

УДК: 541.6+541.136:
544.032.2

ЛІСОВСЬКИЙ І. В., КОЗАРЕНКО О. А.

Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського
Національної академії наук України

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕХАНОХІМІЧНО ОДЕРЖАНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ ТА ГРАФЕНУ ЯК ЕЛЕКТРОДІВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

Мета. Вивчити можливість використання механохімічно синтезованих нанокондитів на основі поліаніліну та графену в якості електродних матеріалів для симетричних суперконденсаторів.

Методика. Для досліджень ССК використовувалися методи циклічної вольтамперометрії, хронопотенціометрії і імпедансної спектроскопії. Циклування заряду-розряду здійснювали при робочій напрузі 0.65, 1,0 і 1.2 В. Розряд ССК через резистор проводили при послідовному включенні зарядженого ССК в електричний ланцюг з опором 10, 25, 50, 75 або 100 Ом.

Результати. Встановлено, що механохімічно одержаний нанокондит РАні/nG може бути використаний для створення ССК, які здатні зберігати стабільність при циклуванні протягом щонайменше 10000 циклів і забезпечувати питому ємність ~ 360 Ф/г. Оптимальною робочою напругою ССК на основі РАні/nG є 0.65 В. Виявлено, що присутність наночастинок nG в об'ємі РАні обумовлює високу стабільність ССК при тривалому циклуванні, тоді як аналогічні пристрої на основі ch-РАні такою характеристикою не володіють. Показано, що ССК на основі РАні/nG виявляють високі швидкісні характеристики і здатні функціонувати при високих струмових навантаженнях на рівні 30 А/г та забезпечувати при цьому ємність ~ 320 Ф/г, а питома потужність таких ССК на основі РАні/nG може досягати ~ 10 кВт/кг при величині питомої енергії ~ 18 Вт·год/кг.

Наукова новизна. Показана принципова можливість використання механохімічного способу для одержання нанокондитів 2D-матеріалів з поліаніліном. За допомогою комплексу різних взаємодоповнюючих методів досліджень показано, що збільшення питомої ємності, покращення стабільності при циклуванні для досліджених гібридних нанокондитів обумовлено не лише присутністю у їх структурі частинок графену, а і механохімічним способом одержання нанокондитів.

Практична значимість. Результати роботи можна використовувати для конструювання симетричних суперконденсаторів на базі нанокондиту РАні/nG.

Ключові слова: поліанілін, графен, механохімічний метод, симетричні суперконденсатори.

Вступ. Суперконденсатори (СК) мають високу питому потужність і здатні заряджатися та розряджатися значно швидше, ніж акумулятори, що обумовлює їх застосування в транспортних засобах, побутовій електроніці і інших пристроях.^{1,2} СК можна розділити на два основні типи залежно від механізму накопичення заряду¹: (1) конденсатори подвійного електричного шару (ПЕШ), принцип роботи яких заснований на зберіганні заряду за рахунок нефарадеевського процесу зарядки ПЕШ на межі розділу електрод/електроліт; (2) псевдоємнісні конденсатори, які функціонують за рахунок протікання швидкого оборотного фарадеевського редокс процесу, локалізованого переважно на межі розділу електрод/електроліт.

Зазвичай в якості електродів СК першого типу використовують вуглецеві матеріали з розвиненою поверхнею,^{1,2} тоді як редокс активні матеріали, такі як електропровідні полімери або сполуки перехідних металів, застосовуються в СК, які відносяться до другого типу.^{3,4} Основним недоліком СК першого типу є невисокі значення питомої ємності (до 175 Ф/г у

разі органічного електроліту і не більше 100 Ф/г для водних середовищ), а другого – недовгий термін служби і високий саморазряд.¹⁻⁴

У зв'язку з цим одним з перспективних напрямів створення електродів для СК нового покоління може бути поєднання на нанорозмірному рівні в одному матеріалі компонентів з різним типом зберігання заряду.^{5,6} Методи, які показані в роботах⁷⁻¹⁰ мають невисоку ефективність і потребують використання токсичних реактивів. Таким чином виникає необхідність в розробці "зелених" технологічно простих способів одержання ефективних електродів для СК, одним з яких може стати механохімічний метод, який з успіхом зарекомендував себе раніше.¹¹⁻¹⁴

Постановка завдання. Враховуючи перспективність механохімічного підходу до створення ефективних електродних матеріалів різних електрохімічних пристроїв, в даній роботі нами вивчена можливість використання механохімічного способу для одержання нанокомпозитів на основі PAni і графену, а також застосування таких нанокомпозитів як активних компонент електродів симетричних СК (ССК). Значна увага в роботі приділена дослідженню функціональних характеристик отриманих нанокомпозитів із застосуванням різних електрохімічних методів.

Результати дослідження. Для визначення стабільності роботи ССК на основі одержаних нанокомпозитів нами досліджена можливість їх тривалого циклування заряду-розряду в гальваностатичному режимі. Результати проведених досліджень представлені на рис. 1, з якого випливає, що присутність в об'ємі полімеру частинок nG призводить до значного збільшення не тільки питомої ємності, але і підвищенню стабільності циклування ССК в порівнянні з аналогічним пристроєм на основі вихідного PAni. Так, ССК на основі ch-PAni володіє початковою питомою ємністю ~ 142 Ф/г, яка протягом 50 циклів збільшується до 180 Ф/г з подальшим безперервним зменшенням. Після 2000 циклів питома ємність ССК на основі ch-PAni не перевищує 120 Ф/г. У той же час початкова ємність ССК на основі PAni/nG становить 370 Ф/г, яка при подальшій роботі конденсатора дещо зменшується і стабілізується на рівні 360 Ф/г після 1500 циклів (рис. 1а). Проведені дослідження по можливості використання індивідуального nG в якості активної компоненти ССК показали, що питома ємність такого пристрою не перевищує 2 Ф/г. Важливо відзначити, що ССК на основі PAni/nG проявляє високу стабільність протягом як мінімум 10000 циклів (утримання ємності складає 96%) і тенденція зміни питомої ємності при цьому така, що можна допустити можливість подальшого стабільного циклування зазначеного ССК (рис. 1б).

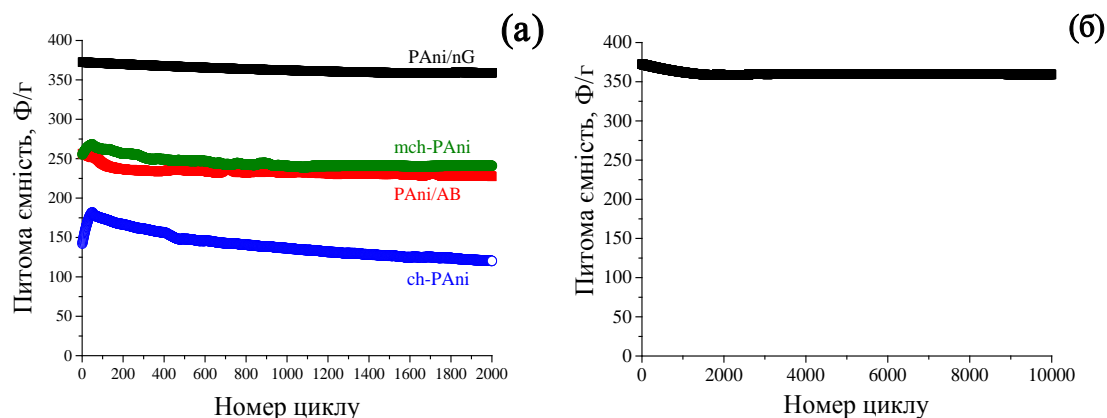


Рис. 1. Залежність питомої розрядної ємності матеріалів на основі PANi протягом 2000 циклів (а); довготривале циклування заряду-розряду нанокompозита PANi/nG (б) при питомому струмі 2 А/г та робочій напрузі 0.65 В

Для більш детального з'ясування, з чим пов'язане збільшення питомої ємності ССК на основі PANi/nG – з механохімічним способом одержання або ж з наявністю в об'ємі полімеру наночастинок nG, – нами також були протестовані ССК на основі механохімічно обробленого ch-PANi (mct-PANi).

На рис. 1а наведені дані по тривалому циклюванню таких ССК, з яких випливає, що механохімічна обробка PANi призводить як до суттєвого зростання питомої ємності, так і до підвищення стабільності електрохімічного функціонування полімеру. Спостережуваний ефект, очевидно, пов'язаний з дією механічної напруги на структуру полімеру, що, як нами було показано вище, може призводити до підвищення ступеня кристалічності PANi за рахунок упорядкування упаковки макромолекул полімеру. Таке підвищення впорядкованості полімеру, як встановлено в роботі¹¹, сприятливо впливає на його електрохімічні властивості.

З іншого боку, оскільки, як свідчать наведені нами результати досліджень, ємність ССК на основі PANi/nG значно вища, ніж для mct-PANi, то природно припустити, що це може бути обумовлено присутністю в об'ємі полімеру вуглецевого матеріалу. Однак виникає питання, викликано це лише присутністю вуглецю або ж природою вуглецевої складової? У зв'язку з цим нами також були досліджені електрохімічні властивості механохімічно одержаного нанокompозиту PANi/AB, в якому замість nG використовували ацетиленову сажу з аналогічним вмістом вуглецевої компоненти. Як випливає з рис. 1а, питома ємність ССК на основі такого матеріалу досягає значень близьких до таких для mct-PANi, проте істотно поступається характеристикам PANi/nG. Це дає підставу припустити, що високе значення питомої ємності СК на основі PANi/nG обумовлено не тільки механохімічним способом отримання, а й природою вуглецевої компоненти. Наявність nG може сприяти більш ефективній взаємодії між π -системами органічних макромолекул і графенових шарів. Така взаємодія може призводити до підвищення доступності як електронів, так і аніонів-допантів до активних редокс центрів в макромолекулах і обумовлювати збільшення ємності за рахунок фарадеевського процесу.

Важливим для роботи ССК є також визначення оптимальної області його робочої напруги. Як показали результати проведених нами досліджень збільшення робочої напруги

ССК на основі PAni/nG до 1.0 В призводить до зниження стабільності його циклування (втрата ємності ~27% після 2000 циклів), а підвищення до 1.2 В – до різкої втрати стабільності (втрата ємності ~40 % після 2000 циклів), тоді як циклування при робочій напрузі в 0.65 В протягом 2000 циклів призводить до зменшення ємності всього лише на 4%. Таке істотне погіршення електрохімічного поведінки ССК може бути пов'язано з деградацією полімеру в результаті його переокислення і гідролізу.

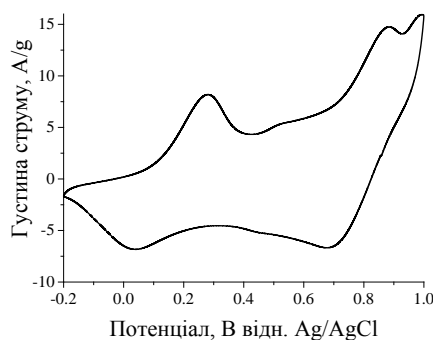


Рис. 2. ЦВА PAni/nG після 50-ти циклів заряда-розряду (швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с)

Висловлене припущення підтверджується вивченням ЦВА PAni/nG і зарядно-розрядних кривих ССК на його основі. На ЦВА наноконкомпозита PAni/nG присутні піки основних редокс переходів PAni (рис. 2)¹⁵. Анодний пік в області 0.26 В і відповідний катодний пік при 0.08 В обумовлені протіканням редокс переходу між емералдином (ЕМ) і лейкоемералдином (ЛМ). Анодна хвиля в області 0.9 В і зворотна хвиля в області 0.7 У відповідає переходу між ЕМ та перніграніліном (ПМ)¹⁵. На рис. 3 наведені зарядні і розрядні криві кожного з електродів, виміряні відносно Ag/AgCl в різному діапазоні робочих потенціалів. Так, у разі робочої напруги $\Delta E = 0.65$ В (рис. 3а) потенціал позитивного електроду змінюється в діапазоні 0.65-0.33 В, а негативного – 0.33-0.0 В. Це означає, що основною редокс реакцією на аноді є перехід ЛМ \leftrightarrow ЕМ, а на катоді частковий перехід ЕМ \leftrightarrow ПН (рис. 3б). Як відомо, саме процес ЕМ \leftrightarrow ПН призводить до деградаційного гідролізу полімеру в кислому середовищі, тоді як перехід ЛМ \leftrightarrow ЕМ є досить стабільним. Таким чином, в разі PAni позитивний електрод визначає стабільність роботи ССК в цілому. Присутність частинок nG в умовах неповного переходу PAni в стан ПН, а також механохімічний спосіб отримання призводить до стабілізації СК в процесі тривалого циклування (рис. 1б).

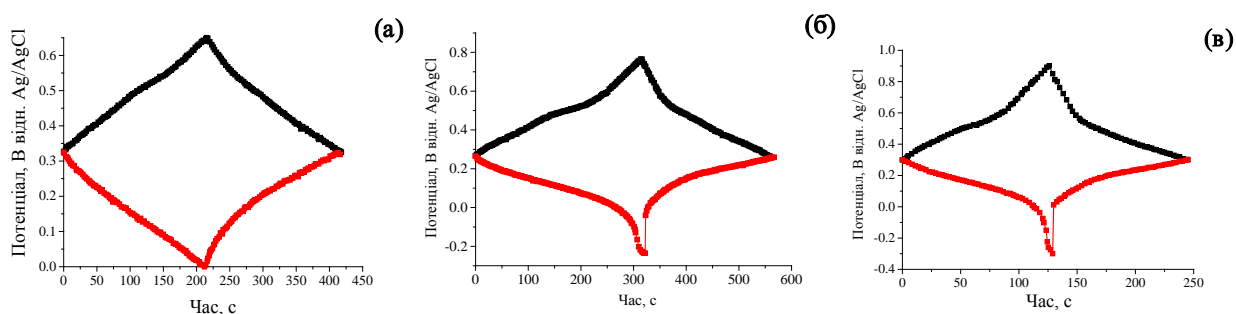
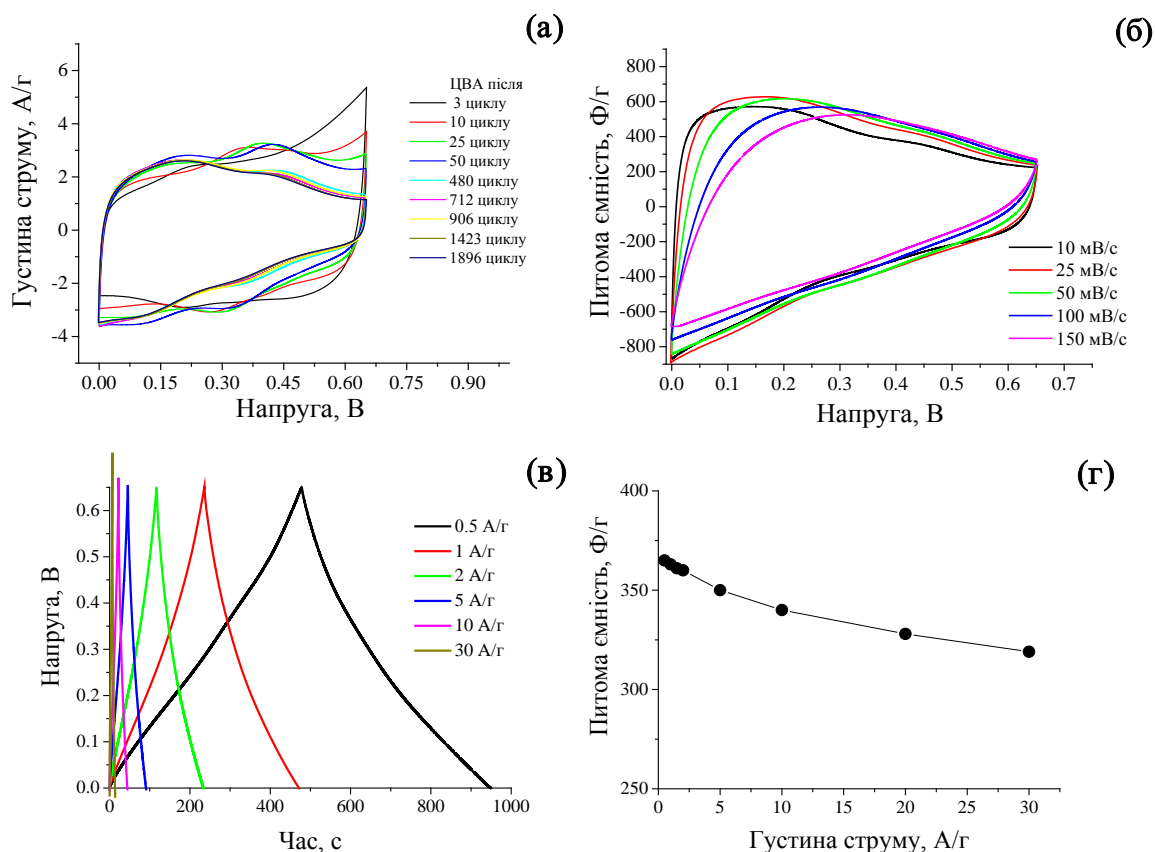


Рис. 3. Зміна потенціалу катода и анода ССК на основі PAni/nG при $\Delta E=0.65$ В (а), $\Delta E=1.0$ В (б) и $\Delta E=1.2$ В (в)

Збільшення робочої напруги до 1.0 і 1.2 В викликає зміщення діапазону потенціалів катоду в 0.77-0.27 В і 0.9-0.3 В, відповідно. Як видно на рис. 3а і 3б це призводить до того, що процес перетворення ЕМ в ПН відбувається в повній мірі порівняно з випадком, коли $\Delta E = 0.65$ В, що обумовлює посилення процесу деградації полімеру і зменшення стабільності ССК протягом тривалого циклування. Крім цього, збільшення робочої напруги ΔE може призводити і до зменшення електропровідності полімеру на аноді при потенціалах нижче 0.0 В, що проявляється в різкому стрибку потенціалу на заряд/розрядних кривих (рис. 3б і 3в). Таким чином, найбільш ефективною розглянутою робочою напругою для ССК на основі PAni/nG є $\Delta E = 0.65$ В.

Нами проведено вивчення ЦВА для ССК на основі PAni/nG на різних етапах циклування заряду-розряду (рис.4). Як видно з рис. 4а, форма ЦВА на початку циклування і після 2000 циклів відрізняються. Спочатку на ЦВА спостерігається пара оборотних широких піків в області 0.2 В. Однак протягом циклування на кривих ЦВА з'являються додаткові піки, які поступово зміщуються в область більш позитивних потенціалів і після 50 циклу знаходяться при 0.3-0.4 В (рис. 4а). При подальшому циклування інтенсивність зазначених піків зменшується, а інтенсивність піків в області 0.1-0.2 В збільшується. Причина таких змін ЦВА на даний момент не ясна і вимагає подальших більш детальних досліджень. ЦВА суперконденсатора на основі



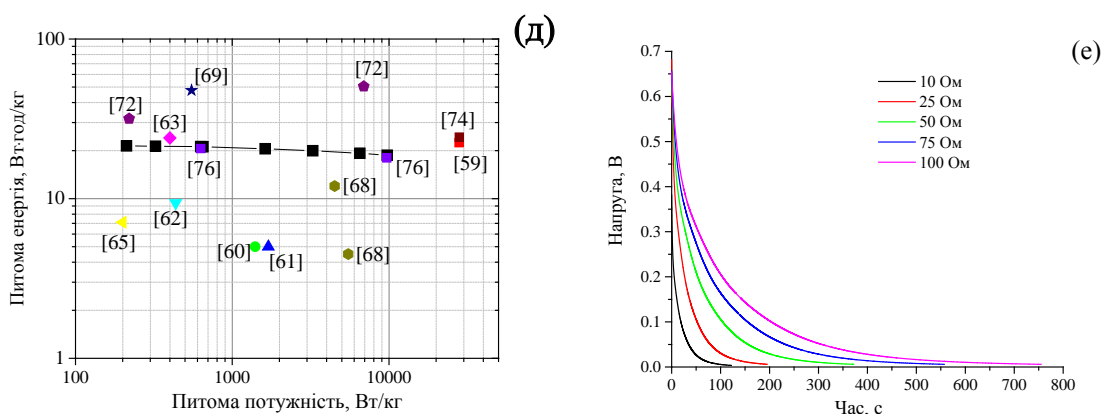


Рис. 4. (а) ЦВА ССК на основі PANi/nG після різних циклів заряду-розряду при швидкості розгортки потенціалу 10 мВ/с; (б) ЦВА ССК на основі PANi/nG при різних швидкостях розгортки потенціалу після 2000 циклів заряду-розряду; (в) Заряд-розрядні криві ССК на основі PANi/nG при різних струмових навантаженнях; (г) Залежність питомої ємності ССК на основі PANi/nG від густини струму; (д) Діаграма Рагона для ССК на основі PANi/nG. У дужках вказані статі, в яких були отримані наведені характеристики; (е) залежність робочої напруги від часу ССК на основі PANi/nG при різному зовнішньому навантаженні

PANi/nG стають незмінними вже після 1487 циклу, що знаходиться у відповідності з даними, наведеними на рис. 1. На рис. 4б наведено ЦВА для ССК на основі PANi/nG при різних швидкостях розгортки потенціалу після 2000 циклів заряду-розряду. Як випливає з рисунка, при збільшенні швидкості розгортки потенціалу криві ЦВА практично не змінюють свою форму. Це вказує на те, що редокс процес, а також супутня йому дифузія аніонів-допантів в об'ємі нанокompозиту можуть протікати з досить високою швидкістю, що, ймовірно, обумовлено особливостями будови нанокompозиту PANi/nG. На рис. 4в і 4г також представлені швидкісні характеристики ССК на основі PANi/nG в гальваностатичного режимі при різних струмових навантаженнях, які свідчать про те, що такий ССК може працювати при струмовому навантаженні 30 А/г і при цьому забезпечувати ємність ~ 320 Ф/г.

Згідно діаграмі Рагона¹ питома потужність ССК може досягати ~ 10 кВт/кг при величині питомої енергії ~ 18 Вт·год/кг і робочій напрузі 0.65 В (рис. 4д). Як видно з рис. 4д величини питомої енергії і питомої потужності ССК на основі PANi/nG співставні або навіть мають більше значення в порівняно з аналогічними пристроями на основі композитів PANi з різними вуглецевими матеріалами, розглянутими в літературі раніше¹⁶.

Щоб оцінити роботу ССК на основі PANi/nG в умовах, наближених до реальних, ми досліджували його розряд через резистор з різним опором (рис. 4е). Такий спосіб дозволяє також оцінити питому ємність СК, яку він може віддати при самовільному розряді під навантаженням. Так вдалося встановити, що ССК на основі PANi/nG може віддати ємність ~ 350 Ф/г, що знаходиться у відповідності з даними, отриманими в результаті гальваностатичного заряду-розряду.

Поряд з електрохімічними характеристиками, наведеними вище, нами вивчені імпеданс-спектри ССК на основі PANi/nG і ch-PANi, які були отримані протягом циклування елементів. Як видно з рис. 5а, імпеданс-спектри PANi/nG складаються з похилої лінії у високочастотній області спектра з кутом нахилу, близьким до 45° , що відповідає імпедансу

Варбурга і описує дифузію аніонів-допантів в об'ємі електроду. У низькочастотній області спектр являє собою практично вертикальну лінію, яка відображає ємнісну складову суперконденсатора. Крім того, з спектра (рис. 5а) видно, що в міру циклування опір ССК зменшується, що свідчить про підвищення ефективності роботи пристрою. Після 712 циклу імпеданс-спектри суперконденсатора на основі PAni/nG практично не змінюються, що може бути наслідком стабілізації роботи системи.

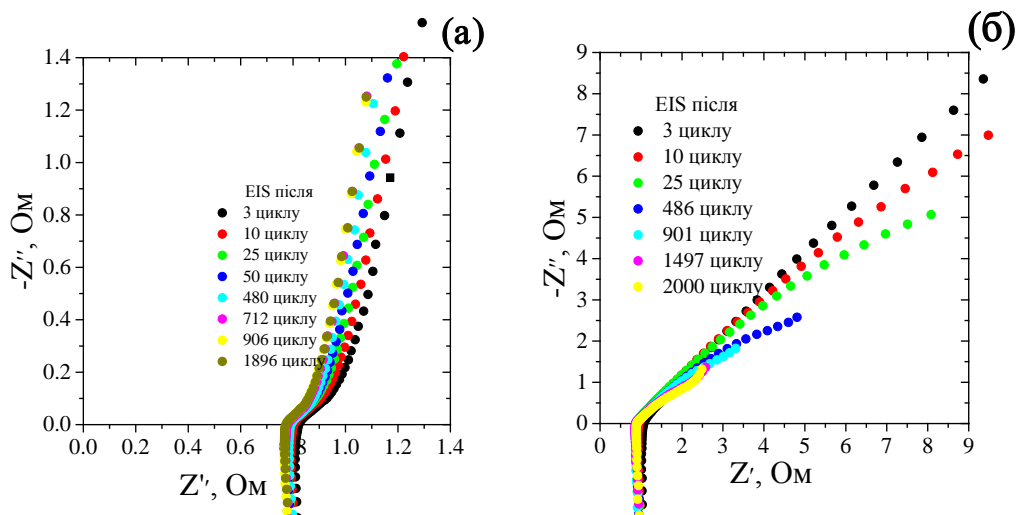


Рис. 5. Імпеданс-спектри ССК на основі PAni/nG (а) і ch-PAni (б) після різних циклів заряду-розряду. Спектри реєстрували у розрядженому стані ССК

Імпеданс-спектри ССК на основі ch-PAni також демонструють зменшення опору в міру циклування заряду-розряду (рис. 5б). Очевидно, така поведінка в цілому є характерною для PAni. Основна відмінність ССК на основі ch-PAni полягає в значно більшому значенні опору в порівнянні з наноккомпозитом PAni / nG, що може бути пов'язано зі структурою полімерних електродів. Як було показано вище, присутність частинок nG впорядковує макромолекули полімеру, що сприяє дифузії аніонів-допантів до редокс-центрів PAni. Макромолекули ch-PAni, цілком ймовірно, закручені в клубки, що значним чином ускладнює масопереніс всередині полімеру. Це знаходить своє відображення у формі імпеданс-спектрів ССК на основі ch-PAni (рис. 5б), на яких спостерігається похила лінія з кутом нахилу $\sim 45^\circ$ і відсутній відгук, характерний для СК, як це має місце для PAni/nG.

Важливою характеристикою СК є їх здатність утримувати накопичений заряд протягом певного часу після розриву ланцюга, що визначається саморозрядом системи. Саморозряд є відомою проблемою суперконденсаторів, особливо в разі пристроїв на основі електропровідних полімерів.⁴ З огляду на це, ми досліджували саморозряд ССК на основі ch-PAni, PAni/AB і PAni/nG і визначили, що присутність частинок вуглецевого матеріалу знижує саморозряд ССК і призводить до втрати накопиченого заряду на рівні 18% для PAni/nG, 20% для PAni/AB і 35% для ch-PAni.

Висновки. За допомогою механохімічного методу вперше одержані наноккомпозити на основі PAni і графену. Встановлено, що механохімічно одержаний наноккомпозит PAni/nG може бути використаний для створення ССК, які здатні стабільно циклуватися протягом як мінімум 10000 циклів і забезпечувати питому ємність ~ 360 Ф/г. Показано, що більш високе

значення питомої ємності ССК на основі PAni/nG в порівнянні з пристроями на основі PAni, отриманого традиційним шляхом, обумовлено не тільки механохімічним способом одержання, а й природою вуглецевої компоненти, що сприяє формуванню специфічної морфології нанокompозиту. Встановлено, що оптимальною робочою напругою ССК на основі PAni/nG є 0.65 В, тоді як збільшення напруги до 1.0 і 1.2 В призводить до втрати стабільності роботи ССК в результаті деградації катода. Виявлено, що присутність наночастинок nG в об'ємі PAni обумовлює високу стабільність ССК при тривалому циклуванні, тоді як аналогічні пристрої на основі ch-PAni такою характеристикою не володіють. Показано, що ССК на основі PAni/nG виявляють високі швидкісні характеристики і здатні функціонувати при високих струмових навантаженнях на рівні 30 А/г та забезпечувати при цьому ємність ~320 Ф/г, а питома потужність таких ССК на основі PAni/nG може досягати ~10 кВт/кг при величині питомої енергії ~18 Вт·год/кг. Показано також, що присутність наночастинок nG в складі нанокompозиту PAni/nG призводить до зменшення саморозряду відповідного ССК на 15%.

Література

1. González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J.A.; Mysyk, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2016**, 58, pp 1189–1206.
2. Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41(2), pp 797–828.
3. 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**, 50 (7), pp 1699 – 1701.
4. Snook, G.A.; Kao, P.; Bes, A.S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J. Power Sources.* **2011**, 196 (1), pp 1–12.
5. Hong, S.-C.; Sanghoon, K.; Jang, W.-J. et al. Supercapacitor characteristics of pressurized RuO₂/carbon powder as binder-free electrodes. *RSC Adv.* **2014**, 4 (89), pp 48276–48284.
6. Chuang, C.-M.; Huang, C.-W.; Teng, H.; Ting, J.-M. Hydrothermally synthesized RuO₂/Carbon nanofibers composites for use in high-rate supercapacitor electrodes. *Comp. Sci. Technol.* **2012**, 72 (13) – P. 1524–1529.
7. Vonlanthen, D.; Lazarev, P.; See, K.A.; Wudl, F.; Heeger, A.J. A Stable Polyaniline-Benzoquinone-Hydroquinone Supercapacitor. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (30), pp 5095–5100.
8. Wang, R.; Han, M.; Zhao Q. et al. Hydrothermal synthesis of nanostructured graphene/polyaniline composites as highcapacitance electrode materials for supercapacitors. *Sci. Rep.* **2017**, 7, pp 44562.
9. Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A. et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science.* **2011**, 331(6017), pp 568–571.
10. Posudievsky, O.; Khazieieva, O.; Cherepanov, V. et al. Improved dispersant-free liquid exfoliation down to the graphene-like state of solvent-free mechanochemically

References

1. González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J.A.; Mysyk, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2016**, 58, pp 1189–1206.
2. Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41(2), pp 797–828.
3. 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**, 50 (7), pp 1699 – 1701.
4. Snook, G.A.; Kao, P.; Bes, A.S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J. Power Sources.* **2011**, 196 (1), pp 1–12.
5. Hong, S.-C.; Sanghoon, K.; Jang, W.-J. et al. Supercapacitor characteristics of pressurized RuO₂/carbon powder as binder-free electrodes. *RSC Adv.* **2014**, 4 (89), pp 48276–48284.
6. Chuang, C.-M.; Huang, C.-W.; Teng, H.; Ting, J.-M. Hydrothermally synthesized RuO₂/Carbon nanofibers composites for use in high-rate supercapacitor electrodes. *Comp. Sci. Technol.* **2012**, 72 (13) – P. 1524–1529.
7. Vonlanthen, D.; Lazarev, P.; See, K.A.; Wudl, F.; Heeger, A.J. A Stable Polyaniline-Benzoquinone-Hydroquinone Supercapacitor. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (30), pp 5095–5100.
8. Wang, R.; Han, M.; Zhao Q. et al. Hydrothermal synthesis of nanostructured graphene/polyaniline composites as highcapacitance electrode materials for supercapacitors. *Sci. Rep.* **2017**, 7, pp 44562.
9. Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A. et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science.* **2011**, 331(6017), pp 568–571.
10. Posudievsky, O.; Khazieieva, O.; Cherepanov, V. et al. Improved dispersant-free liquid exfoliation down to the graphene-like state of solvent-free mechanochemically delaminated bulk MoS₂. *J. Mater. Chem. C.* **2013**, 1 (39),

- delaminated bulk MoS₂. *J. Mater. Chem. C.* **2013**, 1 (39), pp 6411–6415.
11. Posudievsky, O.; Kozarenko, O.; Dyadyun, V. et al. Electrochemical performance of mechanochemically prepared polyaniline doped with lithium salt. *Synth. Met.* **2012**, 162 (24), pp 2206 – 2211.
12. Posudievsky, O.; Goncharuk, O.; Pokhodenko, V. Mechanochemical preparation of conducting polymers and oligomers. *Synth. Met.* **2010**, 160 (1-2), pp 47–51.
13. Posudievsky, O.; Goncharuk, O.; Pokhodenko, V. Structure–property relationship in mechanochemically prepared polyaniline. *Synth. Met.* **2010**, 160 (5-6), pp 462–467.
14. Gutiérrez, A.R.; Vázquez, R.A.; Moggio, I. Mechanochemical synthesis of a phenylenedivinyldenebisquinoline. Optical, morphological and electroluminescence properties. *J. Mol. Struct.* **2015**, 1086, pp 138–145.
15. Peng, C.; Hu, D.; Chen, G.Z. Theoretical specific capacitance based on charge storage mechanisms of conducting polymers: Comment on ‘Vertically oriented arrays of polyaniline nanorods and their super electrochemical properties’. *Chem. Comm.* **2011**, 47 (14), pp 4105–4107.
16. Gawli, Y.; Banerjee, A.; Dhakras, D.; Deo, M.; Bulani, D.; Wadgaonkar, P.; Shelke, M.; Ogale, S. 3D Polyaniline Architecture by Concurrent Inorganic and Organic Acid Doping for Superior and Robust High Rate Supercapacitor Performance. *Sci. Rep.* **2016**, 6, pp 21002.
- pp 6411–6415.
11. Posudievsky, O.; Kozarenko, O.; Dyadyun, V. et al. Electrochemical performance of mechanochemically prepared polyaniline doped with lithium salt. *Synth. Met.* **2012**, 162 (24), pp 2206 – 2211.
12. Posudievsky, O.; Goncharuk, O.; Pokhodenko, V. Mechanochemical preparation of conducting polymers and oligomers. *Synth. Met.* **2010**, 160 (1-2), pp 47–51.
13. Posudievsky, O.; Goncharuk, O.; Pokhodenko, V. Structure–property relationship in mechanochemically prepared polyaniline. *Synth. Met.* **2010**, 160 (5-6), pp 462–467.
14. Gutiérrez, A.R.; Vázquez, R.A.; Moggio, I. Mechanochemical synthesis of a phenylenedivinyldenebisquinoline. Optical, morphological and electroluminescence properties. *J. Mol. Struct.* **2015**, 1086, pp 138–145.
15. Peng, C.; Hu, D.; Chen, G.Z. Theoretical specific capacitance based on charge storage mechanisms of conducting polymers: Comment on ‘Vertically oriented arrays of polyaniline nanorods and their super electrochemical properties’. *Chem. Comm.* **2011**, 47 (14), pp 4105–4107.
16. Gawli, Y.; Banerjee, A.; Dhakras, D.; Deo, M.; Bulani, D.; Wadgaonkar, P.; Shelke, M.; Ogale, S. 3D Polyaniline Architecture by Concurrent Inorganic and Organic Acid Doping for Superior and Robust High Rate Supercapacitor Performance. *Sci. Rep.* **2016**, 6, pp 21002.

KOZARENKO OLGA

Kozarenko-olga@ukr.net

Researcher ID: 36668746100

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6177-6986>

L.V. Pisarzhevskii Institute of physical chemistry of NAS of Ukraine

LISOVSKYI IVAN

i-lisovskii@i.ua

L.V. Pisarzhevskii

Institute of physical chemistry of NAS of Ukraine

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ ПОЛУЧЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И ГРАФЕНА КАК ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ЛИСОВСКИЙ И. В., КОЗАРЕНКО О. А.

Институт физической химии имени Л.В. Писаржевского

Цель. Изучить возможность использования механохимически синтезированных наноконкомпозитов на основе полианилина и графена в качестве электродных материалов для симметричных суперконденсаторов.

Методика. Для исследований ССК использовались методы циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии. Циклирование заряда-разряда осуществляли при рабочем напряжении 0.65, 1,0 и 1.2 В. Разряд ССК через резистор проводили при последовательном включении заряженного ССК в электрическую цепь с сопротивлением 10, 25, 50, 75 или 100 Ом.

Результаты. Установлено, что наноконкомпозит PAni/nG, полученный механохимическим способом, может быть использованный для создания ССК, которые способны сохранять стабильность при циклировании на протяжении минимум 10000 циклов и обеспечивать удельную

емкость ~ 360 Ф/г. Оптимальным рабочим напряжением ССК на основе PAni/nG является 0.65 В. Установлено, что присутствие наночастиц nG в объеме PAni обуславливает высокую стабильность ССК при длительном циклировании, тогда как аналогичные устройства на основе ch-PAni таким свойством не обладают. Показано, что ССК на основе PAni/nG проявляют высокие скоростные характеристики и способны работать при высоких токовых нагрузках на уровне 30 А/ч и обеспечивать при этом емкость ~ 320 Ф/г, а удельная мощность таких ССК на основе PAni/nG может достигать ~ 10 кВт/кг при величине удельной энергии ~ 18 Вт ч/кг.

Научная новизна. Показана возможность использования механохимического метода для получения нанокмозитов 2D-материалов с полианилином. При помощи комплекса различных взаимодополняющих методов исследования показано, что увеличение удельной емкости и улучшение стабильности при циклировании для исследованных гибридных нанокмозитов обусловлено не только присутствием в их составе частиц графита, а и механохимическим способом получения нанокмозитов.

Практическая значимость. Результаты работы можно использовать для конструирования симметричных суперконденсаторов на базе нанокмозита PAni/nG.

Ключевые слова: полианилин, графен, механохимический метод, симметричные суперконденсаторы.

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MECHANOCHEMICALLY PREPARED POLYANILINE AND GRAPHENE BASED NANOCOMPOSITES AS ELECTRODES OF SUPERCAPACITORS LISOVSKYI IVAN, KOZARENKO OLHA

L. V. Pisarzhevskii Institute of physical chemistry of NAS of Ukraine

Purpose. To study the possibility of using of mechanochemically synthesized nanocomposites based on polyaniline and graphene as electrode materials for symmetric supercapacitors.

Methodology. Methods of cyclic voltammetry, chronopotentiometry and impedance spectroscopy were used for the SSC research. The charge-discharge cycling was performed at a working voltage of 0.65, 1.0 and 1.2 V. The discharge of SSC through a resistor was performed with the sequential switching of a charged SSC in an electrical circuit with a resistance of 10, 25, 50, 75 or 100 ohms.

Findings. It has been established that the mechanochemically prepared nanocomposite PAni/nG can be used to create SSCs that are able to maintain stability during cycling for at least 10,000 cycles and provide a specific capacity ~ 360 F/g. The optimal operating voltage of the SSCs based on PAni/nG is 0.65 V. Increasing the voltage to 1.0 and 1.2 V leads to loss of stability of the SSCs as a result of degradation of the cathode. It has been found that the presence of nG nanoparticles in the volume of PAni causes a high stability of the SSC during long-term cycling, while similar devices based on ch-PAni do not possess this property. It has been shown that SSCs based on PAni/nG exhibit high speed characteristics and can function at high current loads at 30 A/g and provide a capacity of ~320 F/g. The specific power of such PAni/nG based SSCs can reach ~10 kW/kg with the specific energy value ~18 Wh/kg.

Originality. It has been shown that the mechanochemical method can be used to prepare nanocomposites based on 2D-materials and graphene. Using a complex of various complementary research methods, it has been shown that the increase in specific capacity and improvement in cycling stability for the studied hybrid nanocomposites is caused not only by the presence in their structure of graphene particles, but also by the mechanochemical method of preparing nanocomposites. It promotes the formation of a hybrid material structure that prevents degradation of a polymer at charge-discharge in an acidic medium.

Practical value. The results of the work can be used to construct symmetric supercapacitors based on PAni/nG nanocomposites.

Keywords: polyaniline, graphene, mechanochemical method, symmetric supercapacitors.