаємодії між компонентами можуть забезпечувати доступ до більшої кількості редокс активних центрів для аніонів-допантів.

В результаті дослідження швидкісних характеристик одержаних наноккомпозитів, встановлено, що найбільші значення ємності при високих швидкостях розгортки потенціалу мають наноккомпозити з найбільшим вмістом неорганічної складової:  $n\text{MoS}_2/\text{ПАН}(25)$  та  $n\text{WS}_2/\text{ПАН}(25)$ , що, вірогідно, пов'язано з невеликою товщиною шар полімеру навколо неорганічних наночасток, що може значно полегшувати транспорт аніонів-допантів в процесі заряду-розряду.

#### Список використаних джерел

1. Kötzt R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol. 45, N 15–16. – P. 2483-2498.
2. Roldán S., Blanco C., Granda M. et al. Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes // *Angew. Chem.* – 2011. – Vol. 50, N. 7 – P. 1699-1701.
3. Vonlanthen D., Lazarev P., See K.A. et al. A Stable Polyaniline-Benzoquinone-Hydroquinone Supercapacitor // *Adv Mater.* – 2014. – Vol. 26, N 30. – P. 5095-5100.
4. Hong S.-C., Sanghoon K., Jang W.-J. et al. Supercapacitor characteristics of pressurized  $\text{RuO}_2/\text{carbon}$  powder as

#### References

1. Kötzt R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol. 45, N 15–16. – P. 2483-2498.
2. Roldán S., Blanco C., Granda M. et al. Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes // *Angew. Chem.* – 2011. – Vol. 50, N. 7 – P. 1699-1701.
3. Vonlanthen D., Lazarev P., See K.A. et al. A Stable Polyaniline-Benzoquinone-Hydroquinone Supercapacitor // *Adv Mater.* – 2014. – Vol. 26, N 30. – P. 5095-5100.
4. Hong S.-C., Sanghoon K., Jang W.-J. et al. Supercapacitor characteristics of pressurized  $\text{RuO}_2/\text{carbon}$  powder as

- binder-free electrodes // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4, N 8. – P. 48276-48284.
5. Coleman J. N., Lotya M., O'Neill A. et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials // Science – 2011. – Vol. 331, № 6017. – P. 568-571.
6. Shown I., Ganguly A., Chen L.-C., K.-H. Chen. Conducting polymer-based flexible supercapacitor // Energy Sci. Eng. – 2015. – Vol. 3, N 1. – P. 2-26.
7. Heeger A.J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture) // Angew. Chem. Int. Ed. – 2001. – Vol. 40, N 14. – P. 2591 – 2611.
8. Huang J., Kaner R.B. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126, N 3. – P. 851-855.
9. Posudievsky O.Yu., Kozarenko O.A., Dyadyun V.S. et al. Mechanochemically prepared ternary hybrid cathode material for lithium batteries // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 109. – P. 866-873.
10. Posudievsky, O.Y., Kozarenko, O.A., Dyadyun, V.S., Koshechko, V.G., Pokhodenko, V.D. Advanced electrochemical performance of hybrid nanocomposites based on LiFePO<sub>4</sub> and lithium salt doped polyaniline // J. Solid State Electrochem. – 2015. – Vol. 19, N 9. – P. 2733-2740.
11. Kozarenko O.A., Khazieieva O.A., Dyadyun V.S. et al. Mechanochemical Preparation of a MoS<sub>2</sub>/Polyaniline Nanocomposite with High Electrochemical Capacity // Theor. Exp. Chem. – 2015. – Vol. 51, N 5. – P. 293-300.
- binder-free electrodes // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4, N 8. – P. 48276-48284.
5. Coleman J. N., Lotya M., O'Neill A. et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials // Science – 2011. – Vol. 331, № 6017. – P. 568-571.
6. Shown I., Ganguly A., Chen L.-C., K.-H. Chen. Conducting polymer-based flexible supercapacitor // Energy Sci. Eng. – 2015. – Vol. 3, N 1. – P. 2-26.
7. Heeger A.J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture) // Angew. Chem. Int. Ed. – 2001. – Vol. 40, N 14. – P. 2591 – 2611.
8. Huang J., Kaner R.B. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126, N 3. – P. 851-855.
9. Posudievsky O.Yu., Kozarenko O.A., Dyadyun V.S. et al. Mechanochemically prepared ternary hybrid cathode material for lithium batteries // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 109. – P. 866-873.
10. Posudievsky, O.Y., Kozarenko, O.A., Dyadyun, V.S., Koshechko, V.G., Pokhodenko, V.D. Advanced electrochemical performance of hybrid nanocomposites based on LiFePO<sub>4</sub> and lithium salt doped polyaniline // J. Solid State Electrochem. – 2015. – Vol. 19, N 9. – P. 2733-2740.
11. Kozarenko O.A., Khazieieva O.A., Dyadyun V.S. et al. Mechanochemical Preparation of a MoS<sub>2</sub>/Polyaniline Nanocomposite with High Electrochemical Capacity // Theor. Exp. Chem. – 2015. – Vol. 51, N 5. – P. 293-300.

**Electrochemical characteristics of the mechanochemically obtained nanocomposites based on polyaniline and nanostructured molybdenum and tungsten disulfides as supercapacitor electrodes**

**Havrylchyk N. V.<sup>1</sup>, Kozarenko O. A.<sup>2</sup>, Dyadyun V. S.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Киевский национальный университет технологий и дизайна

<sup>2</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины

**Цель.** Исследовать электрохимические функциональные свойства нанокomпозитов на основе полианилина и дихалькогенидов молибдена и вольфрама, полученных механохимическим способом.

**Методика.** В основу работы положены исследования механохимически полученных нанокomпозитных материалов как перспективных электродов суперконденсаторов. Исследования проводились с использованием методов трансмиссионной электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и электрохимических методик, таких как циклическая вольтамперометрия, хронопотенциометрия.

**Результаты.** Механохимическим способом получено нанокomпозиты на основе полианилина и наноструктурированных MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> с различным содержанием полимера. Исследованы электрохимические характеристики полученных нанокomпозитов nMoS<sub>2</sub> / ПАН и nWS<sub>2</sub> / ПАН и показано, что такие материалы могут быть использованы как активные компоненты электродов суперконденсаторов. Показано, что удельная емкость таких материалов может достигать 405 и 450 Ф / г для nMoS<sub>2</sub> / ПАН (75) и nWS<sub>2</sub> / ПАН (75), соответственно. Установлено, что наибольшие значения емкости при высоких скоростях развертки потенциала имеют нанокomпозиты с наибольшим содержанием неорганической составляющей: nMoS<sub>2</sub> / ПАН (25) и nWS<sub>2</sub> / ПАН (25), что, вероятно, связано с небольшой толщиной слой полимера вокруг неорганических наночастиц, может значительно облегчать транспорт анионов-допанта в процессе заряда-разряда.

**Научная новизна.** Предложен новый механохимический метод получения нанокomпозитных материалов.

**Практическая значимость.** Полученные нанокomпозиты могут быть использованы как эффективные электроды суперконденсаторов.

**Ключевые слова:** нанокomпозиты, механохимия, суперконденсаторы, полианилин, дисульфид молибдена, дисульфид вольфрама

**Electrochemical characteristics of the mechanochemically obtained nanocomposites based on polyaniline and nanostructured molybdenum and tungsten disulfides as supercapacitor electrodes**

**Havrylchyk N. V.<sup>1</sup>, Kozarenko O. A.<sup>2</sup>, Dyadyun V. S.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Kyiv national university of technology and design

<sup>2</sup> L.V. Pisarzhevskii Institute of the physical chemistry NAS of Ukraine

**Purpose.** To investigate electrochemical functional properties of the mechanochemically obtained nanocomposites based on polyaniline and molybdenum and tungsten dichalcogenides.

**Methodology.** Our work is based on the researches of the mechanochemically obtained nanocomposite materials as promising supercapacitor electrodes. The studies were conducted using methods of transmittance electron microscopy, X-Ray diffraction and electrochemical methods as cycling voltametry, chronopotentiometry.

**Findings.** *The nanocomposites based on polyaniline and nanostructured MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> with different polymer contents were mechanochemically obtained. The electrochemical characteristics of the obtained nanocomposites nMoS<sub>2</sub>/PAn(75) and nWS<sub>2</sub>/Pan(75) were studied and it was shown, that such materials can be used as active components of supercapacitor electrodes. The specific capacitance of the materials was shown to reach 405 and 450 F/g for nMoS<sub>2</sub>/PAn and nWS<sub>2</sub>/Pan respectively. It was established that the nanocomposites with the highest contents of inorganic compound (nMoS<sub>2</sub>/PAn(25) and nWS<sub>2</sub>/Pan(25)) have the biggest capacitance value under high rates of the scan rate, which is authentically due to low polymer layer thickness around the inorganic particles, and that can significantly facilitate the transport of the anion-dopants during the charge-discharge process.*

**Originality.** *The new mechanochemical method for the obtaining of the nanocomposite materials was introduced.*

**Practical value.** *The obtained nanocomposites can be used as effective supercapacitor electrodes.*

**Key words:** *nanocomposites, mechanochemistry, supercapacitors, polyaniline, molybdenum disulfide, tungsten disulfide*