

О.М. Попович, І.М. Будзуляк, В.О. Коцюбинський, Л.С. Яблонь, О.В. Попович
**Електрохімічні та електричні властивості композитів молібдат
нікелю / вуглецевий матеріал**

Прикарпатський національний університет ім.В.Стефаника, Івано-Франківськ, Україна, khemiiolha@gmail.com

Основною метою дослідження є встановлення оптимального вмісту вуглецевого матеріалу у композитах з нанокристалічним гідратом молібдату нікелю. Для цього гідротермальним методом отримали композити NiMoO₄/C з відсотковим вмістом вуглецевого матеріалу 1, 5 та 10 % по масі (з та без ультразвукового опромінення). В результаті проведення електрохімічних дослідження встановлено, що максимальної питомої ємності 628 Ф/г досягає композит з вмістом вуглецевого матеріалу 1 % після ультразвукового диспергування, водночас даний композит демонструє чудову електропровідність, яка становить 0,47 См/м.

Ключові слова: молібдат нікелю, вуглецевий матеріал, композит, питома ємність, електропровідність, гібридний конденсатор.

Подано до редакції 17.06.2021; прийнято до друку 20.08.2021.

Вступ

Змішані оксиди перехідних металів такі як бінарні оксиди молібдатів MMoO₄ (де M - Ni, Co, Mn та ін.) завдяки своїй змінній валентності, а також високій електропровідності вважаються кращими матеріалами для електродів пристроїв накопичення електричної енергії порівняно з одинарними оксидами перехідних металів [1]. Молібдати нікелю, кобальту та марганцю знайшли широке застосування у гібридних конденсаторах [2], однак, вони мають ряд недоліків, що обмежує їх ефективність досягнення теоретичної ємності (теоретична ємність NiMoO₄ становить 735 Ф/г). Так, при електрохімічних заряд/розрядних тестуваннях бінарні оксиди перехідних металів піддаються деструкції через усадку, набухання матеріалу, а також фазовий перехід. Одним із способів вирішення даної проблеми є формування композитів на основі бінарних оксидів молібдатів з вуглецевим матеріалом, що дозволяє підвищити електропровідність матеріалу, збільшити кількість активних центрів та адсорбцію іонів [3]. Іншим ефективним способом підвищення питомих

енергетичних характеристик матеріалів для електродів гібридних конденсаторів є ультразвукова модифікація. Оскільки ультразвукове диспергування оксидів, сульфідів перехідних металів і композитів на їх основі призводить до зменшення розміру частинок матеріалів та утворення на їх поверхні некомпенсованих хімічних зв'язків здатних до взаємодії з іонами електроліту [4]. Крім того, NiMoO₄ є недорогим, хімічно стабільним та екологічно чистим матеріалом з хорошими електронно-транспортними характеристиками (електропровідність змінюється в діапазоні від 10⁻¹³ до 10⁻⁶ См/м) в поєднанні з електрохімічною активністю іонів нікелю [5].

В даній роботі гідротермальним методом [6] отримано композити гідрат молібдат нікелю / вуглецевий матеріал (NiMoO₄/C) з відсотковим вмістом вуглецевого матеріалу 1, 5 та 10 % по масі (з та без ультразвукового опромінення). Для встановлення оптимального вмісту вуглецевого матеріалу у композитах проводились електрохімічні дослідження та вимірювались питомі електропровідності матеріалів.

I. Матеріали та методи дослідження

Модифікація вуглецевого матеріалу здійснювалось протягом 1 год у дистильованій воді за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А, діапазон робочих частот 20 - 25 кГц. Електрохімічні дослідження в триелектродній комірі проводились з використанням 8-ми каналного заряд/розрядного стенду «Tionid» методом циклічної вольтамперометрії та гальваностатичних заряд/розрядних тестувань. Робочі електроди формували з композитів, допоміжним служив платиновий електрод, а електродом порівняння був хлор-срібний електрод. В якості електроліту використовувався 33 % водний розчин калій гідроксиду. Робочий електрод формувався з суміші: 80% композиту та 20 % струмопровідної добавки (ацетиленова сажа), яку змішували на спирту та запресовували в нікелевій сітці площею 25 мм². Маса активного матеріалу в кожному електроді становила приблизно 15 мг. Питомі розрядні ємності матеріалів обчислювали з циклічних вольтамперограм за формулою $C = \frac{Q}{m\Delta U}$, де Q – заряд відданий (накопичений) електрохімічною системою при катодному (анодному) скануванні, m - маса матеріалу, ΔU – діапазон потенціалів. Питомі ємності з розрядних кривих обчислювали за формулою: $C = \frac{I\Delta t}{m\Delta U}$, I – струм, Δt – час розряду. Електропровідність при кімнатній температурі вивчалась за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT12 в частотному діапазоні 10⁻² - 10⁵ Гц при напрузі 0 В. Дійсну складову питомої електропровідності визначали за формулою: $\sigma = \frac{h}{Z'S}$, де h - товщина зразка, Z' - дійсна частина питомого опору, S - площа поверхні досліджуваного зразка (діаметр становив 14 мм).

II. Результати та обговорення

Циклічні вольтамперограми нанокристалічного гідрату NiMoO₄ зняті в потенціальному діапазоні -0,2 до 0,4 В при швидкості сканування 1 - 10 мВ/с представлені на рис. 1а. При анодному скануванні електроду на основі гідрату NiMoO₄ у електроліті КОН відбувається розщеплення молекул води з виділенням молекул кисню: 2H₂O → O₂ + 2H₂ [7]. В нашому випадку реакція виділення кисню проходить при потенціалі рівному 0,4 В і призводить до значного зростання питомого струму та відповідно деструкції матеріалу. Тому потенціальний діапазон сканування нами обмежений до 0,4 В. Питомі розрядні ємності гідрату NiMoO₄ становили 575, 486, 347 і 242 Ф/г при швидкостях сканування 1, 2, 5 і 10 мВ/с.

Вуглецевий матеріал при потенціодинамічному скануванні (рис. 1б) в діапазоні -1 до 0 В з використанням триелектродної схеми досягав питомої ємностей 90, 80 і 76 Ф/г при швидкостях сканування 1, 5 і 10 мВ/с відповідно. Питома ємність вуглецевого матеріалу в основному забезпечується через заряд / розряд подвійного електричного шару на межі електрод/електроліт, чому сприяє велика питома площа поверхні вуглецевого матеріалу ~ 1200 м²/г з великою кількістю мікропор [8].

В композитах NiMoO₄/C вміст вуглецевого матеріалу становив 1, 5 і 10 % по масі, оскільки встановлено [9], що при механіко-хімічному синтезі матеріалів, найвищої питомої ємності досягає композит на основі гідроксиду нікелю з вмістом вуглецевого матеріалу 10 %. Тому нами сформовані чотири композити NiMoO₄/C із вмістом вуглецевого матеріалу: 1 і 10 % (без ультразвукового впливу) та 1 і 5 % (вуглецевий матеріал піддавали ультразвуковій диспергації (позначено як C us)).

Моноклінна кристалічна структура гідрату молібдату нікелю побудована з пар NiO₆ і NiO₅(OH₂) октаєдрів, що ділять спільні ребра з'єднані між собою MoO₄ тетраєдрами, формуючи таким чином

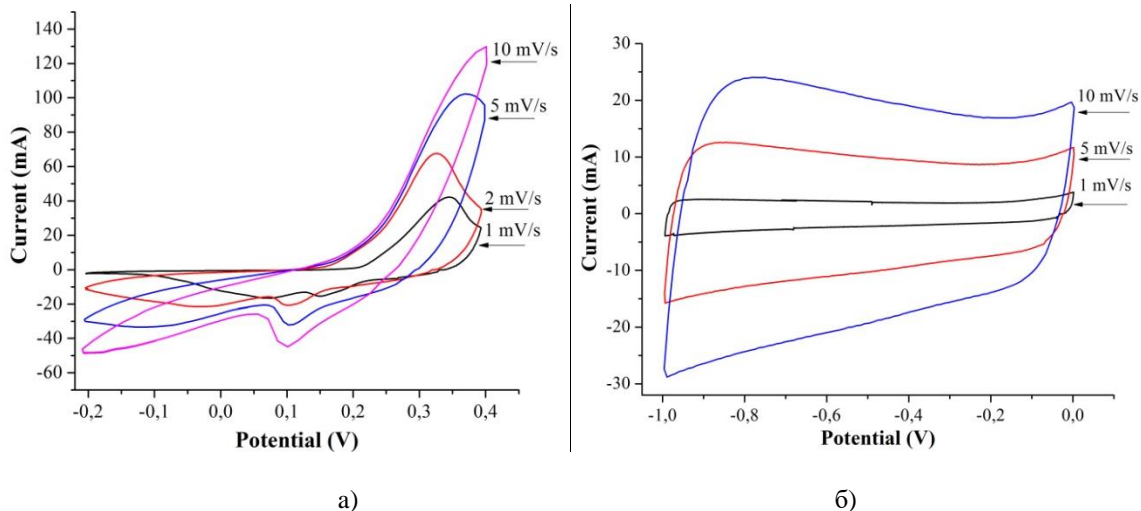


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми електроду на основі нанокристалічного гідрату NiMoO₄ (а) та електроду на основі вуглецевого матеріалу (б) з використанням триелектродної комірки.

мережеву структуру з відкритими каналами [10]. Гідрат NiMoO_4 містить координовану воду зв'язану водневим зв'язком з кристалічною ґраткою, а також ґраткову воду. Координовані молекули води можна видалити при термічній десорбції гідрату за температури 280 - 400 °С, з наступним формуванням триклінної кристалічної структури $\alpha\text{-NiMoO}_4$, водночас ґраткова вода може бути легко видалена при нагріванні до нижчих температур, а саме 120 - 160 °С [11]. Міграція протонів через оксидні решітки значно посилюється за рахунок наявності молекул координованої води [12]. Твердотільна дифузія протонів призводить до збільшення електрохімічної активності гідрату молібдату нікелю і відповідно вищої питомої ємності.

Окисно-відновні піки на ЦВА композитів (рис. 2, а, б) є результатом взаємодії іонів нікелю зі структури молібдату з іонами OH^- з електроліту з наступним утворенням $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При заряді (додатна величина струму) відбувається окиснення гідроксиду нікелю до оксигідроксиду нікелю. При розряді (від'ємна величина струму) має місце

відновлення іонів нікелю: $\text{Ni}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$. Також варто зазначити, що поруч з інтеркаляцією протонів в кристалічну структуру гідроксиду нікелю відбувається інтеркаляція іонів K^+ з електроліту в шарувату структуру NiOOH , що пояснює асиметричність окисно-відновних піків матеріалів. Рис. 2а демонструє, що площа ЦВА, а відповідно і заряд накопичений/відданий при швидкості сканування 1 мВ/с, композиту з вмістом вуглецевого матеріалу 1 % є набагато вища, ніж композиту з вмістом С - 10 %. Для композиту 1 % С us площа кривої розряду вища ніж для композиту з 5 % С us.

Залежності питомих ємностей композитів з різним вмістом вуглецевого матеріалу від швидкості сканування представлені на рис. 3. Встановлено, що максимальної питомої ємності 628 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с в потенціальному діапазоні -0,15 - 0,4 В досягає композит з вмістом вуглецевого матеріалу 1 % попередньо диспергований ультразвуком, тоді як питома ємність чистого гідрату молібдату нікелю становила 575 Ф/г. Ультразвукова обробка вуглецевого матеріалу збільшує середній

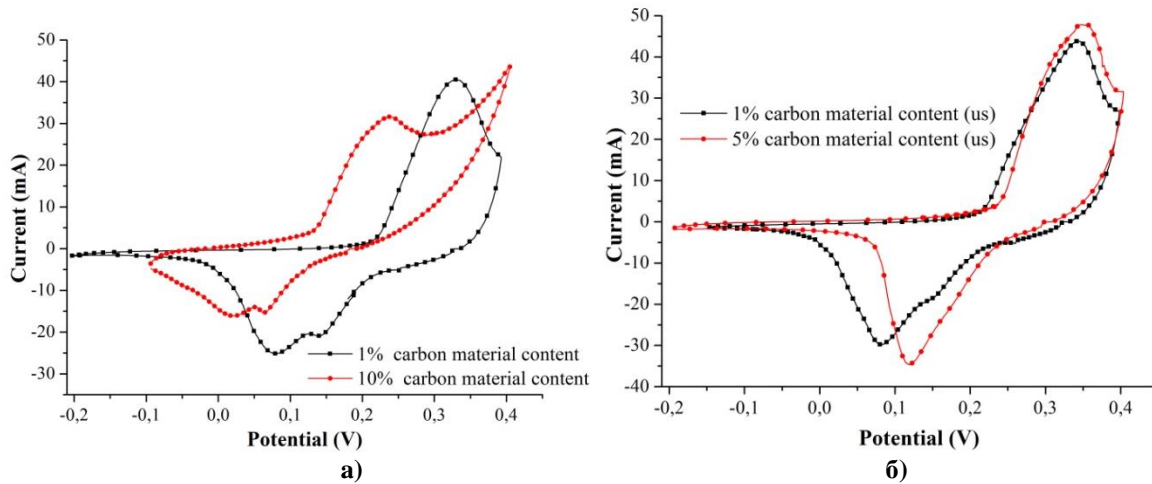


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми композитів NiMoO_4/C при швидкості сканування 1 мВ/с, відсотковий вміст вуглецю становив по масі 1 і 10 % (а); в композитах з вмістом С 1 і 5 %, вуглець попередньо диспергували ультразвуком протягом 1 год (б).

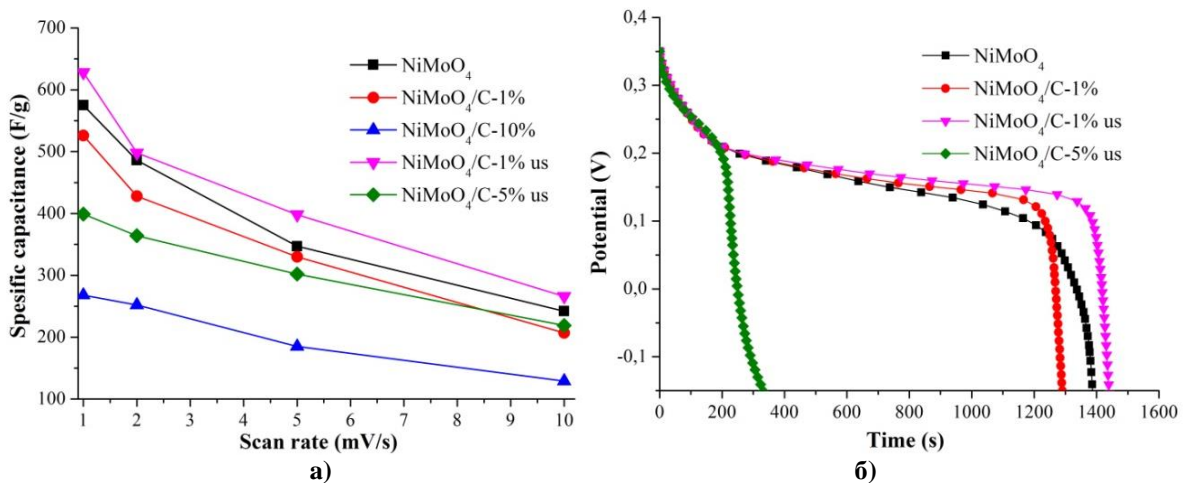


Рис. 3. Залежності питомих ємностей від швидкостей сканування гідрату NiMoO_4 та композитів NiMoO_4/C з вмістом вуглецевого матеріалу 1-10% (а). Розрядні криві при струмі 0,2 А/г гідрату NiMoO_4 та композитів з різним вмістом вуглецевого матеріалу (б).

діапазон діаметрів мікро- та мезопор та відповідно підвищує ємнісні характеристики композитів [8]. Однак, зі збільшенням вмісту вуглецевого матеріалу до 10 % питома ємність спадає до 260 Ф/г, що ймовірно пов'язано зі зменшення окисно-відновної активності іонів нікелю.

Заряд/розрядні тестування проводились у потенціальному діапазоні -0,15 до 0,35 В при питомих струмах 0,2, 0,5 і 1 А/г. Нелінійна форма розрядних кривих підтверджує фарадеївський тип накопичення заряду зумовлений інтеркаляцією іонів електроліту в структуру матеріалу та окисно-відновними реакціями, та добре узгоджується з наявними піками на ЦВА кривих даних композитів. Числові значення питомих розрядних ємностей при струмі розряду 0,2 А/г становили 558 Ф/г для вихідного NiMoO_4 , 520 Ф/г - композиту NiMoO_4/C (1 % C), 576 Ф/г – композиту NiMoO_4/C (1 % C us), 133 Ф/г - композиту NiMoO_4/C (5 % C us) та 95 Ф/г – композиту NiMoO_4/C (10 % C).

Для встановлення оптимального співвідношення між вмістом вуглецевого матеріалу в композитах і

електропровідними властивостями матеріалів визначали частотну залежність питомої електропровідності (рис. 4). Встановлено, що питома електропровідність гідрату NiMoO_4 становить $1,07 \cdot 10^{-4}$ См/м і є у 100 раз більша, ніж провідність чистого гідроксиду нікелю визначена в роботі [4]. Така висока електропровідність в основному забезпечується атомами молібдену, в той час як атоми нікелю відповідають за окисно-відновні реакції. Вищу електропровідність молібдату можна пояснити також наявністю кисневих вакансій у октаедрах MoO_6 , які виступають активними центрами для окисно-відновних реакцій та відповідають за дисоціацію молекул води на ОН-групи. Кисневі вакансії сприяють кращій кінетиці накопичення заряду і відповідно підвищують ємнісні характеристики молібдату [13]. Нанокристалічний NiMoO_4 демонструє плато в низькочастотній області з наступним ростом провідності при збільшенні частоти (рис. 4а). Частотна незалежність провідності пов'язана з орієнтаційною поляризацією індукованих диполів вздовж напрямку прикладеного

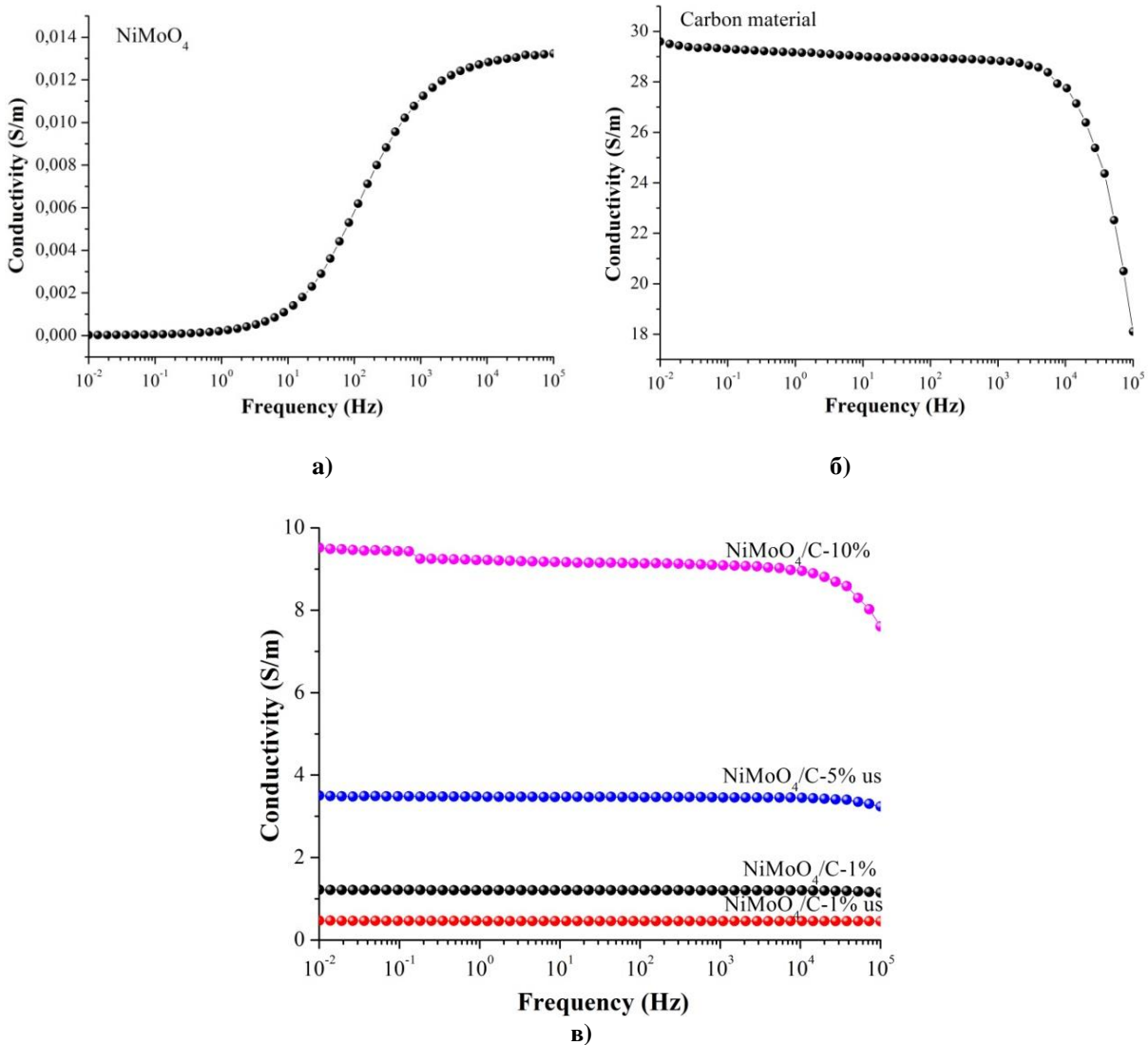


Рис. 4. Частотні залежності дійсної складової електропровідності гідрату молібдат нікелю (а), вуглецевого матеріалу (б) та композитів з вмістом вуглецевого матеріалу 1 – 10 % (в).

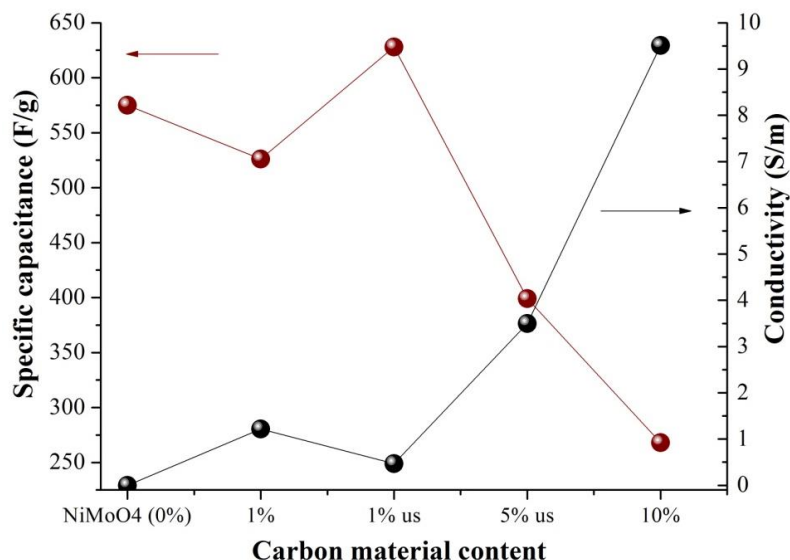


Рис. 5. Питомі ємності та електропровідності гідрату NiMoO_4 та композитів NiMoO_4/C .

електричного поля. При збільшенні частоти час релаксації для орієнтаційної поляризації значно зменшується, в результаті чого відбувається різке збільшення провідності на змінному струмі [14].

В результаті формування композитів з вуглецевим матеріалом значно зростає електропровідність матеріалів (рис. 4в). Вуглецевий матеріал з питомою електропровідністю 29 См/м (рис. 4б) і з великою кількістю мікро- та мезо- пор виступає ідеальною матрицею для утримання нанокристалічного NiMoO_4 , дозволяє уникнути агломерації наночастинок та водночас утворює взаємопов'язану провідну мережу, що збільшує швидкість електронного тунелювання. При 1% вмісті вуглецевого матеріалу питома електропровідність композитів становить 1,22 См/м та 0,47 См/м (вуглецевий матеріал піддали впливу ультразвуку) і зростає при збільшенні вуглецевого вмісту.

З наведених результатів електрохімічних та електропровідних досліджень встановлено, що гідрат NiMoO_4 і композити на його основі демонструють електрохімічну поведінку характерну для матеріалів батарейного типу і є перспективними матеріалами в якості катодів гібридних конденсаторів. Оптимальним співвідношенням між електропровідністю і питомою ємністю володіє композит з вмістом вуглецевого матеріалу 1% us (рис. 5), для якого питома ємність, обчислена з ЦВА кривих при швидкості сканування 1 мВ/с досягає максимального значення 628 Ф/г , водночас даний композит має електропровідність 0,47 См/м .

Висновки

Результати електрохімічних та електричних досліджень гідрату молібдату нікелю та композитів на його основі демонструють, що дані матеріали є перспективними при застосуванні їх в якості катодів гібридних конденсаторів. А саме кристалічна структура гідрату NiMoO_4 сприяє проходженню швидких окисно-відновних реакцій та інтеркаляції іонів електроліту, водночас формування композитів з вуглецевим матеріалом забезпечує активні місця для осадження нанокристалічного NiMoO_4 та відповідно збільшує їх електропровідність. Встановлено, що питома ємність композитів NiMoO_4/C зменшується зі збільшенням вмісту вуглецевого матеріалу. Композит зі 1% вмістом вуглецевого матеріалу, після ультразвукової обробки володіє, оптимальним співвідношенням між питомою ємністю та електропровідністю, а саме питома ємність становить 628 Ф/г , в той час як питома електропровідність 0,47 См/м .

Подяка

Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2020.02/0043)

Попович О.М. - докторант;
Будзуляк І.М. - професор, д.ф-м.н.;
Коцюбинський В.О. - професор, д.ф-м.н.;
Яблонь Л.С. - професор, д.ф-м.н.;
Попович О.В. - аспірант.

[1] H. Chen, S. Chen, Y. Zhu, C. Li, M. Fan, D. Chen, G. Tian, K. Shu, *Electrochimica Acta* 190, 57 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.212>.

- [2] D. Cai, D. Wang, B. Liu, Y. Wang, Y. Liu, L. Wang, H. Li, H. Huang, Q. Li, T. Wang, ACS applied materials & interfaces 5(24), 12905 (2013); <https://doi.org/10.1021/am403444v>.
- [3] Y. Hao, H. Huang, Q. Wang, Q. Wang, G. Zhou, Chemical Physics Letters 728, 215 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.05.010>.
- [4] O. Khemii, I. Budzulyak, L. Yablon, D. Popovych, O. Morushko, R. Lisovski, Materials Today: Proceedings 35, 595 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.207>.
- [5] B. Moreno, E. Chinarro, M. T. Colomer, and J. R. Jurado, J. Phys. Chem. C 114 (10), 4251 (2010); <https://doi.org/10.1021/jp907870a>.
- [6] O.M. Popovych, I.M. Budzulyak, V.O. Yukhymchuk, S.I. Budzulyak & D.I. Popovych, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 1 (2021); <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1925253>.
- [7] O. Rabbani, S. Ghasemi, S.R. Hosseini, Journal of Alloys and Compounds 840, 155665 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155665>.
- [8] B.I. Rachiy, M.O. Nykoliuk, I.M. Budzulyak, & A.I. Kachmar, Nanoscale Research Letters 12(1), 79 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1842-1>.
- [9] O.M. Hemiy, L.S. Yablon, I.M. Budzulyak, S.I. Budzulyak, O.V. Morushko, A.I. Kachmar, J. Nano- Electron. Phys. 8 (4), 04074 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(4\(2\)\).04074](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(2)).04074).
- [10] K. Eda, Y. Kato, Y. Ohshiro, T. Sugitani, & M.S. Whittingham, Journal of Solid State Chemistry 183(6), 1334 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.04.009>.
- [11] J.A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J.C. Hanson, A. Albornoz, J.L. Brito, The Journal of Physical Chemistry B 102(8), 1347 (1998); <https://doi.org/10.1021/jp972137q>.
- [12] S. Deabate, F. Henn, S. Devautour, J.C. Giuntini, Journal of the Electrochemical Society 150(6), J23 (2003); <https://doi.org/10.1149/1.1573203>.
- [13] C. Qing, C. Yang, M. Chen, W. Li, S. Wang, Y. Tang, Chemical Engineering Journal 354, 182 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.005>.
- [14] S. Maiti, B.B. Khatua, RSC advances 3(31), 12874 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3RA41617H>.

O.M. Popovych, I.M. Budzulyak, V.O. Kotsyubynsky, L.S. Yablon, O.V. Popovych

Electrochemical and electrical properties of nickel molybdate / carbon material composites

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, khemiiolha@gmail.com

The aim of this paper is to establish the optimal content of carbon material in composites with nanocrystal hydrate nickel molybdate. To achieve this, NiMoO₄ / C composites with a carbon material content of 1, 5 and 10 % by weight (with and without ultrasonic irradiation) were obtained by hydrothermal method. As a result of electrochemical studies, it was found that the maximum specific capacitance of 628 F/g is reached by a composite with a carbon content of 1% after ultrasonic exposure, while this composite shows excellent electrical conductivity, which is 0.47 S/m.

Keywords: nickel molybdate, carbon material, composite, specific capacitance, electrical conductivity, hybrid capacitor.