

УДК 541.6+541.136:544.032.2

Механохимическое получение нанокompозита MoS₂/полианилин с высокой электрохимической емкостью

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

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: kozarenko-olga@ukr.net

Механохимическим способом получен гибридный нанокompозит на основе полианилина в состоянии основания эмеральдина и наноструктурированного MoS₂. Исследованы электрохимические свойства нанокompозита MoS₂/PAni в качестве активного компонента катода литиевого аккумулятора. Показано, что такой материал характеризуется высоким значением удельной емкости ~270 мА·ч/г, которое обусловлено значительным увеличением удельной емкости органической и неорганической составляющих в сравнении с их характеристиками в индивидуальном состоянии, что может быть связано с влиянием компонент нанокompозита на электрохимическое поведение друг друга.

Ключевые слова: нанокompозит, литиевый аккумулятор, механохимия, дисульфид молибдена, полианилин.

В последние годы большое внимание исследователей в области физической химии новых функциональных материалов привлекает получение различных наноматериалов, среди которых особое место занимают гибридные органо-неорганические нанокompозиты. С точки зрения создания устройств превращения и хранения энергии нового поколения нанокompозиты на основе электропроводящих полимеров (ЭПП) являются перспективными материалами, что связано с комплексом физико-химических свойств ЭПП (электропроводность, обратимая редокс-активность и т. д.) [1, 2]. Среди ЭПП, которые используются для этой цели, одним из наиболее привлекательных является полианилин (PAni) благодаря высокому значению удельной емкости ~145 А·ч/кг (равному теоретически возможному из расчета заряда 0,5e на одно мономерное звено полимера) и способности к стабильному циклированию заряда-разряда в апротонных электролитах в интервале потенциала 2,0—4,2 В отн. Li/Li⁺, возможность которого была недавно показана для допированного солями лития PAni, полученного механохимическим способом [2—6].

Дисульфид молибдена (MoS₂) является перспективным неорганическим материалом для использования в составе гибридных нанокompозитов на

основе ЭПП. С одной стороны, кристаллы MoS₂ сформированы трехслойными листами ковалентно связанных атомов молибдена и серы, а взаимодействие между листами обеспечивается силами Ван-дер-Ваальса, что обуславливает возможность наноструктурирования путем деламинирования подобно графиту в графен [7, 8]. С другой стороны, MoS₂ характеризуется широким диапазоном электрохимической активности по отношению к интеркаляции ионов лития [9]. Известно, в частности, что MoS₂ может стабильно циклироваться в интервале потенциала 1,0—3,0 В отн. Li/Li⁺, и при этом величина его обратимой удельной емкости составляет ~140 мА·ч/г [9—11]. Кроме того, MoS₂ также может быть использован в качестве анодного материала литиевых аккумуляторов, поскольку в расслоенном состоянии способен проявлять стабильно высокие значения удельной емкости за счет обратимого протекания процесса конверсии: MoS₂ + 4Li⁺ + 4e⁻ → 2Li₂S + Mo (теоретическая емкость ~670 А·ч/кг) [12—16]. Также важно, что MoS₂ характеризуется относительно высоким значением электронной проводимости (~1·10⁻⁴ См/см [17]).

Недавно нами было показано [18], что PAni может стабильно циклироваться в интервале потенциала 1,0—4,2 В отн. Li/Li⁺, хотя областью основной

электрохимической активности полимера является диапазон 3,0—4,2 В [6]. Учитывая это, можно полагать, что объединение PANi и MoS₂ в одном нанокompозите может позволить существенно расширить интервал рабочего потенциала катода на его основе до 1,0—4,2 В отн. Li/Li⁺ и, соответственно, значительно увеличить значение удельной разрядной емкости. Такой широкий диапазон функционирования катода может быть полезен в случае использования литиевого анода, по стабилизации циклируемости работы которого в последнее время были проведены достаточно успешные исследования [19—21].

Целью настоящей работы было получение при помощи механохимического способа гибридного нанокompозита на основе PANi и MoS₂, исследование его строения и функциональных электрохимических характеристик — потенциалов редокс-процессов, удельной разрядной емкости, стабильности при циклировании заряда-разряда, способности к циклированию при высоких токовых нагрузках. Использование механохимического способа, как было показано ранее, обусловлено его эффективностью при создании гибридных нанокompозитных катодных материалов типа ЭПП/V₂O₅ [22—24] и PANi/LiFePO₄ [25]. Кроме того, в работе [8] показано, что деламирирование обладающего слоистой структурой массивного MoS₂ может быть достигнуто при помощи механохимической обработки в присутствии химически инертных кристаллических расщепителей без растворителя.

Экспериментальная часть

Использовали дисульфид молибдена («Aldrich», 99 %), хлорид натрия, гидрохлорид анилина, гидроксид аммония, соляную кислоту и персульфат аммония марки «ч. д. а.». Анилин перед использованием перегоняли в вакууме.

Для получения наноструктурированного MoS₂ (nMoS₂) сухую смесь 0,5 г MoS₂ и 5,0 г NaCl механохимически обрабатывали в агатовом размольном стакане при скорости вращения 500 об/мин в течение 1 ч. Полученный nMoS₂ промывали водой для удаления NaCl и высушивали на воздухе при 60 °С.

Для получения PANi 10 г (0,077 моль) гидрохлорида анилина растворяли в 250 мл 1 М HCl. Предварительно в 500 мл дистиллированной воды растворяли 14,04 г (0,0616 моль) персульфата аммония. Молярное соотношение мономер/окислитель составляло 1 : 0,8. Раствор гидрохлорида анилина помещали в ледяную баню и доводили температуру до 0—5 °С. Затем при постоянном перемешивании к раствору постепенно через капельную воронку добавляли раствор персульфата

аммония. Синтез проводили в течение 3 ч. Полученный темно-зеленый осадок промывали этанолом для удаления органических остатков с дальнейшей промывкой водным раствором 0,01 М HCl для удаления неорганических остатков. PANi в состоянии основания эмеральдина получали путем дедопирования в 2 % растворе гидроксида аммония с последующим высушиванием в вакуумном шкафу при 80 °С.

Нанокompозит на основе PANi и MoS₂ получали путем механохимической обработки сухой смеси 0,15 г PANi в состоянии основания эмеральдина и 0,15 г nMoS₂ в течение 1 ч при скорости вращения 300 об/мин. Нанокompозит nMoS₂/PANi использовали для дальнейших исследований без дополнительной очистки.

Механохимическую обработку PANi (mct-PANi) осуществляли следующим образом. 2 г химически полученного PANi в состоянии основания эмеральдина помещали в размольный стакан шаровой планетарной мельницы и проводили обработку в течение 1 ч при скорости 300 об/мин. Во всех случаях для проведения механохимической обработки использовали планетарную шаровую мельницу «Pulverisette 6» («Fritsch», Германия). Масса шаров составляла 40 г.

Исследования методом рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре «D8 ADVANCE» («Bruker») с использованием фильтрованного CuK_α-излучения. Изображения наночастиц нанокompозита получены при помощи электронного микроскопа ПЭМ 125K («SEMI»), работающего при потенциале 100 кВ. При этом образцы наносили на аморфную углеродную пленку, покрывающую подложку из медной сетки.

Измерения электропроводности таблетированных образцов проводили стандартным четырехзондовым методом, причем для обеспечения омичности контактов на острия зондов электрохимически наносили слой золота толщиной ~5 мкм, а ошибка определения электропроводности составляла не больше 10 %.

Электрохимические исследования проводили в макетах литиевых аккумуляторов типа Swagelock, сборку которых осуществляли в сухом перчаточном боксе в атмосфере аргона. Положительный электрод 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 М LiClO₄ в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (1 : 1 об.), содержание воды в электролите не превышало 10 м. д. Циклирование заряда-разряда в интервале потен-

циала 1,0—4,2 В отн. Li/Li^+ осуществляли при помощи компьютеризированного 32-канального стенда. Удельную емкость определяли с учетом полной массы нанокompозита.

Импеданс-спектры и циклические вольтамперограммы (ЦВА) измеряли при помощи $\mu\text{AUTOLAB III/FRA2}$ («ECO CHEMIE») в трехэлектродной ячейке, где противэлектродом служила литиевая пластина, а электродом сравнения — литиевая проволока. Частотную зависимость импеданса измеряли в диапазоне от 100 кГц до 33,3 мГц при различных потенциалах после десятого цикла полного заряда-разряда.

Результаты и обсуждение

С использованием трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) и рентгеновской дифракции исследовали структуру и морфологию полученного нанокompозита $\text{nMoS}_2/\text{PAni}$. На рис. 1, *a* приведены ТЭМ-изображения частиц $\text{nMoS}_2/\text{PAni}$. Из рисунка следует, что гибридный материал сформирован из частиц размером 500 нм. Кроме того, эти частицы очевидно являются плоскими и имеют слоистую структуру, о чем свидетельствует также наличие тяжелой на электронограмме нанокompозита (рис. 1, *a*, вставка).

Данные рентгеновской дифракции нанокompозита $\text{nMoS}_2/\text{PAni}$ приведены на рис. 1, *б*. Как видно из рисунка, дифрактограмма включает рефлексы, полученные только от кристаллической структуры MoS_2 , и на дифрактограмме не наблюдается сигнала от PAni, хотя его содержание составляет 50 % мас. Следует отметить, что рефлексы, обусловленные $\text{nMoS}_2/\text{PAni}$, не отличаются от таковых массивного MoS_2 . Кроме того, отсутствие дифракционного сигнала полимера можно объяснить тем, что он, очевидно, тонким слоем покрывает неорганические частицы MoS_2 . Подобное отсутствие дифракционных рефлексов также наблюдали для наноразмерных слоев другого ЭПП (полиэтилендиокситиофена) в работе [26], авторы которой объяснили эффект особой ориентировкой макромолекул полимера.

Следует отметить, что в результате механохимического синтеза не образуется структура гость-хозяин, т. е. макромолекулы PAni не встраиваются в пространство между отдельными листами S—Mo—S (именно такое встраивание обуславливает формирование структуры гость-хозяин в случае механохимического получения нанокompозитов типа ЭПП/ V_2O_5 [22—24]), о чем свидетельствует неизменное в сравнении с массивным MoS_2 положение рефлекса (002) в области $14,3^\circ$ (рис. 1, *б*).

При помощи уравнения Шеррера [27] для нанокompозита рассчитывали размер области коге-

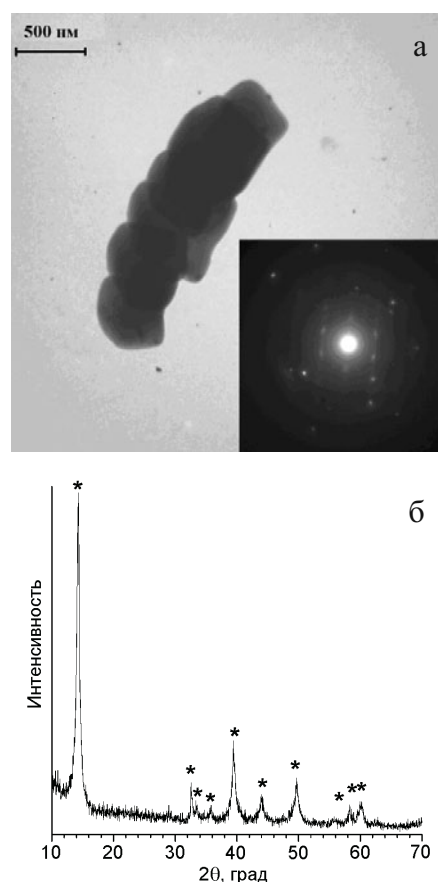


Рис. 1. *a* — ТЭМ-изображение частиц нанокompозита $\text{nMoS}_2/\text{PAni}$ (вставка — электронограмма $\text{nMoS}_2/\text{PAni}$); *б* — рентгенограмма $\text{nMoS}_2/\text{PAni}$ (* — рефлексы, обусловленные MoS_2 (PDF2 №77-1716)).

рентного рассеивания для частиц MoS_2 в направлении, перпендикулярном его слоям, который оказался равным ~ 20 нм. Следует отметить, что размер областей когерентности в исходном nMoS_2 составляет ~ 50 нм. Это означает, что при механохимическом получении нанокompозита происходит дальнейшее расслоение наночастиц неорганической компоненты. На основании данных ТЭМ и рентгеновской дифракции можно заключить, что в нанокompозите частицы MoS_2 в среднем имеют размеры $500 \times 500 \times 20$ нм, что с учетом значений плотности компонентов нанокompозита ($\rho(\text{MoS}_2) = 4,87 \text{ г/см}^3$ и $\rho(\text{PAni}) = 1,4 \text{ г/см}^3$) позволяет нам оценить среднюю толщину слоя полимера, которая равна ~ 30 нм. Такая величина может быть причиной отсутствия дифракционного сигнала от полимера в нанокompозите $\text{nMoS}_2/\text{PAni}$ (рис. 1, *б*).

Проведено изучение циклирования заряда-разряда как нанокompозита $\text{nMoS}_2/\text{PAni}$, так и его отдельных компонент — nMoS_2 и mct-PAni , результаты которого приведены на рис. 2, *a*. Из рисунка видно,

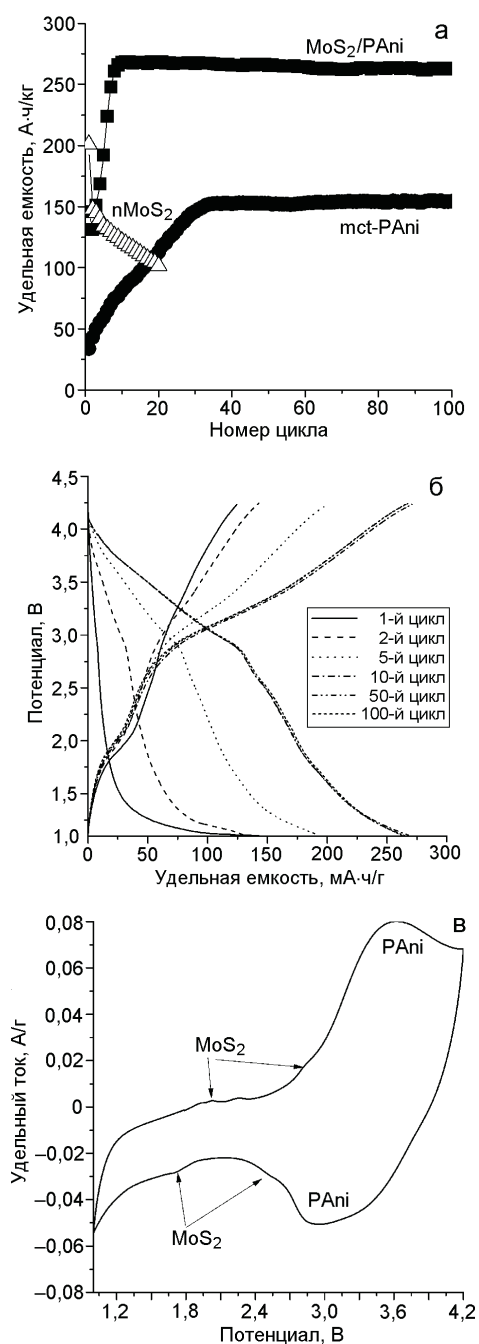


Рис. 2. *a* — Циклирование заряда-разряда $n\text{MoS}_2/\text{PAni}$, mct-PAni и $n\text{MoS}_2$ (скорость разряда/заряда $C/10$); *б* — зарядные/разрядные хронопотенциограммы $n\text{MoS}_2/\text{PAni}$ (скорость разряда/заряда $C/10$); *в* — ЦВА $n\text{MoS}_2/\text{PAni}$ (скорость развертки потенциала $0,2 \text{ мВ/с}$).

что $n\text{MoS}_2$ характеризуется низкой стабильностью циклирования, что может быть связано с негативным влиянием механохимической обработки в процессе его получения, которая может приводить к возникновению структурных дефектов. В то же время

наноккомпозит $n\text{MoS}_2/\text{PAni}$, а также mct-PAni проявляют высокую стабильность при циклировании заряда-разряда в интервале потенциала $1,0\text{—}4,2 \text{ В}$ отн. Li/Li^+ (рис. 2, *a*).

Результаты, приведенные на рис. 2, *a*, свидетельствуют также о том, что для образцов mct-PAni и наноккомпозита $n\text{MoS}_2/\text{PAni}$ наблюдается постепенный рост удельной емкости на первых циклах заряда-разряда. Такое электрохимическое поведение является типичным для PAni [3, 6]. Ранее оно наблюдалось для наноккомпозитов типа PAni/ LiFePO_4 [25]; величина эффекта была ниже, поскольку содержание полимера в этих наноккомпозитах не превышало 15 % мас. Интересно, что если в случае mct-PAni стабилизация удельной емкости происходит после более чем 30 циклов полного заряда-разряда, то в случае $n\text{MoS}_2/\text{PAni}$ удельная емкость выходит на насыщение уже через 10 циклов (рис. 2, *a*). Большая скорость достижения насыщения значения удельной емкости в наноккомпозите может быть связана с более открытой структурой этого материала. Кроме того, следует учитывать, что, как указывалось выше, полимер формирует достаточно тонкий слой на поверхности дисульфида молибдена, что также может значительно повышать скорость насыщения удельной емкости проработки PAni в наноккомпозите.

Из рис. 2, *a* также следует, что удельная разрядная емкость полученного наноккомпозита $n\text{MoS}_2/\text{PAni}$ достигает $\sim 270 \text{ А·ч/кг}$, что значительно превышает не только емкость индивидуальных $n\text{MoS}_2$ и mct-PAni , но и их суммарную (с учетом вклада компонент в состав наноккомпозита) емкость почти в два раза (рис. 2, *a*). Поскольку компоненты наноккомпозита в индивидуальном состоянии электрохимически активны при разных потенциалах, по форме разрядных хронопотенциограмм, приведенных на рис. 2, *б*, можно оценить вклад каждого из компонентов в емкость наноккомпозита. В области электрохимической активности PAni ($3,0\text{—}4,2 \text{ эВ}$) наноккомпозит характеризуется емкостью $\sim 130 \text{ А·ч/кг}$, а в области активности MoS_2 ($1,0\text{—}3,0 \text{ В}$) — $\sim 140 \text{ А·ч/кг}$. Следует отметить, что разрядная емкость индивидуальных компонентов полученного нами наноккомпозита $n\text{MoS}_2/\text{PAni}$ может достигать значений $\sim 145 \text{ А·ч/г}$ в случае полианилина [18, 25] и $\sim 150 \text{ А·ч/г}$ в случае дисульфида молибдена [9] при циклировании в указанных выше диапазонах потенциалов. Причины такого значительного увеличения емкости органической и неорганической составляющих наноккомпозита $n\text{MoS}_2/\text{PAni}$, очевидно, следует связывать с взаимодействием между ними. Одной из них может быть то, что полимер при механохимической обра-

ботке MoS_2 и PANI препятствует образованию дефектов в деламинированном дисульфиде молибдена.

Для выяснения возможных факторов увеличения удельной емкости в течение циклирования нанокомпозита нами проведен анализ формы его разрядных/зарядных хронопотенциограмм. Как видно из рис. 2, б, при первом разряде PANI обладает низкой редокс-активностью, что, по-видимому, обусловлено не полной проработкой материала в начале циклирования, поэтому разрядная хронопотенциограмма нанокомпозита $\text{nMoS}_2/\text{PANI}$ характеризуется быстрым снижением и наличием широкого плато в области 1,1 В. Такая форма обычно наблюдается для 1-го разряда MoS_2 и вызвана необратимыми структурными изменениями в нем, связанными с формированием фазы $\beta\text{-Li}_x\text{MoS}_2$ [9]. Хронопотенциограмма нанокомпозита $\text{nMoS}_2/\text{PANI}$ отличается от разрядных кривых MoS_2 , известных в литературе [9], увеличенным значением удельной емкости (300 А·ч/кг, что в 1,5 раз больше, чем в работе [9]). Таким образом, уже на первом цикле проявляется влияние органической компоненты нанокомпозита на электрохимическое поведение его неорганической составляющей. Значительные изменения формы хронопотенциограммы проявляются уже на первом заряде нанокомпозита $\text{nMoS}_2/\text{PANI}$ (рис. 2, б), при этом наблюдается появление трех перегибов в области 1,8; 3,0 и 3,6 В. Первый из них отвечает процессу деинтеркаляции ионов лития из частиц MoS_2 [9], а два других — редокс-превращениям PANI [6]. Таким образом, электрохимическая активность PANI в нанокомпозите проявляется в процессе начального заряда и при последующем циклировании заряда-разряда она резко возрастает.

На рис. 2, в приведена ЦВА нанокомпозита $\text{nMoS}_2/\text{PANI}$, которую регистрировали после 10 циклов полного заряда-разряда, когда удельная емкость нанокомпозита приобретает свое постоянное значение. Как видно, на ЦВА в диапазоне потенциалов 2,5—4,2 В на катодной и анодной ветвях наблюдаются широкие пики, которые отвечают редокс-переходам в PANI [6]. При этом следует отметить, что пики двух редокс-переходов PANI плохо разрешены, а в анодной области они сливаются в один широкий пик (рис. 2, в). В то же время при скорости развертки потенциала 0,2 мВ/с, использованной для получения данных, приведенных на рис. 2, в, ЦВА полимера должна иметь более разрешенную форму, как это наблюдалось в работе [6].

На катодной ветви ЦВА также наблюдается пик в области 1,8 В и плечо в области 2,5 В, которые обусловлены протеканием процесса электрохимической интеркаляции ионов лития в структуру MoS_2 , на анодной ветви ЦВА ему отвечает обратный

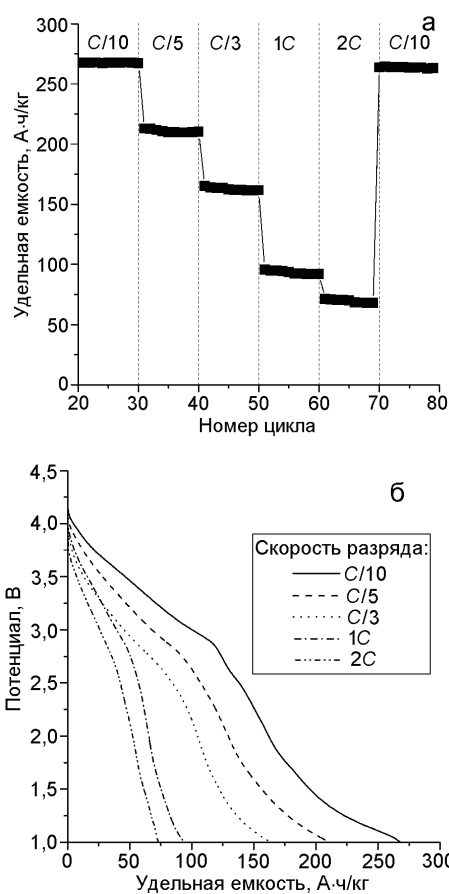


Рис. 3. а — Циклирование заряда-разряда нанокомпозита $\text{nMoS}_2/\text{PANI}$ при разных скоростях разряда (скорость заряда составляла $C/10$); б — разрядные хронопотенциограммы нанокомпозита $\text{nMoS}_2/\text{PANI}$ при разных скоростях разряда.

процесс деинтеркаляции — пики в области 2,0 В и плечо при $\sim 2,7$ В (рис. 2, в). Следует отметить, что анодный пик при 2,7 В сильно сдвинут в катодную область, поскольку обычно для MoS_2 его положение находится в области 2,5 В [9]. Такое отличие в электрохимических свойствах PANI и дисульфида молибдена может быть следствием взаимодействия макромолекул полимера с наночастицами MoS_2 , выяснение природы которого требует проведения дальнейших исследований.

На возможность наличия такого взаимодействия между макромолекулами полимера и наночастицами MoS_2 в нанокомпозите могут указывать проведенные нами исследования его электропроводности. Так, значение электропроводности, измеренное на постоянном токе для nMoS_2 , составляет $\sim 8 \cdot 10^{-4}$ См/см, в то время как для нанокомпозита $\text{nMoS}_2/\text{PANI}$ — $2 \cdot 10^{-5}$ См/см. Уменьшение электропроводности нанокомпозита существенно ниже ожидаемого, поскольку электропроводность основания эмеральдина нахо-

дится на уровне 10^{-9} См/см, а соотношение компонентов в нанокompозите равно по массе, что может быть связано с образованием комплекса с переносом заряда между компонентами нанокompозита.

С точки зрения практического приложения важными являются характеристики полученного нанокompозита $n\text{MoS}_2/\text{PANI}$ при высоких токовых нагрузках. На рис. 3, а приведены результаты исследований заряда-разряда $n\text{MoS}_2/\text{PANI}$ при скорости разряда в диапазоне $C/10$ — $2C$. Так, при скорости разряда $C/3$ значение удельной разрядной емкости нанокompозита $n\text{MoS}_2/\text{PANI}$ составляет ~ 160 мА·ч/г, а при скорости разряда $1C$ и $2C$ — ~ 90 и ~ 70 мА·ч/г соответственно. Следует отметить, что при возвращении к скорости разряда $C/10$ нанокompозит восстанавливает начальное значение своей разрядной емкости (рис. 3, а), что свидетельствует о его высокой стабильности.

Изменение формы разрядных хронопотенциограмм полученного нанокompозита $n\text{MoS}_2/\text{PANI}$, зарегистрированных при разных скоростях разряда, позволяет выяснить, каким образом компоненты нанокompозитов участвуют в общем процессе разряда (рис. 3, б). Так, для нанокompозита $n\text{MoS}_2/\text{PANI}$ при повышении тока разряда наблюдается увеличение скорости снижения потенциала на разрядных хронопотенциограммах ниже $\sim 2,8$ В, что может быть вызвано влиянием процесса твердотельной диффузии Li^+ в структуре MoS_2 на электрохимическое поведение нанокompозита (рис. 3, б). Это связано с тем, что в этой области потенциала PANi теряет свою электропроводность [6, 18], поэтому доступ электронов к наночастицам MoS_2 усложняется, что становится все более заметным при высоких токовых нагрузках.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность механохимического получения гибридного нанокompозита на основе полианилина в состоянии основания эмеральдина и MoS_2 , в котором наночастицы неорганической компоненты покрыты тонким слоем (20 нм) органического полимера. Показано, что компоненты нанокompозита $n\text{MoS}_2/\text{PANI}$ могут оказывать влияние на электрохимическое поведение друг друга. Установлено, что полученный нанокompозит $n\text{MoS}_2/\text{PANI}$ может быть использован в качестве активного компонента катодов литиевых аккумуляторов. При этом нанокompозит характеризуется высоким значением удельной емкости ~ 270 мА·ч/г при скорости разряда $C/10$, которое обусловлено значительным увеличением удельной емкости компонент нанокompозита — MoS_2 и PANi — в сравнении с их характеристиками в индивидуальном состоянии.

Работа выполнена в рамках тематики целевой программы научных исследований НАН Украины «Разработка современных приоритетных направлений в химии».

Литература

1. Novák P., Müller K., Santhanam K. S. V., Haas O. // Chem. Rev. — 1997. — **97**, N 1. — P. 207—281.
2. Katz H. E., Searson P. C., Poehler T. O. // J. Mater. Res. — 2010. — **25**, N 8. — P. 1561—1574.
3. He B.-L., Dong B., Wang W., Li H.-L. // Mater. Chem. Phys. — 2009. — **114**, N 1. — P. 371—375.
4. Manuel J., Raghavan P., Shin C. et al. // Mater. Res. Bull. — 2010. — **45**, N 3. — P. 265—268.
5. Manuel J., Kim J.-K., Matic A. et al. // Ibid. — 2012. — **47**, N 10. — P. 2815—2818.
6. Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A., Dyadyun V. S. et al. // Synth. Met. — 2012. — **162**, N 24. — P. 2206—2211.
7. Coleman J. N., Lotya M., O'Neill A. et al. // Science. — 2011 — **331**, N 6017. — P. 568—571.
8. Posudievsky O. Yu., Khazieieva O. A., Cherepanov V. V. et al. // J. Mater. Chem. C. — 2013. — **1**, N 39. — P. 6411—6415.
9. Fang X., Hua C., Guo X. et al. // Electrochim. acta. — 2012. — **81**. — P. 155—160.
10. Julien C., Nazri G.-A. Solid state batteries: materials design and optimization. — New York : Kluwer acad. publ., 1994.
11. Murugan A. V., Quintin M., Delville M. H. et al. // J. Power Sources. — 2006. — **156**, N 2. — P. 615—619.
12. Du G., Guo Z., Wang S. et al. // Chem. Commun. — 2010. — **46**, N 7. — P. 1106—1108.
13. Xiao J., Choi D., Cosimbescu L. et al. // Chem. Mater. — 2010. — **22**, N 16. — P. 4522—4524.
14. Ding S., Zhang D., Chen J. S., Lou X. W. (David) // Nanoscale. — 2012. — **4**, N 1. — P. 95—98.
15. Sen U. K., Mitra S. // ACS Appl. Mater. and Interfaces. — 2013. — **5**, N 4. — P. 1240—1247.
16. Liu Y., Zhao Y., Jiao L., Chen J. // J. Mater. Chem. A. — 2014. — **2**, N 32 — P. 13109—13115.
17. Beqqali O. E., Zorkani I., Rogemond. F. // Synth. Met. — 1997. — **90**, N 3. — P. 165—172.
18. Kozarenko O. A., Dyadyun V. S., Papakin M. S. et al. // Electrochim. acta. — In press.
19. Ryou M.-H., Lee Y. M., Lee Y., Winter M. // Adv. Funct. Mater. — 2015. — **25**, N 6. — P. 834—841.
20. Qian J., Henderson W. A., Xu W. et al. // Nat. Commun. — 2015. — **6**, N 2. — P. 6362—6371.
21. Xu W., Wang J., Ding F. et al. // Energy and Environ. Sci. — 2014. — **7**, N 2. — P. 513—537.
22. Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A., Dyadyun V. S. et al. // Electrochim. acta. — 2011. — **58**. — P. 442—448.
23. Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A., Dyadyun V. S. et al. // J. Power Sources. — 2011. — **196**, N 6. — P. 3331—3341.

24. Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A., Dyadyun V. S. et al. // *Electrochim. acta.* — 2013. — **109**. — P. 866—873.
25. Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A., Dyadyun V. S. et al. // *J. Solid State Electrochem.* — 2015. — **19**, N 9. — P. 2733—2740.
26. Ugur A., Katmis F., Li M. et al. // *Adv. Mater.* — 2015. — **27**, N 31. — P. 4604—4610.
27. Порай-Кошиц М. А. Основы структурного анализа химических соединений. — М. : Высш. шк., 1989.

Поступила в редакцию 5 октября 2015 г.

Механохімічне одержання нанокompозиту MoS₂/поліанілін з високою електрохімічною ємністю

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

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: kozarenko-olga@ ukr.net

Механохімічним способом одержано гібридний нанокompозит на основі поліаніліну у стані основи емеральдину та наноструктурований MoS₂. Досліджено електрохімічні властивості нанокompозиту MoS₂/PAni як активного компонента катода літійового акумулятора. Показано, що такий матеріал характеризується високим значенням питомої ємності ~270 мА·год/г, що обумовлено значним збільшенням питомої ємності органічної та неорганічної складових порівняно з їх характеристиками в індивідуальному стані, що може бути пов'язано з впливом компонентів нанокompозиту на електрохімічну поведінку один одного.

Ключові слова: нанокompозит, літійовий акумулятор, механохімія, дисульфід молібдену, поліанілін.

Mechanochemical Preparation of MoS₂/Polyaniline Nanocomposite with High Electrochemical Capacity

О. А. Козаренко, О. А. Хазієєва, В. С. Дядюн,
О. Ю. Посудієвський, 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: kozarenko-olga@ ukr.net

The hybrid nanocomposite of the polyaniline in the emeraldine base state and MoS₂ has been obtained using mechanochemical method. The electrochemical properties of MoS₂/PAni nanocomposite as active component of the lithium battery cathode have been investigated. It was shown, that such material has high capacity ~270 mA·h/g due to significant increase in organic and inorganic component capacity versus their individual state characteristics. This may be caused by influence of the nanocomposite components on electrochemical behavior of each other.

Key words: nanocomposite, lithium battery, mechanochemistry, molybdenum disulfide, polyaniline.