

УДК 544.16 + 544.032

Влияние состава и постсинтетической термообработки на электрохимические характеристики нанокompозитов полипиррол/ V_2O_5 , полученных механохимическим способом

О. Ю. Посудиевский, О. А. Козаренко, В. С. Дядюн,
В. Г. Кошечко, В. Д. Походенко

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

Показано влияние состава и постсинтетической термообработки в атмосфере кислорода на электрохимические характеристики нанокompозитов на основе полипиррола (PPy) и ксерогеля V_2O_5 со структурой гость-хозяин, полученных механохимическим способом. Установлено, что среди полученных нанокompозитов $PPy_xV_2O_5$ (где $x = 0,1; 0,05; 0,025$) $PPy_{0,05}V_2O_5$ характеризуется наибольшей удельной разрядной емкостью ~ 290 мА·ч/г и высокой стабильностью при длительном циклировании заряда-разряда. Показано, что в результате постсинтетической термообработки в атмосфере кислорода происходит окисление восстановленной части неорганической компоненты нанокompозита, а также наноструктурирование композита с формированием нановолоконной морфологии, которые способствуют значительному увеличению удельной емкости и ее стабильности при циклировании.

Ключевые слова: гибридные нанокompозиты, полипиррол, оксид ванадия, термообработка, электрохимические характеристики.

Среди различных химических источников тока литиевые аккумуляторы (ЛИА) вызывают особый интерес благодаря своим высоким функциональным характеристикам [1, 2]. Одним из важных компонентов ЛИА является катодный материал, электрохимические свойства которого в значительной степени определяют эксплуатационные характеристики ЛИА [3—6]. В настоящее время наиболее исследованными катодными материалами являются соединения переходных металлов ($LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$ и др.) [3—6], однако удельная разрядная емкость таких материалов, как правило, не превышает ~ 150 мА·ч/г, что практически в два раза меньше удельной емкости углеродных анодов [4], используемых в коммерческих ЛИА. Это обуславливает активный поиск более эффективных альтернативных электродных материалов, которые позволили бы увеличить общую энергоемкость ЛИА.

Среди таких материалов в последнее время большое внимание исследователей привлекают состоящие из органической и неорганической компонент функциональные гибридные нанокompозиты (ГНК),

которые могут быть использованы для создания как химических источников тока, так и других устройств нового поколения: элементов оптоэлектроники, сенсоров и т. п. [7—9]. Интерес к ГНК обусловлен тем, что они часто обладают функциональными характеристиками, недоступными для их массивных или микроструктурированных аналогов. Поскольку ЛИА используются в огромном количестве устройств, разработка эффективных наноструктурированных электродных материалов для них является важной и актуальной задачей [9—20].

Перспективными катодными материалами для ЛИА могут быть ГНК на основе соединений переходных металлов в наноразмерном состоянии и электропроводящих полимеров (ЭПП), которые могут обладать двумя типами структуры. Первый из них основан на встраивании неорганических наночастиц в матрицу ЭПП, и поэтому такие нанокompозиты обладают структурой ядро-оболочка [7, 10, 11, 13, 15]. Второй тип структуры основан на внедрении макромолекул ЭПП внутрь межслоевого пространства слоистых неорганических наночастиц с образо-

ванием структуры гость-хозяин [12—14, 19, 20]. Для слоистых катодных материалов нанокompозиты со структурой гость-хозяин являются более привлекательными с точки зрения их использования в качестве активных компонент катодов ЛИА благодаря особенностям своего строения [13]. Среди множества гибридных нанокompозитов со структурой гость-хозяин особый интерес вызывают наноматериалы на основе V_2O_5 , подвижная структура которого в комбинации с различными ЭПП (полианилин, полипиррол, политиофен) позволяет получать нанокompозиты с высокими функциональными электрохимическими характеристиками [7, 12—14, 19, 20].

В настоящее время для получения указанных гибридных нанокompозитов со структурой гость-хозяин используют несколько способов [7—20]. Наиболее привлекательным среди них, на наш взгляд, является механохимический способ, обладающий рядом преимуществ: высокой производительностью, отсутствием необходимости применения жидких сред, экологичностью [21, 22]. При помощи данного способа нами ранее были получены двух- и трехкомпонентные нанокompозиты на основе ксерогеля V_2O_5 и разных ЭПП [12—14], для которых была показана способность к длительному стабильному циклированию заряда-разряда с высокими значениями удельной емкости в качестве активных компонент катодных масс ЛИА, а наиболее многообещающими из них оказались нанокompозиты на основе полипиррола ($PPy_{0,1}V_2O_5$) с начальной удельной разрядной емкостью ~ 300 и ~ 200 мА·ч/г после 100 циклов полного заряда-разряда в интервале потенциала 2,0—4,0 В отн. Li/Li^+ [12, 13].

Поскольку формирование макромолекул ЭПП внутри межслоевых галерей ксерогеля V_2O_5 обычно происходит вследствие окислительной интеркаляционной полимеризации мономеров и сопровождается частичным восстановлением неорганической матрицы [12—14], можно полагать, что емкостные характеристики таких ГНК могут быть заметно улучшены посредством постсинтетического повышения степени окисления неорганической компоненты.

Учитывая это, в настоящей работе нами изучено влияние состава и постсинтетической термообработки в окислительной атмосфере кислорода на электрохимические характеристики нанокompозитов на основе ксерогеля V_2O_5 и полипиррола со структурой гость-хозяин, полученных механохимическим способом.

Экспериментальная часть

Реактивы. Использовали пиррол, персульфат аммония, 30 %-ю перекись водорода и V_2O_5 марки

«ч. д. а.». Пиррол перед использованием перегоняли в вакууме.

Получение ксерогеля V_2O_5 . Водный золь получали путем растворения 7 г кристаллического оксида V_2O_5 в 10 %-м растворе перекиси водорода при постоянном перемешивании [18]. Полученный темно-красный раствор подвергали старению на протяжении 2 недель и упаривали на роторном испарителе до получения сухого остатка. После этого ксерогель V_2O_5 сушили при 120 °С на воздухе на протяжении 10 ч.

Получение гибридных нанокompозитов. Нанокompозиты $PPy_xV_2O_5$ ($x = 0,025; 0,05$ и $0,1$) получали путем механохимической обработки смеси 2 г ксерогеля V_2O_5 и соответствующего количества пиррола в планетарной шаровой мельнице «Pulverizette 6» «FRITSCH» (соотношение массы шаров к массе загрузки во всех случаях составило 20 : 1) при скорости вращения 300 об/мин на протяжении 9 ч. После механохимического синтеза нанокompозиты $PPy_xV_2O_5$ не подвергались какой-либо дополнительной очистке.

Нанокompозит $PPy_{0,05}V_2O_5$ подвергали постсинтетической термообработке в токе кислорода (100 мл/мин) на протяжении 6 ч при температуре 145 °С с использованием трубчатой печи. Продукт $PPy_{0,05}V_2O_5(T)$ использовали для дальнейших исследований без дополнительной очистки.

Получение образцов полипиррола. Полипиррол (PPy) получали механохимическим способом согласно [23, 24]. Термообработку PPy в атмосфере кислорода проводили аналогично процедуре, указанной выше. PPy(T) использовали для спектральных исследований без дополнительной очистки.

Оборудование. Исследования методом рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре «D8 ADVANCE» («Bruker») с использованием фильтрованного CuK_α -излучения. Изображения наночастиц синтезированных материалов получены при помощи микроскопа ПЭМ 125K («Selmi»), работающего при потенциале 100 кВ. При этом образцы наносили на аморфную углеродную пленку, покрывающую подложку из медной сетки. ИК-спектры регистрировали в таблетках KBr на спектрометре «SPECTRUM ONE» («Perkin Elmer») с разрешением 2 см^{-1} . Спектры ЭПР порошков полученных образцов нанокompозитов регистрировали на спектрометре E-9 («Varian») с использованием в качестве стандарта сигнала ионов Mn^{2+} , изоморфно замещенных в кристаллической решетке MgO.

Исследования длительного циклирования заряда-разряда ГНК проводили в макетах ЛИА CR 2016, сборку которых осуществляли в сухом перчаточном боксе в атмосфере аргона. Положительный электрод

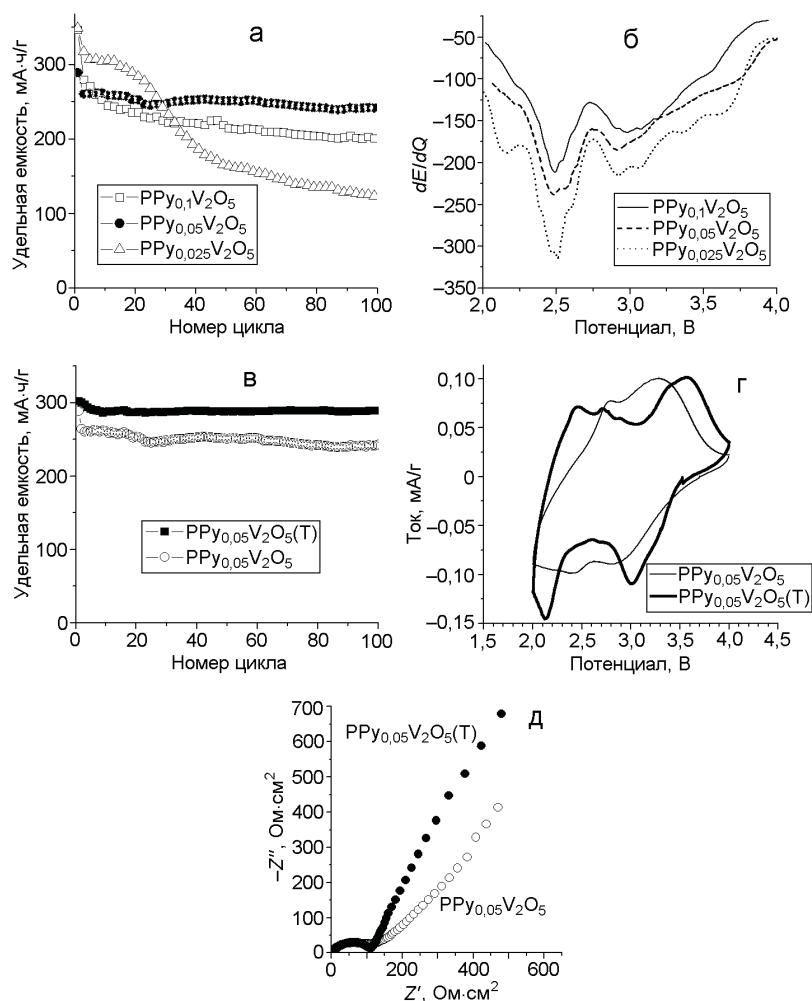


Рис. 1. *a* — Циклирование заряда-разряда нанокomпозитов состава $\text{PPy}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (где $x = 0,1; 0,05; 0,025$) при скорости заряда-разряда $C/10$; *б* — их кривые дифференциальной емкости; *в* — циклирование заряда-разряда $\text{PPy}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{PPy}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$ при скорости заряда-разряда $C/10$; *г* — ЦВА нанокomпозитов $\text{PPy}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{PPy}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$ (скорость развертки потенциала $0,1 \text{ мВ/с}$); *д* — импеданс-спектр нанокomпозитов $\text{PPy}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{PPy}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$.

с загрузкой 10 мг/см^2 состоял из активного компонента, ацетиленовой сажи в качестве электропроводящей добавки и полимерного связующего в массовом соотношении $75 : 15 : 10$. В качестве отрицательного электрода использовали металлический литий. Электролит представлял собой раствор 1 M LiClO_4 в смеси этиленкарбоната/диметилкарбоната ($1 : 1 \%$ об.); содержание воды в электролите не превышало 10 м. д. Циклирование заряда-разряда в интервале потенциала $4,0\text{—}2,0 \text{ В}$ отн. Li/Li^+ осуществляли при помощи компьютеризированного 32-канального стенда. Удельную емкость определяли на основе полной массы нанокomпозитов. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) и спектры электрохимического импеданса измеряли при помощи $\mu\text{AUTOLAB III/FRA2}$ («ECO CHEMIE») в указанном выше электролите в трехэлектродной ячейке, где

вспомогательным электродом служила литиевая пластина, а электродом сравнения — литиевая проволока.

Результаты и обсуждение

Результаты проведенных нами исследований длительного циклирования заряд-разряда механохимически полученных нанокomпозитов $\text{PPy}_x\text{V}_2\text{O}_5$ с различным содержанием PPy ($x = 0,1; 0,05; 0,025$) приведены на рис. 1, *a*. Как следует из представленных данных, нанокomпозит $\text{PPy}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ обладает значительно большей в сравнении с $\text{PPy}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ стабильностью величины разрядной емкости в процессе циклирования (рис. 1, *a*). Потеря удельной разрядной емкости на сотом цикле для нанокomпозита $\text{PPy}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ составляет 16% , тогда как для $\text{PPy}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ она в $2,5$ раза больше.

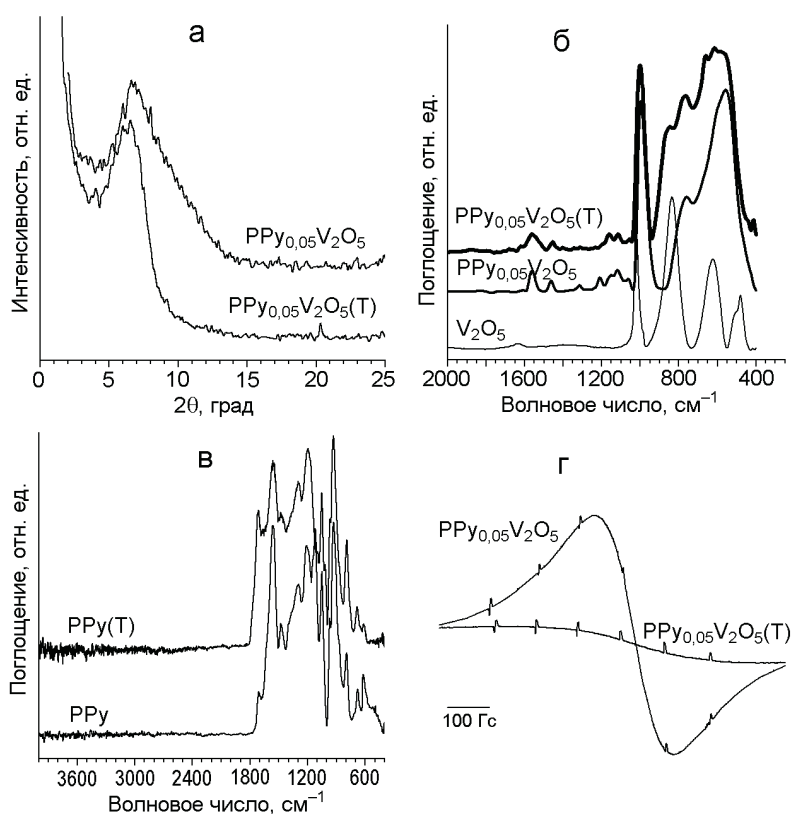


Рис. 2. *a* — Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов PPy_{0.05}V₂O₅ и PPy_{0.05}V₂O₅(T); *б* — ИК-спектры нанокompозитов PPy_{0.05}V₂O₅ и PPy_{0.05}V₂O₅(T) и кристаллического V₂O₅; *в* — ИК-спектры PPy до и после термообработки (графики вертикально смещены для удобства); *г* — спектры ЭПР нанокompозитов PPy_{0.05}V₂O₅ и PPy_{0.05}V₂O₅(T).

Нанокompозит с наименьшим содержанием полимера PPy_{0.025}V₂O₅, в отличие от PPy_{0.1}V₂O₅ и PPy_{0.05}V₂O₅, на первых циклах проявляет более высокое значение удельной емкости, однако его стабильность при длительном циклировании заряда-разряда является неудовлетворительной (рис. 1, *a*). Одной из причин этого может быть то, что уменьшения содержания PPy в составе нанокompозита недостаточно для стабилизации структуры неорганической компоненты ГНК при интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития. В пользу данного предположения свидетельствуют кривые дифференциальной емкости (рис. 1, *б*), на которых появление пика в области 2,2 В становится более выраженным при уменьшении содержания ЭПП в составе нанокompозитов. Наличие этого пика может быть вызвано образованием кристаллической фазы оксида ванадия в объеме нанокompозита в процессе механохимического синтеза [12—14]. Как известно, кристаллический оксид ванадия при длительном циклировании значительно менее стабилен, чем ксерогель V₂O₅.

Таким образом, как свидетельствуют результаты проведенных исследований, для рассматриваемых ГНК нанокompозит PPy_{0.05}V₂O₅ обладает наиболее

оптимальным составом для достижения высоких емкостных характеристик. В связи с этим влияние постсинтетической термообработки в токе кислорода нами было изучено на примере этого нанокompозита.

Получение нанокompозита PPy_{0.05}V₂O₅(T) проводили при относительно невысокой температуре (145 °С) для того, чтобы избежать значительного окисления органической компоненты ГНК. На рис. 1, *в* приведены данные по длительному циклированию заряда-разряда нанокompозита PPy_{0.05}V₂O₅(T). Как видно, для PPy_{0.05}V₂O₅(T) наблюдается значительное увеличение стабильности удельной разрядной емкости при циклировании в сравнении с исходным нанокompозитом PPy_{0.05}V₂O₅. Кроме того, одной из особенностей PPy_{0.05}V₂O₅(T) является небольшое уменьшение удельной емкости после первого цикла. Так, для нанокompозита PPy_{0.05}V₂O₅ потеря удельной емкости на втором цикле составляет 6 %, на десятом — 7 %, а на сотом — 16 %, в то время как PPy_{0.05}V₂O₅(T) на втором цикле теряет не более 1 % своей начальной емкости, а на десятом и на сотом циклах — менее 5 %. Наблюдаемое увеличение удельной емкости после термической постсинтетической обработки в атмосфере кислорода, по

нашему мнению, может быть вызвано как увеличением степени окисления неорганической матрицы, так и дополнительным структурированием этого наноматериала. Подтверждением этому могут служить данные ЦВА (рис. 1, *з*). Как видно из рис. 1, *з*, ЦВА нанокompозита $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ имеет характерную для таких наноматериалов форму с двумя размытыми обратимыми редокс-пиками, в то время как ЦВА нанокompозита $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$ существенно изменяется: наблюдается смещение потенциалов пиков и они становятся более четко выраженными, что характерно для соединений с более упорядоченной структурой.

Проведенные нами исследования нанокompозитов $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$ методом рентгеновской дифракции указывают на то, что структура материала после термообработки в целом не изменяется: сохраняется слоистая структура нанокompозита и не происходит существенного изменения в величине высоты межслоевого пространства, равного 1,38 нм (рис. 2, *а*). Однако дифрактограмма $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$ содержит дополнительный малоинтенсивный рефлекс в области $20,3^\circ$ (рис. 2, *а*), который характерен для кристаллической фазы V_2O_5 , образующейся в объеме $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$ в результате термообработки, что согласуется с отмеченными выше особенностями ЦВА сравниваемых ГНК.

Об образовании кристаллических областей в объеме нанокompозита $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$ также свидетельствуют данные ИК-спектроскопии, представленные на рис. 2, *б*. Так, в спектре нанокompозита после термообработки в токе кислорода наблюдается расщепление полос, обусловленных колебаниями связей $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ неорганической матрицы [12, 13], на что указывает сравнение спектров полученных ГНК и кристаллического V_2O_5 (рис. 2, *б*).

На основании ИК-спектров, приведенных на рис. 2, *б*, трудно судить о состоянии органической компоненты после термообработки нанокompозита $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$, поскольку доля полимера в данном наноматериале невысока и характеристические полосы РРу в ИК-спектре слабо проявляются на фоне интенсивных полос, обусловленных колебаниями неорганической матрицы (рис. 2, *б*). Учитывая это, мы провели исследования по выяснению стабильности индивидуального РРу при постсинтетической обработке в условиях получения нанокompозита $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$. ИК-спектры исходного полимера до и после термообработки в токе кислорода ($\text{PPu}(\text{T})$) представлены на рис. 2, *в*. Как видно из рисунка, спектр $\text{PPu}(\text{T})$ в целом не изменяется по сравнению с исходным полимером, что свидетельствует о достаточной стабильности данного полимера в указанных условиях. При этом в спектре $\text{PPu}(\text{T})$ имеет

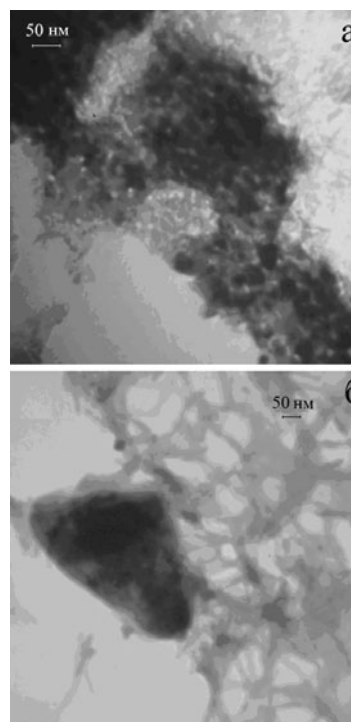


Рис. 3. ТЭМ-изображения $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ (*а*) и $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$ (*б*).

место лишь небольшое усиление полосы в области 1715 см^{-1} , обусловленной колебаниями связей $\text{C}=\text{O}$ -групп, которые образуются в результате его частичного окисления в условиях термообработки (рис. 2, *в*).

Как показали результаты проведенных нами исследований морфологии полученных нанокompозитов $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$ при помощи трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), исходный $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ состоит из агломератов наноразмерных частиц сферической формы (рис. 3, *а*). Однако в результате термообработки в токе кислорода морфология этого материала изменяется кардинальным образом: из рис. 3, *б* следует, что термообработка приводит к формированию ГНК с нановолоконной морфологией.

Весомым подтверждением того, что в процессе постсинтетической обработки $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ может изменяться не только морфология нанокompозита и степень кристалличности его неорганической компоненты, но и ее степень окисления, являются результаты исследований полученных образцов методом ЭПР. Как видно из данных, представленных на рис. 2, *з*, в результате термообработки интенсивность сигнала ЭПР парамагнитных ионов V^{4+} , образующихся в ходе окислительной полимеризации пиррола под действием V_2O_5 при получении нанокompозита $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$, существенно уменьшается, что, очевидно, вызвано частичным окислением неорганиче-

ской компоненты нанокompозита. Это может объяснять увеличение удельной емкости ГНК после термообработки (рис. 1, в), поскольку неорганическая матрица становится способной принять большее количество электронов, а значит, и большее количество ионов лития при разряде.

Для оценки и сравнения электрохимического поведения нанокompозитов $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$ нами проведены исследования методом электрохимического импеданса, который позволяет изучать процессы, протекающие с различными характеристическими временами. Как видно из рис. 1, д, импеданс-спектры обоих нанокompозитов в высокочастотной области спектра подобны и характеризуются практически одинаковым сопротивлением переносу заряда. Однако в низкочастотной области появляются существенные различия, которые заключаются в большем наклоне низкочастотной части спектра в нанокompозите $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$, что является следствием более быстрой скорости диффузии ионов лития в структуре этого материала (рис. 1, д). Улучшение твердотельной диффузии ионов Li^+ в нанокompозите $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$ может быть обусловлено нановолоконной морфологией данного ГНК, сформировавшейся в результате постсинтетической термообработки.

Таким образом, в настоящей работе нами изучено влияние состава и постсинтетической термообработки в атмосфере кислорода на электрохимические характеристики нанокompозитов $\text{PPu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0,1; 0,05; 0,025$) со структурой гость-хозяин, полученных механохимическим способом. Установлено, что среди исследованных нанокompозитов наибольшей удельной разрядной емкостью $\sim 250 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ при длительном циклировании заряда-разряда обладает $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$.

Показано, что постсинтетическая термообработка нанокompозита $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ в атмосфере кислорода может приводить к существенному повышению его эксплуатационных электрохимических характеристик, в частности удельной емкости, которая может достигать значений $\sim 290 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ на протяжении не менее 100 циклов полного заряда-разряда. По уровню удельной разрядной емкости и стабильности при длительном циклировании заряда-разряда нанокompозит $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5(\text{T})$ значительно превосходит характеристики аналогичных гибридных нанокompозитов, полученных ранее золь-гель способом [19].

Установлено, что в результате постсинтетической обработки механохимически полученного нанокompозита $\text{PPu}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ происходит частичное окисление неорганической компоненты нанокompозита, а также формирование нановолоконной морфологии, которые способствуют значительному увеличению удель-

ной емкости и стабильности при длительном циклировании заряда-разряда.

Литература

1. Goodenough J. B. // *Accounts Chem. Res.* — 2013. — **46**, N 5. — P. 1053—1061.
2. Kim T.-H., Park J.-S., Chang S. K. et al. // *Adv. Energy Mater.* — 2012. — **2**, N 7. — P. 860—872.
3. Hayner C. M., Zhao X., Kung H. H. // *Annu. Rev. Chem. and Biomol. Eng.* — 2012. — **3**, N 1. — P. 445—471.
4. Goodenough J. B., Kim Y. // *Chem. Mater.* — 2010. — **22**, N 3. — P. 587—603.
5. Ellis B. L., Lee K. T., Nazar L. F. // *Ibid.* — P. 691—714.
6. Lee E.-S., Manthiram A. // *J. Mater. Chem. A.* — 2014. — **2**, N 11. — P. 3932—3939.
7. *Functional hybrid materials* / Eds. P. Gómez-Romero, C. Sanchez. — Weinheim : Wiley-VCH, 2003.
8. Sanchez C., Julián B., Belleville P. et al. // *J. Mater. Chem.* — 2005. — **15**, N 35/36. — P. 3559—3592.
9. Liu R. // *Materials.* — 2014. — **7**, N 4. — P. 2747—2771.
10. Huang Y.-H., Park K.-S., Goodenough J. B. // *J. Electrochem. Soc.* — 2006. — **153**, N 12. — P. A2282—A2286.
11. Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A., Dyadyun V. S. et al. // *J. Solid State Electrochem.* — 2015. — DOI: 10.1007/s10008-015-2818-7.
12. Posudievsky O. Y., Kozarenko O. A., Dyadyun V. S. et al. // *J. Power Sources.* — 2011. — **196**, N 6. — P. 3331—3341.
13. Posudievsky O. Y., Kozarenko O. A., Dyadyun V. S. et al. // *Electrochim. acta.* — 2011. — **58**, N 1. — P. 442—448.
14. Posudievsky O. Y., Kozarenko O. A., Dyadyun V. S. et al. // *Ibid.* — 2013. — **109**. — P. 866—873.
15. Gong C., Deng F., Tsui C.-P. et al. // *J. Mater. Chem. A.* — 2014. — **2**, N 45. — P. 19315—19323.
16. Chen J., Jia C., Wan Z. // *Synth. Met.* — 2014. — **189**. — P. 69—76.
17. Tang C., Hackenberg K., Fu Q. et al. // *Nano Lett.* — 2012. — **12**, N 3. — P. 1152—1156.
18. Padmaraj O., Rao B. N., Jena P. et al. // *Polimer.* — 2014. — **55**, N 5. — P. 1136—1142.
19. Leroux F., Goward G. R., Power W. P. et al. // *J. Electrochem. Soc.* — 1997. — **144**, N 11. — P. 3886—3895.
20. Park N.-G., Ryu K. S., Park Y. J. et al. // *J. Power Sources.* — 2002. — **103**, N 2. — P. 273—279.
21. Balaz P. *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering.* — Berlin, Heidelberg : Springer, 2008.
22. Todres Z. V. *Organic mechanochemistry and its practical applications.* — Boca Raton : CRC Press, 2006.
23. Posudievsky O. Yu., Goncharuk O. A., Pokhodenko V. D. // *Synt. Met.* — 2010. — **160**, N 1/2. — P. 47—51.
24. Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A. // *Polym. Chem.* — 2011. — **2**, N 1. — P. 216—220.

Поступила в редакцию 8 июня 2015 г.

Вплив складу та постсинтетичної термообробки на електрохімічні характеристики нанокompозитів поліпірол/ V_2O_5 , одержаних механохімічним способом

О. Ю. Посудієвський, О. А. Козаренко, В. С. Дядюн, В. Г. Кошечко, В. Д. Походенко

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

Показано вплив складу та постсинтетичної термообробки в атмосфері кисню на електрохімічні характеристики нанокompозитів на основі поліпіролу (PPy) і ксерогелю V_2O_5 зі структурою гість-хазяїн, одержаних механохімічним способом. Встановлено, що серед одержаних нанокompозитів $PPy_xV_2O_5$ (де $x = 0,1; 0,05; 0,025$) $PPy_{0,05}V_2O_5$ характеризується найбільшою питомою розрядною ємністю ~ 290 мА·год/г та високою стабільністю при тривалому циклуванні заряду-розряду. Показано, що в результаті постсинтетичної термообробки в атмосфері кисню відбувається окиснення відновленої частини неорганічної компоненти нанокompозита, а також наноструктурування композита з формуванням нановолоконної морфології, які сприяють значному збільшенню питомої ємності та її стабільності при циклуванні.

Ключові слова: гібридні нанокompозити, поліпірол, оксид ванадію, термообробка, електрохімічні характеристики.

Effect of Composition and Post-Synthesis Thermal Treatment on Electrochemical Performance of Polypyrrole/ V_2O_5 Nanocomposites Prepared by Mechanochemical Method

О. Ю. Посудієвський, О. А. Козаренко, В. С. Дядюн, В. Г. Кошечко, В. Д. Походенко

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

Effect of composition and post-synthesis thermal treatment in the atmosphere of oxygen on electrochemical performance of mechanochemically prepared guest-host nanocomposites based on polypyrrole (PPy) and V_2O_5 xerogel is shown. It is established that among $PPy_xV_2O_5$ nanocomposites (where $x = 0.1, 0.05, 0.025$) $PPy_{0,05}V_2O_5$ is characterized by the greatest specific capacity ~ 290 mA·h/g and high stability during prolonged charge-discharge cycling. It is shown that as a result of post-synthesis thermal treatment in the atmosphere of oxygen there takes place an oxidation of the reduced part of the inorganic component of the nanocomposites, as well as their nanostructuring with formation of the nanofibrillar morphology, which promote significant increase of the specific capacity and its stability during cycling.

Key words: hybrid nanocomposites, polypyrrole, vanadium oxide, thermal treatment, electrochemical performance.