

О.М. Попович, І.М. Будзуляк, В.О. Коцюбинський, В.М. Бойчук, Р.В. Ільницький,
М.М. Хемій, Н.Я. Іванічок, Є.В. Лезун

Ультразвукова модифікація нанокристалічного гідрату NiMoO₄, отриманого гідротермальним методом

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

В роботі представлені результати досліджень кристалічної структури, морфології поверхні та електричних властивостей молібдату нікелю, отриманого гідротермальним методом та модифікованого ультразвуком. Визначено вплив тривалості ультразвукового диспергування на розміри кристалітів, питому площу поверхні, розподіл пор за розмірами та енергію активації носіїв заряду гідрату молібдату нікелю. Встановлено, що ультразвук частотою 22 кГц та тривалістю 90 хв. призводить до збільшення загального об'єму мезопор з 0,135 см³/г до 0,223 см³/г з середнім діаметром 28,5 нм.

Ключові слова: молібдат нікелю гідрат, ультразвукова модифікація, питома площа поверхні, електропровідність.

Подано до редакції 23.02.2022; прийнято до друку 2.06.2022.

Вступ

Електрохімічні суперконденсатори з високою питомою потужністю, швидким часом заряду та тривалою циклічною здатністю є одними з перспективних кандидатів для застосування в екологічно-чистих пристроях зберігання та накопичення енергії. Однак електрохімічні суперконденсатори мають нижчу питому енергію у порівнянні з батареями [1]. Тому значні зусилля дослідників спрямовані на пошук електроактивних матеріалів, здатних накопичувати енергію за допомогою швидких окисно-відновних реакцій на межі розділу електрод / електроліт та фарадеївських реакцій, пов'язаних з інтеркаляцією / деінтеркаляцією іонів в структуру матеріалу. Зокрема, широко досліджуються оксиди перехідних металів як катоди гібридних конденсаторів, анодами ж виступають вуглецеві матеріали, що накопичують заряд шляхом утворення подвійного електричного шару [2, 3]. Оксиди нікелю та молібдену завдяки високій окисно-відновній активності, напівпровідникових

властивостях та низькій вартості є відмінними кандидатами для таких застосувань [4]. Однак для збільшення ємнісних характеристик молібдатів нікелю необхідно покращити кінетику транспорту іонів та електронів в структурі електродів і на межі розділу електрод / електроліт.

Ультразвукове диспергування є ефективним методом модифікації нанорозмірних матеріалів без застосування високих температур, тисків та тривалого часу реакції [5, 6]. Швидкість звуку в рідині змінюється від 1000 до 1500 м/с, а довжини ультразвукових хвиль становлять від 10 см до 100 мм з частотами від 20 кГц до 15 МГц [7]. Дані довжини ультразвукових хвиль набагато більші за розміри молекул, тому очевидно є відсутність прямої взаємодії акустичного поля з хімічними речовинами на молекулярному рівні. У рідкому середовищі ультразвукове опромінення матеріалів приводить до двох ефектів – хімічного, який полягає в генерації радикалів та фізичного, внаслідок якого виникає турбулентність, масо перенесення, мікропотік, ударні хвилі тощо. Хімічні ефекти ультразвукового опромінення є результатом акустичної кавітації, а саме, утворення, росту та імпульсивного руйнування

бульбашок у рідкому середовищі, що миттєво призводить до високої температури ~ 5000 К та тиску ~ 1000 атм. [7]. Бульбашки генеруються з вже наявних домішок і коливаються з прикладеним звуковим полем. Стадія, що веде до росту бульбашки, відбувається внаслідок дифузії пари розчиненої речовини в об'єм бульбашки. Коливальні бульбашки можуть ефективно накопичувати ультразвукову енергію при рості до певного розміру (як правило, десятки мкм). Останній етап – колапс бульбашки, відбувається, коли її радіус досягає максимального значення з виділенням енергії за дуже короткий час (зі швидкістю нагрівання та охолодження $> 10^{10}$ К/с) [8]. Так, при частоті 20 кГц критичний діаметр порожнини становить 170 мкм.

Таким чином, акустична кавітація є перспективним способом контрольованої зміни розміру частинок та площі поверхні наноматеріалів. Для ефективної ультразвукової модифікації досліджуваних матеріалів та мінімізації втрат енергії, необхідно з'ясувати оптимальну тривалість ультразвукового впливу, при якій процес кавітації буде максимально дієвий. Тому, нами здійснено аналіз кристалічної структури, морфології поверхні та електропровідних властивостей молібдату нікелю отриманого гідротермальним методом та підданому різному часу ультразвукового диспергування.

I. Матеріали та методи дослідження

Гідрат $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отримали гідротермальним методом, процедура синтезу описана у попередній статті [9]. Ультразвукова модифікація матеріалу здійснювалось протягом 15, 60 та 90 хв. у дистильованій воді за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А, робоча частота якого 22 кГц. Ультразвуковий диспергатор УЗДН-А працює за принципом генерування кавітації, при якому ультразвук високої потужності вводиться в рідке середовище, змушуючи звукові хвилі передаватись у рідині та створювати періодичні цикли високого тиску (стиснення) та низького тиску (розрідження). Вихідний гідрат молібдату нікелю позначили як NiMoO_4 , диспергований ультразвуком гідрат молібдату нікелю протягом 15 хв - $\text{NiMoO}_4\text{-15}$, протягом 60 хв - $\text{NiMoO}_4\text{-60}$ та протягом 90 хв - $\text{NiMoO}_4\text{-90}$.

Кристалічну структуру досліджували методом X-променевого дифрактометричного аналізу з використанням дифрактометра ДРОН (Cu-K α випромінювання, довжина хвилі 0,15405 нм). Морфологічні властивості досліджували методом низькотемпературної абсорбції / десорбції азоту (Quantachrome Autosorb Nova 2200e). Електропровідність вивчалась за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT12 в частотному діапазоні 10^2 - 10^5 Гц при напрузі 0 В, в температурному діапазоні 25 - 200 °С. Зразки запресовувались у циліндричну форму, діаметром 14 мм, товщина матеріалу становила 1 мм.

II. Результати та обговорення

X-променева дифрактограма вихідного гідротермальним методом отриманого молібдату нікелю та модифікованих ультразвуком матеріалів представлена на рис. 1. Дифракційні піки добре збігаються із раніше опублікованими даними для гідрату молібдату нікелю [10, 11]. Зокрема, дифракційні піки при 27.1, 29.6, 33.2 та 36.4° узгоджуються зі стандартним шаблоном для $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS Card No. 13-0128), однак уточнення параметрів кристалічної структури є ускладненим.

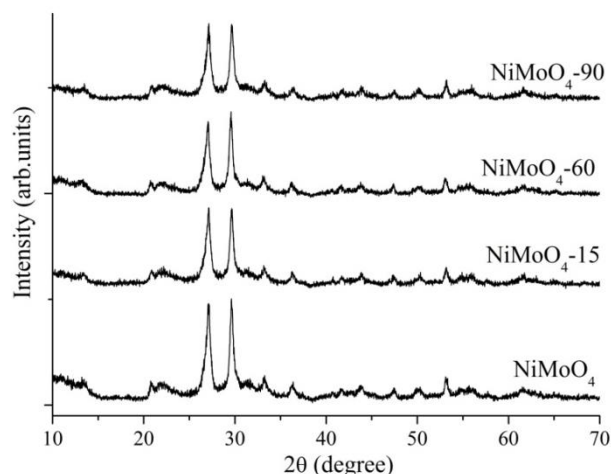


Рис. 1. X-променеві дифрактограми вихідного гідрату NiMoO_4 , отриманого гідротермальним методом та модифікованого ультразвуком протягом 15, 60 і 90 хв.

В Раман спектрах гідрату NiMoO_4 [9] нами не виявлено коливальних мод відповідальних за нітрати, гідроксид нікелю чи оксид молібдену, що свідчить про формування однофазного гідрату молібдату нікелю при гідротермальній синтезі. В результаті синтезу отримали NiMoO_4 гідрат з триклінною кристалічною структурою, що відповідає просторовій групі $P\bar{1}$. Кристалічна структура гідрату NiMoO_4 побудована з пар NiO_6 і $\text{NiO}_5(\text{H}_2\text{O})$ октаєдрів (молекули води скоординовані з атомами нікелю), з'єднаних MoO_4 тетраєдрами, а також ґраткової води, не зв'язаної з іншими атомами і яка виділяється при нагріванні гідрату до 400 °С. Середні розміри кристалітів, розраховані за формулою Шерера: $D = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$, де $\lambda=0,15405$ нм - довжина хвилі Cu-K α випромінювання, β - повна ширина на половині максимуму, θ - кут, що відповідає максимальним пікам інтенсивності на дифрактограмі, становили 17 нм для всіх зразків.

Площу поверхні та пористість нанокристалічного гідрату NiMoO_4 вихідного та модифікованих ультразвуком протягом 60 хв та 90 хв досліджували за ізотермою адсорбції та десорбції азоту. Для трьох матеріалів спостерігається гістерезис IV типу (за класифікацією IUPAC) в діапазоні P/P_0 0,5 - 1,0 (рис. 2) та свідчить про існування мезопористої структури в матеріалах [12]. Значення питомої площі поверхні, визначені за методом BET (Brunauer–Emmett–Teller)

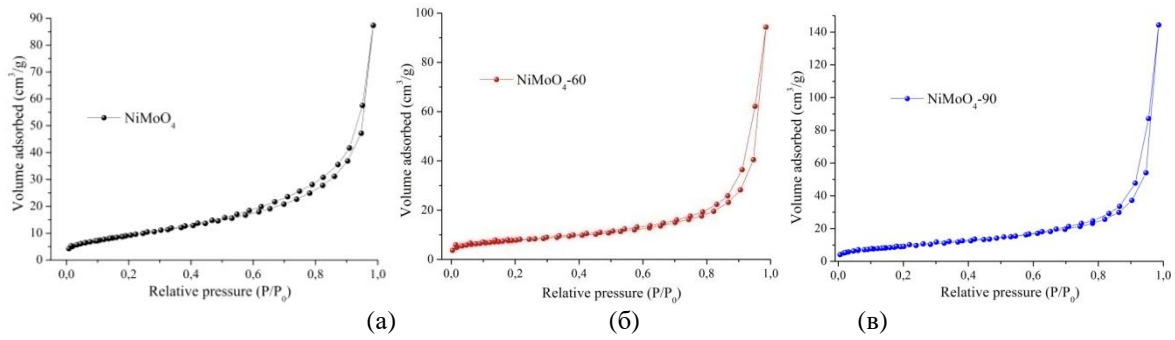


Рис. 2. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) вихідного гідрату NiMoO_4 та модифікованих ультразвуком протягом 60 і 90 хв.

представлені в таблиці 1. Питома площа поверхні вихідного молібдату нікелю становила становить $31\text{ м}^2/\text{г}$ і практично не змінюється для модифікованих матеріалів.

Таблиця 1

Структурно-адсорбційні характеристики вихідного молібдату нікелю та модифікованих ультразвуком протягом 60 і 90 хв.

Зразок	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{заг}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$d, \text{ нм}$
NiMoO_4	31	0,135	17,4
$\text{NiMoO}_4\text{-60}$	28	0,146	21
$\text{NiMoO}_4\text{-90}$	31	0,223	28,5

Спектри розподілу пор за розмірами, визначені методом ВІН (Barrett–Joyner–Halenda) (рис. 3а) додатково підтверджують мезопористу структуру молібдатів нікелю та збільшення середнього діаметра пор від 17 нм для вихідного молібдату нікелю до 28,8 нм – для модифікованого ультразвуком протягом 90 хв. (табл. 1). Гістограми розподілу пор за розмірами, визначені методом DFT (теорії функціонала густини) вказують на широкий розподіл пор за розмірами в межах 2 - 26 нм (рис. 3б, в, г) та збільшення загального об'єму мезопор з $0,135\text{ см}^3/\text{г}$ до $0,223\text{ см}^3/\text{г}$ при тривалому ультразвуковому диспергуванні.

Узагальнивши дані X-променевого аналізу та порометрії приходимо до висновку, що ультразвукове

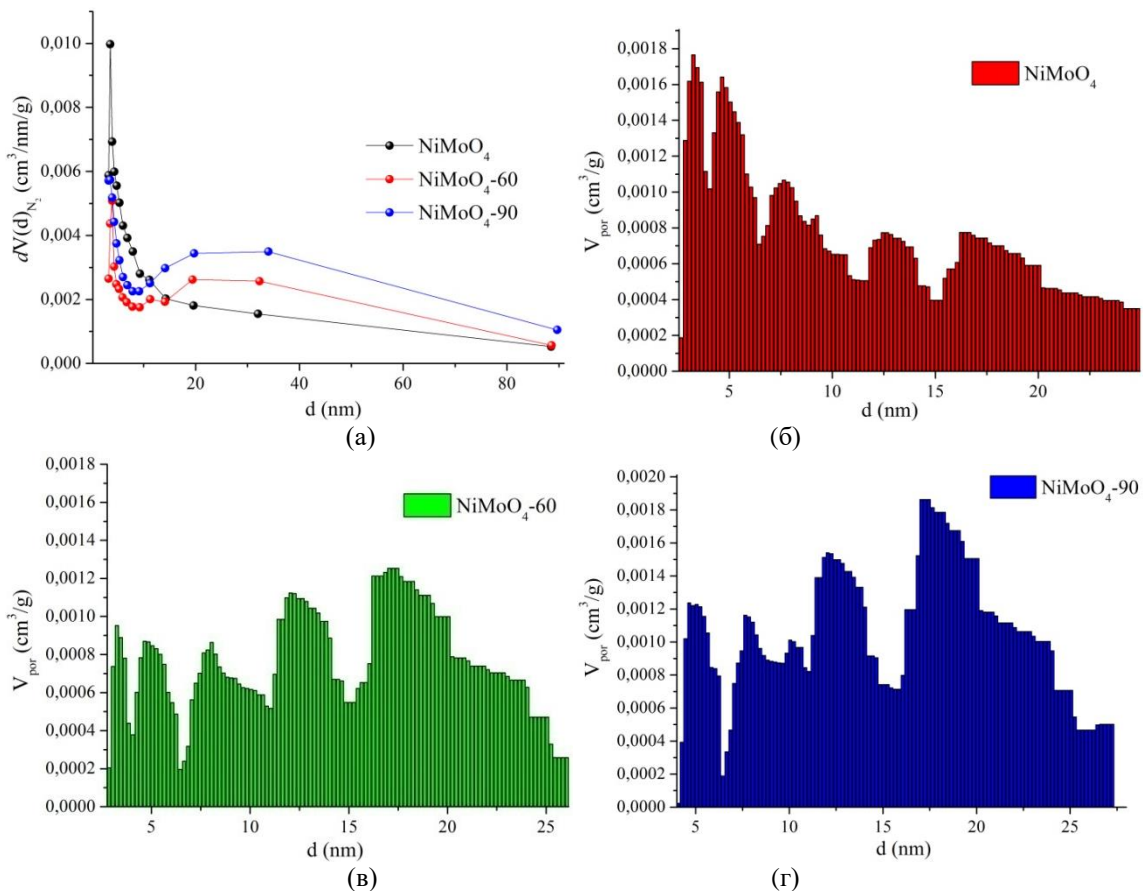


Рис. 3.(а) Розподіли пор за розмірами визначені методом ВІН NiMoO_4 , $\text{NiMoO}_4\text{-60}$ та $\text{NiMoO}_4\text{-90}$. Розподіли пор за розмірами визначені методом DFT (б) NiMoO_4 , (в) $\text{NiMoO}_4\text{-60}$ та (г) $\text{NiMoO}_4\text{-90}$.

опромінення не призводить до зміни розмірів кристалітів гідрату NiMoO_4 , однак у модифікованих матеріалах відбувається перерозподіл пор за розмірами, а саме збільшується об'єм мезопор діаметром 20 - 28 нм. Це пов'язано з тим, що при частотах ультразвуку від 20 кГц до 50 кГц переважаючими є фізичні ефекти, зокрема мікрострумені та ударні хвилі [13]. Для розчинів з частинками розмірами менше ніж 0,2 мкм, формування мікроструменя неможливе на частотах 22 кГц. Тому у таких випадках створюються ударні хвилі, які надають прискорення твердим частинкам, завислим в рідині. Швидкості при зіткненнях між частинками можуть досягати сотень метрів в секунду, викликаючи зміни у морфології матеріалів [14].

Детальний аналіз електропровідності вихідного гідрату молібдату нікелю описаний нами у попередній роботі [15]. На частотних залежностях провідності усіх зразків наявне низькочастотне плато та високочастотна дисперсійна область, при збільшенні температури електропровідність зростає, що є характерним для напівпровідникових матеріалів [16]. Температурні залежності дійсної складової електропровідності зразків модифікованих ультразвуком при частотах змінного поля $10^2 - 10^5$ Гц представлені на рис.4. Як і для вихідного гідрату молібдату нікелю, так і для модифікованих зразків спостерігається спад питомої електропровідності в температурному діапазоні 175 - 200 °С, що пов'язано з активацією механізму розсіювання носіїв заряду на атомах кристалічних ґраток. В високочастотному діапазоні ($10^4 - 10^5$ Гц) вищу питому провідність має NiMoO_4 -60 (рис. 4б), тоді як при частотах $10^2 - 10^3$ Гц - NiMoO_4 -15 (рис. 4а). Питома провідність NiMoO_4 -90 є найнижчою у всьому частотному діапазоні (рис. 4в).

На рис. 5 представлено залежності $\ln\sigma$ відносно $1000/T$. Енергію активації E_a розраховували за рівнянням Арреніуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),$$

де σ_0 -преекспоненціальний коефіцієнт, k_B — постійна Больцмана, T – абсолютна температура, E_a – енергія активації. Числові значення енергій активації, розраховані в результаті лінеаризації $\ln\sigma$ від $1000/T$ становили для вихідного гідрату молібдату нікелю – 0,12 eV [15], 0,13 eV для NiMoO_4 -15, 0,09 eV - NiMoO_4 -60 та 0,11 eV для NiMoO_4 -90.

Невелика енергія активації 0,12 eV NiMoO_4 зумовлена домішками та власними дефектами присутніми в матеріалах [15]. Для модифікованих матеріалів можливий механізм поверхневої протонної провідності. При 15 хв модифікації ультразвуком енергія активації носіїв заряду дещо зростає до 0,13 eV, що пов'язано з переходом від поверхневої до об'ємної провідності [17], а саме провідність відбувається через водневі зв'язки, утворені ґратковими та координуваними молекулами води між $\text{NiO}_5(\text{H}_2\text{O})$ комплексами. Подальша ультразвукова модифікація призводить до змін морфології поверхні молібдату нікелю і відповідно збільшення кількості

доступних молекул води та зменшення енергії активації.

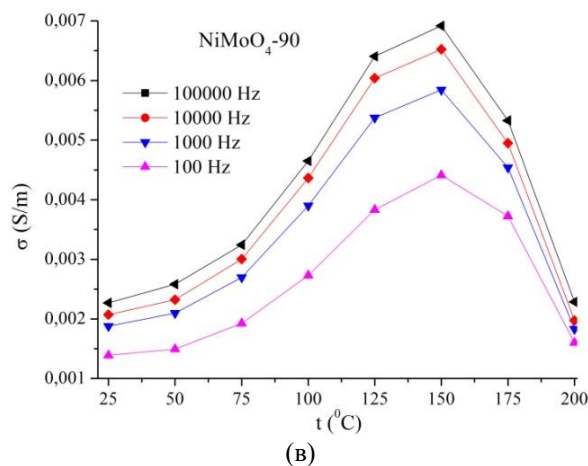
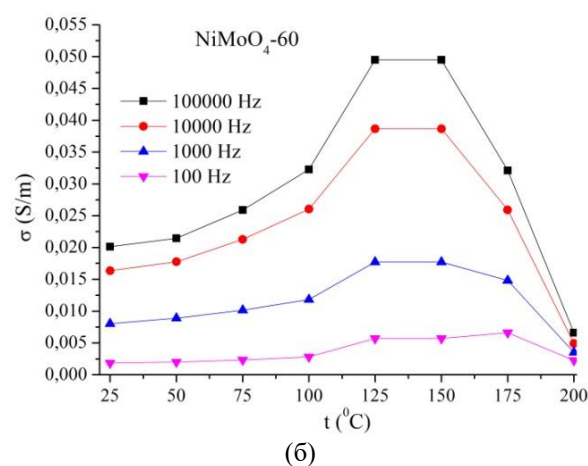
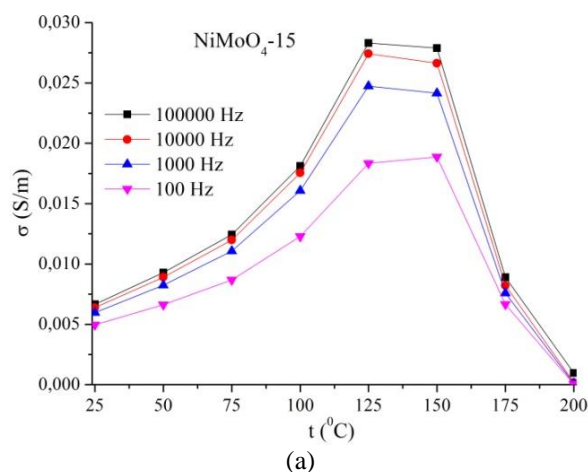


Рис.4. Температурні залежності провідності на змінному струмі молібдату нікелю, модифікованого ультразвуком: (а) NiMoO_4 -15, (б) NiMoO_4 -60 та (в) NiMoO_4 -90.

Відповідно, це призведе до росту кількості центрів для окисно-відновних реакцій та інтеркаляції/деінтеркаляції іонів електроліту у структуру матеріалу, що позитивно вплине на питомі емнісні характеристики молібдату нікелю.

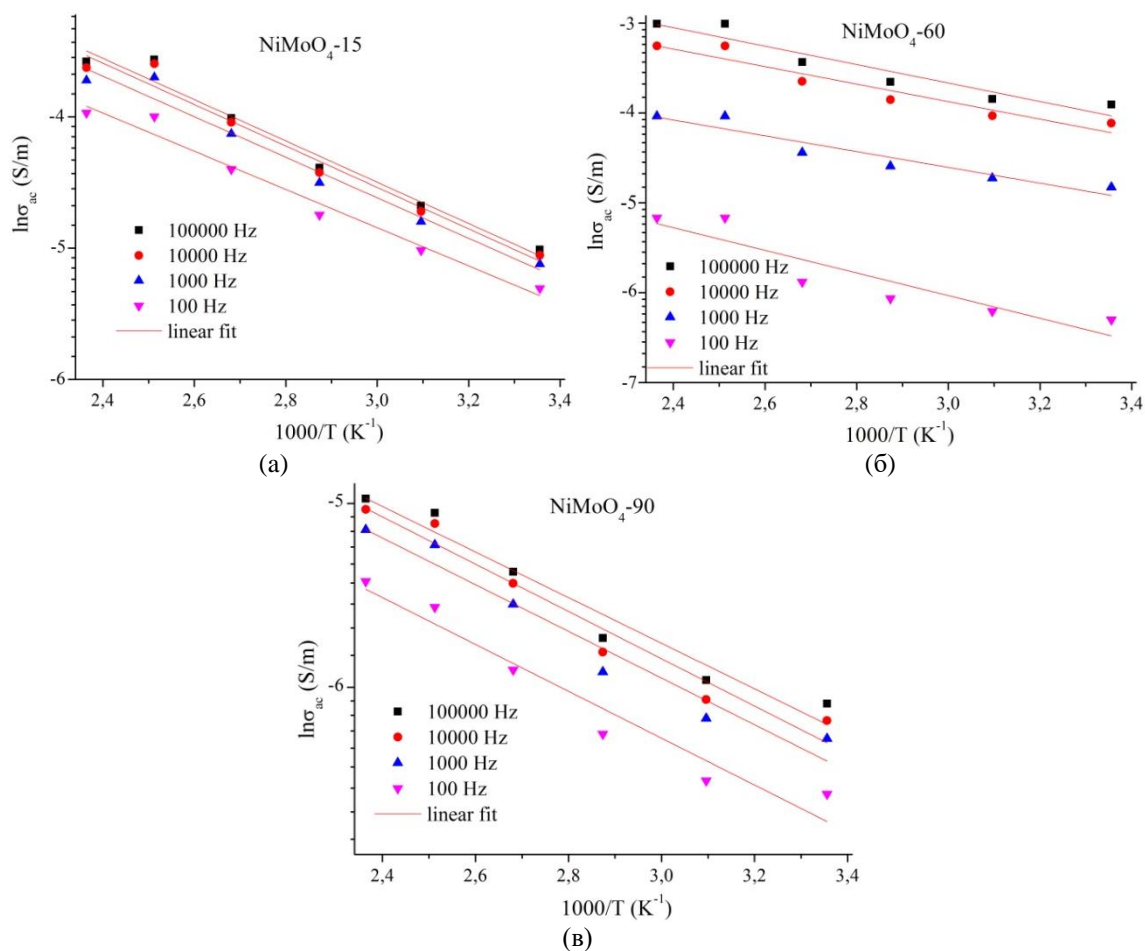


Рис.5. Побудови Арреніуса для молібдату нікелю, модифікованого ультразвуком: (а) NiMoO_4 -15, (б) NiMoO_4 -60 та (в) NiMoO_4 -90.

Висновки

На основі результатів X-променевого дифрактометричного аналізу та порометрії гідрату молібдату нікелю, модифікованого ультразвуком, встановлено, що ультразвук спричинює в основному фізичну дію на матеріал шляхом утворення ударних хвиль. Ударні хвилі призводять до перерозподілу пор за розмірами, а саме збільшується об'єм мезопор діаметром 20 - 28 нм у зразках NiMoO_4 , модифікованих ультразвуком протягом 60 та 90 хв. Водночас ультразвуковий вплив не призводить до зміни розміру кристалітів вихідного та модифікованих матеріалів. При вивченні електропровідних властивостей встановлено, що енергія активації носіїв заряду зразка NiMoO_4 -60

становить 0,09 eV і є найнижчою серед модифікованих матеріалів, що пов'язано з протонною провідністю.

Подяка

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

Попович О.М. - докторантка;
Будзуляк І.М. -професор, д.ф-м.н.;
Коцюбинський В.О. -професор, д.ф-м.н.;
Бойчук В.М. -професор, д.ф-м.н.;
Льницький Р.В. -професор, д.ф-м.н.;
Хемій М.М. - аспірантка;
Іванічок Н.Я. - докторантка;
Лезун Є.В. – аспірант.

- [1] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena & R. Mysyk, Renewable and sustainable energy reviews, 58, 1189 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>.
 [2] P.C. Chen, G. Shen, Y. Shi, H. Chen, & C. Zhou, ACS nano, 4(8), 4403 (2010); <https://doi.org/10.1021/nm100856y>.

- [3] B.I. Rachiy, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, V.M. Vashchynsky, R.P. Lisovsky, V. I. Mandzyuk, *Journal of Nano-& Electronic Physics* 6(4), 04031 (2014); https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2014/4/articles/jnep_2014_V6_04031.pdf.
- [4] T. Watcharatharapong, M. Minakshi Sundaram, S. Chakraborty, D. Li, G.M. Shafiullah, R.D. Aughterson, & R. Ahuja, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(21), 17977(2017); <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03836>.
- [5] O. Khemii, I. Budzulyak, L. Yablon, D. Popovych, O. Morushko, R. Lisovskiy, *Materials Today: Proceedings* 35, 595 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.207>.
- [6] V. Boichuk, A. Kachmar, V. Kotsyubynsky, K. Bandura, S. Fedorchenko, *Materials Today: Proceedings*, 50, 423 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.243>.
- [7] K.S. Suslick, *Science* 247(4949), 1439 (1990); <https://doi.org/10.1126/science.247.4949.1439>.
- [8] J.H. Bang & K.S. Suslick, *Advanced materials*, 22(10), 1039 (2010); <https://doi.org/10.1002/adma.200904093>.
- [9] O.M. Popovych, I.M. Budzulyak, V.O. Yukhymchuk, S.I. Budzulyak & D.I. Popovych, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 29(12), 1009 (2021); <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1925253>.
- [10] Y. Ding, Y. Wan, Y.L. Min, W. Zhang, & S.H. Yu, *Inorganic Chemistry* 47(17), 7813 (2008); <https://doi.org/10.1021/ic8007975>.
- [11] D. Ghosh, S. Giri, & C.K. Das, *Nanoscale*, 5(21), 10428 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3NR02444J>.
- [12] G.M. Tomboc & H. Kim, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(10), 9558 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01290-4>.
- [13] S.V. Sancheti, P.R. Gogate, *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, 527(2016); <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.08.009>.
- [14] H. Xu, B.W. Zeiger, & K.S. Suslick, *Chemical Society Reviews*, 42(7), 2555 (2013); <https://doi.org/10.1039/C2CS35282F>.
- [15] O.M. Popovych, I.M. Budzulyak, O.V. Popovych, V.O. Kotsyubynsky, L.S. Yablon, *Journal of Nano-& Electronic Physics*, 13(6), 06007 (2021); [https://doi.org/10.21272/jnep.13\(6\).06007](https://doi.org/10.21272/jnep.13(6).06007).
- [16] L.O. Shyyko, V.O. Kotsyubynsky, I.M. Budzulyak, P. Sagan, *Nanoscale research letters*, 11(1), 1 (2016); <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1451-4>.
- [17] Y.M. Li, M. Hibino, M. Miyayania & T. Kudo, *Solid State Ionics*, 134(3-4), 271 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00759-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00759-1).

O.M. Popovych, I.M. Budzulyak, V.O. Kotsyubynsky, V.M. Boychuk, R.V. Ilnytskyi,
M.M. Khemii, N.Ya. Ivanichok, Ye.V. Lezun

Ultrasonic Modification of Nanocrystalline NiMoO₄ Hydrate Obtained by Hydrothermal Method

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

The paper presents the results of studies of the crystal structure, surface morphology and electrical properties of nickel molybdate obtained by hydrothermal method and modified by ultrasound. The influence of the duration of ultrasonic dispersion on the crystallites size, specific surface area, pore size distribution and activation energy of charge carriers of nickel molybdate hydrate is determined. It was found that ultrasound with a frequency of 22 kHz and a duration of 90 min leads to an increase in the total volume of mesopores from 0.135 cm³/g to 0.223 cm³/g with an average diameter of 28.5 nm.

Keywords: nickel molybdate hydrate, ultrasonic modification, specific surface area, conductivity.