

О.М. Попович, І. М. Будзуляк, О.В. Попович, Б.І. Рачій, Р.В. Ільницький,
Л.С. Яблонь, О.В. Морушко

Синтез та електрохімічні властивості нанокристалічного молібдату нікелю

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

В роботі отримали нанокристалічний молібдат нікелю гідратований та альфа-фазу гідротермальним методом. На основі аналізу даних циклічної вольтамперометрії нами оцінено внесок фарадеївських та нефарадеївських процесів в загальну ємність досліджуваних молібдатів. Встановили, що максимальної питомої ємності 621 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с досягає гідратований $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в той час як питома ємність $\alpha\text{-NiMoO}_4$ становить 281 Ф/г. На основі синтезованих молібдатів нікелю сформовані катооди для гібридних суперконденсаторів. В результаті проведених електрохімічних досліджень встановлено, що питома ємність гібридного суперконденсатора на основі $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{C}$ становила 256 Ф/г при струмі 0,2 А/г, тоді як питома енергія та потужність – 80 Вт год/кг і 304 Вт/кг і ці результати є вищі, ніж гібридного суперконденсатора на основі $\alpha\text{-NiMoO}_4/\text{C}$.

Ключові слова: молібдат нікелю, гідрат, циклічна вольтамперограма, питома ємність, кулонівська ефективність, активований вуглець, гібридний суперконденсатор.

Подано до редакції 3.02.2021; прийнято до друку 25.02.2021.

Вступ

Серед бінарних оксидів металів, які використовуються як електроди в пристроях накопичення електричної енергії, конкурентне місце займає нанокристалічний молібдат нікелю (NiMoO_4) завдяки високій електрохімічній активності, що є наслідком оборотної окисно-відновної реакції $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ [1] та кристалічній структурі типу шпінелі, яка завдяки тривимірній мережі може забезпечити ефективно зберігання заряду та високу швидкість дифузії іонів [2]. Відомі дві поліморфні форми молібдату нікелю при атмосферному тиску: $\alpha\text{-NiMoO}_4$ (фаза при низькій температурі) та $\beta\text{-NiMoO}_4$ (фаза при високій температурі), а також молібдат може існувати у формі кристалогідрату $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3]. Фази утворюють моноклінну кристалічну структуру. Найбільш очевидною відмінністю між α та β фазою є координація іонів Mo^{+6} , яка октаедрична в $\alpha\text{-NiMoO}_4$ і тетраедрична в $\beta\text{-NiMoO}_4$. α фаза при нагріванні до температури 650 °С може перетворюватись у β фазу,

яка є нестабільною і при зниженні температури переходить в α фазу [4]. Відомо [5], що гідратована структура молібдату може забезпечити кращі електрохімічні показники порівняно з чистою фазою завдяки низькій кристалічності та вищій питомій площі поверхні. Однак погана електропровідність NiMoO_4 призводить до сповільнення процесу переносу електронів / іонів під час заряд / розряду та в кінцевому результаті впливає на питому ємність матеріалу. Крім того, велика зміна об'єму при багаторазовому циклюванні призводить до деградації структури NiMoO_4 і відповідно погіршує електрохімічну продуктивність матеріалу. Для збільшення питомих енергетичних характеристик реалізують різноманітні підходи, зокрема, застосування сучасних методик отримання молібдатів [6], а також формування наноконкомпозитів з вуглецевим матеріалом. В даній статті представлені результати електрохімічних досліджень нанокристалічного молібдату нікелю, отриманого гідротермальним методом.

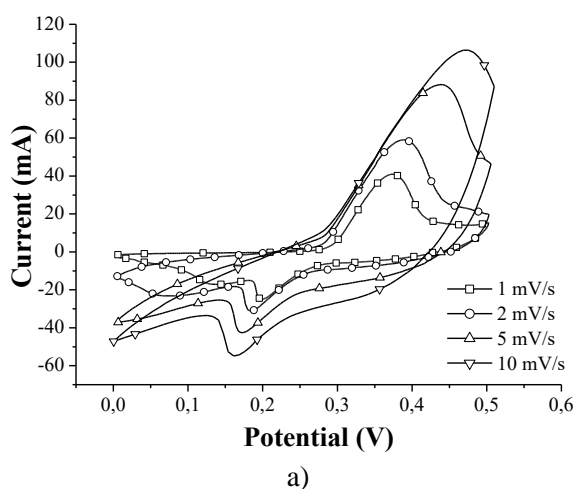
I. Матеріали та методи дослідження

У даній роботі ми отримали нанокристалічний $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ гідротермальним методом за процедурою представленою авторами [5], а саме 5,8 г нітрату нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та 1,2 г молібдату натрію ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) розчиняли у 40 мл дистильованої води ретельно перемішуючи. Розчин поміщали в автоклав і витримували в печі при температурі 453 К протягом 2 год. Автоклав охолоджували при кімнатній температурі, далі отриманий осад промивали кілька разів дистильованою водою і висушували у печі на повітрі при температурі 343 К. Альфа фазу молібдату нікелю ($\alpha\text{-NiMoO}_4$) отримали відпалюванням гідрату при температурі 673 К у печі на повітрі протягом 2 год.

Електрохімічні дослідження в триелектродній комірці проводились з використанням 8-ми каналного заряд / розрядного стенду «Tionid» гальваностатичним та потенціодинамічним методами. Робочі електроди формували з синтезованих молібдатів, 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% молібдату нікелю та 20 % струмопровідної добавки (ацетиленова сажа), яку замішували на спирту та запресовували в нікелевій сітці площею 25 mm^2 . Маса активного матеріалу в кожному електроді становила приблизно 15 мг. Аналогічним способом формувались електроди для гібридного суперконденсатора, в якому в якості катодів використовували синтезовані матеріали, а в якості анода нанопористий вуглецевий матеріал [7].

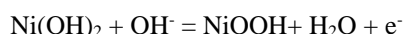
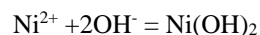
II. Результати та обговорення

Циклічні вольтамперограми електродів на основі



візуально відрізняються від ЦВА-кривих псевдоємнісних матеріалів, таких як MnO_2 , RuO_2 , які характеризуються майже прямокутними формами [8]. Заряд, накопичений матеріалами протягом електрохімічного циклювання можна розділити на три складові: фарадеївський заряд від процесу інтеркаляції іонів електроліту в структуру матеріалу, фарадеївський заряд від окисно-відновних реакцій, або псевдоємність, та нефарадеївський заряд, або ємність подвійного електричного шару (ПЕШ).

Окисно-відновні піки на ЦВА є результатом взаємодії іонів нікелю зі структури молібдату з гідроксильними іонами з електроліту при цьому утворюється гідроксид нікелю, який перетворюється на оксигідроксид нікелю за схемою представлено на рис. 2 та згідно наступних реакцій [9]:



З рис. 1 а, б помітно, що окисно-відновні піки електродів на основі кристалогідрату та чистого молібдату нікелю є асиметричними, що вказує на поведінку електроду батарейного типу. Однією з причин такої поведінки може бути те, що $\gamma\text{-NiOOH}$, який утворюється під час окисно-відновної реакції, має шарувату структуру. Така структура забезпечує місця для інтеркаляції іонів K^+ з електроліту, однак тим самим знижує оборотність структури молібдатів.

Для оцінки відносного внеску фарадеївських та нефарадеївських процесів в загальну ємність матеріалу ми застосували емпіричну модель запропоновану J. Wang [10]. Залежність струму від швидкості сканування була використана для кількісного визначення ємнісного внеску в струм за рівнянням Коттрелла: $i = \frac{nFAC_j^0 \sqrt{D^0}}{\sqrt{\pi t}}$ (де i – струм, n – кількість електронів, F – стала Фарадея, A – площа електрода, C_j^0 – початкова концентрація іонів

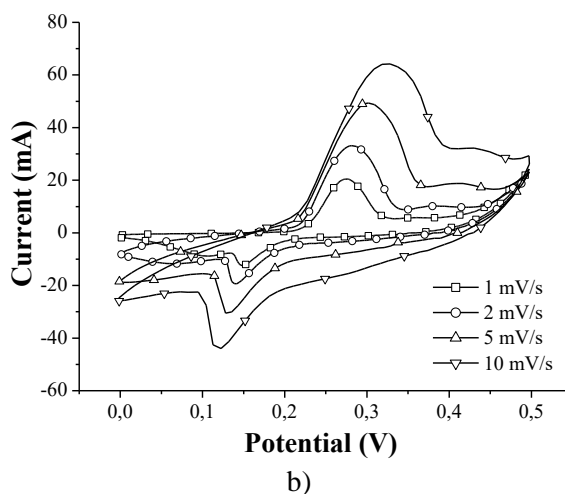


Рис. 1. ЦВА електродів на основі (а) $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б) та $\alpha\text{-NiMoO}_4$ при швидкостях сканування 1 - 10 мВ/с.

гідротермальні-отриманих молібдатів нікелю представлені на рис. 1 а, б. Отримані ЦВА-криві

електроліту, D^0 - коефіцієнт дифузії, t – час) або у

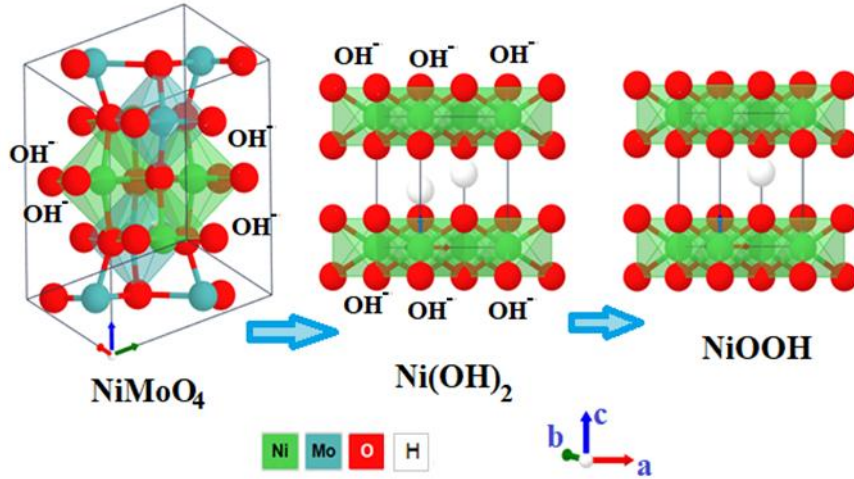


Рис. 2. Схематичне представлення процесу електрохімічної реакції електродів на основі молібдатів нікелю.

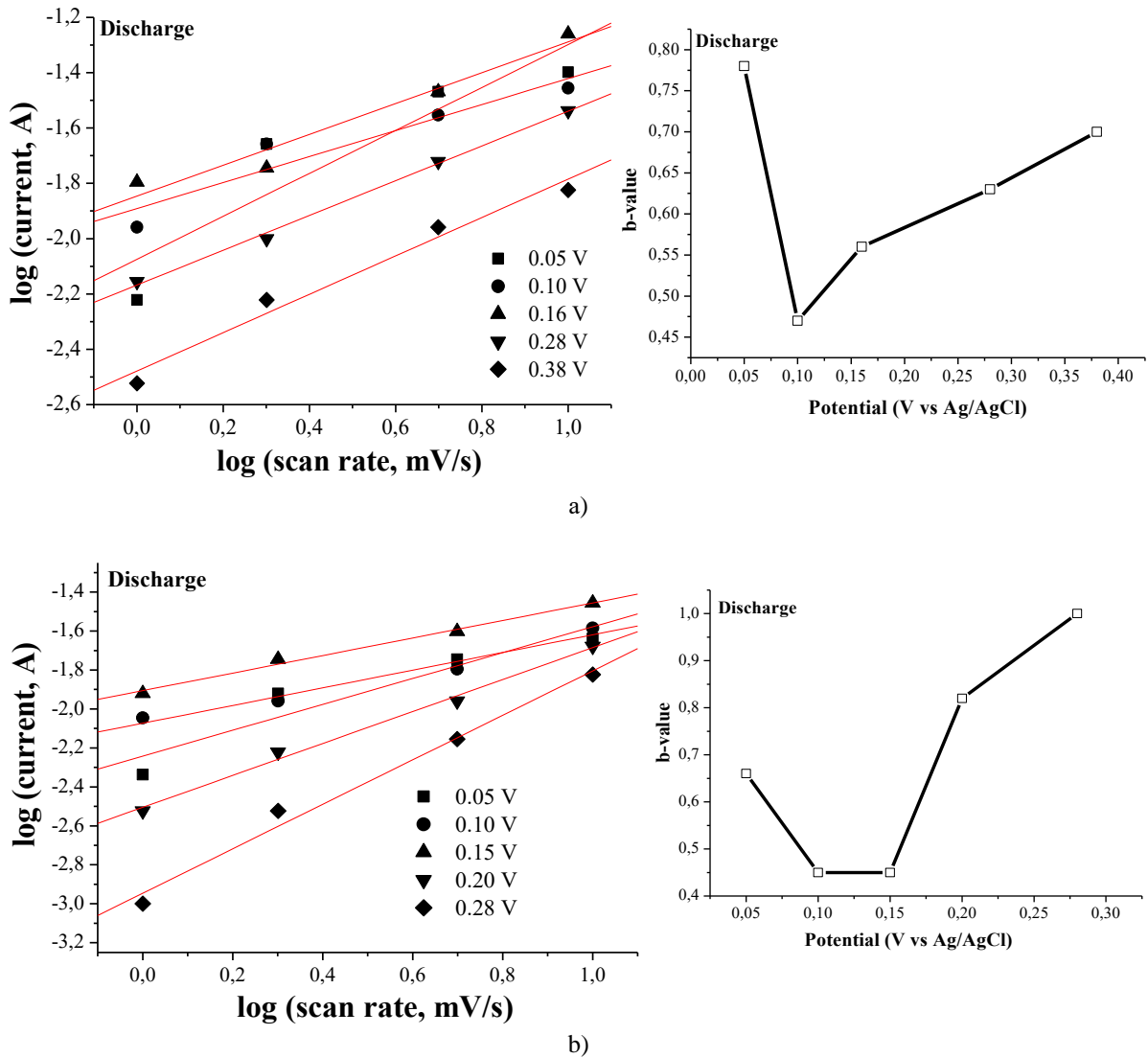


Рис. 3. Залежність $\log i$ від $\log s$, отримана з ЦВА кривих та залежність значення b від потенціалу для електродів на основі (а) $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та (б) $\alpha\text{-NiMoO}_4$

скороченому вигляді $i = at^{-1/2}$, де a – сукупність констант. Крім того, замість $t^{-1/2}$ можна використовувати швидкість сканування $s^{1/2}$. Таким чином, залежність струму від швидкості сканування описується степеневим законом $i = as^b$, де i – струм, в А, s – швидкість сканування, мВ/с, a і b – сталі величини. Тому, побудувавши залежності $\log i$ від $\log s$ можна обчислити значення b , яке дорівнює числовому значенню кута нахилу апроксимуючої кривої, оскільки $\log i = \log a + b \log s$. Згідно з дослідженнями [10] для поверхневих реакцій $b = 1$ (процеси, не контрольовані дифузією) та $i = as$, тоді як для ідеального фарадеївського процесу, керованого дифузією, $b = 0,5$ і струм прямо пропорційний кореню квадратному зі швидкості сканування: $i = a\sqrt{s}$. На рис. 3 а, б представлено залежності логарифмів струмів від логарифмів швидкості сканування при катодному скануванні і фіксованих значеннях потенціалів для електродів $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $\alpha\text{-NiMoO}_4$ та відповідні їм значення b . Потенціали вибирали довільно, враховуючи діапазон окисно-відновних піків.

З отриманих залежностей видно, що значення b порівняно низьке при потенціалах утворення окисно-відновних піків, що вказує на домінування дифузійно-контрольованої інтеркаляції іонів електроліту, тоді як при потенціалах нижчих та вищих за потенціали утворення піків значення b знаходяться

в межах 0,7 - 1,0 В, що вказує на ємнісний механізм накопичення заряду. Таким чином, струм у даному потенціальному діапазоні є сумою двох внесків, що виникають внаслідок окислювально-відновної псевдоємності плюс ємності ПЕШ та інтеркаляції:

$$i(U) = k_1 s + k_2 s^{1/2} \text{ або } i(U)/s^{1/2} = k_1 s^{1/2} + k_2$$

де $k_1 s$ та $k_2 s^{1/2}$ відповідають поверхневим ємнісним ефектам та дифузійно-контрольованому процесу інтеркаляції, відповідно. Для визначення коефіцієнтів k_1 і k_2 необхідно побудувати залежність $i(U)/s^{1/2}$ від $s^{1/2}$, нахил прямої буде дорівнювати k_1 , тоді як її перетин з віссю ординат – k_2 . На рис. 4 представлені графіки залежності $i/s^{1/2}$ від $s^{1/2}$, які використовувались для обчислення величин k_1 і k_2 при різних потенціалах та швидкостях сканування 1-10 мВ/с і подальшого обчислення відсоткового вмісту об'ємних та поверхневих реакцій.

Отже, вміст від поверхневих та об'ємних електрохімічних реакцій при найнижчій швидкості сканування в електроді на основі кристалогідрату складає відповідно 14 % та 86 %, а для чистого $\alpha\text{-NiMoO}_4$ – 29 % і 71 %. Також з діаграм помітно, що зі збільшенням швидкості сканування до 10 мВ/с відсотковий вміст заряду, накопиченого в результаті поверхневої псевдоємності та ємності ПЕШ, зростає

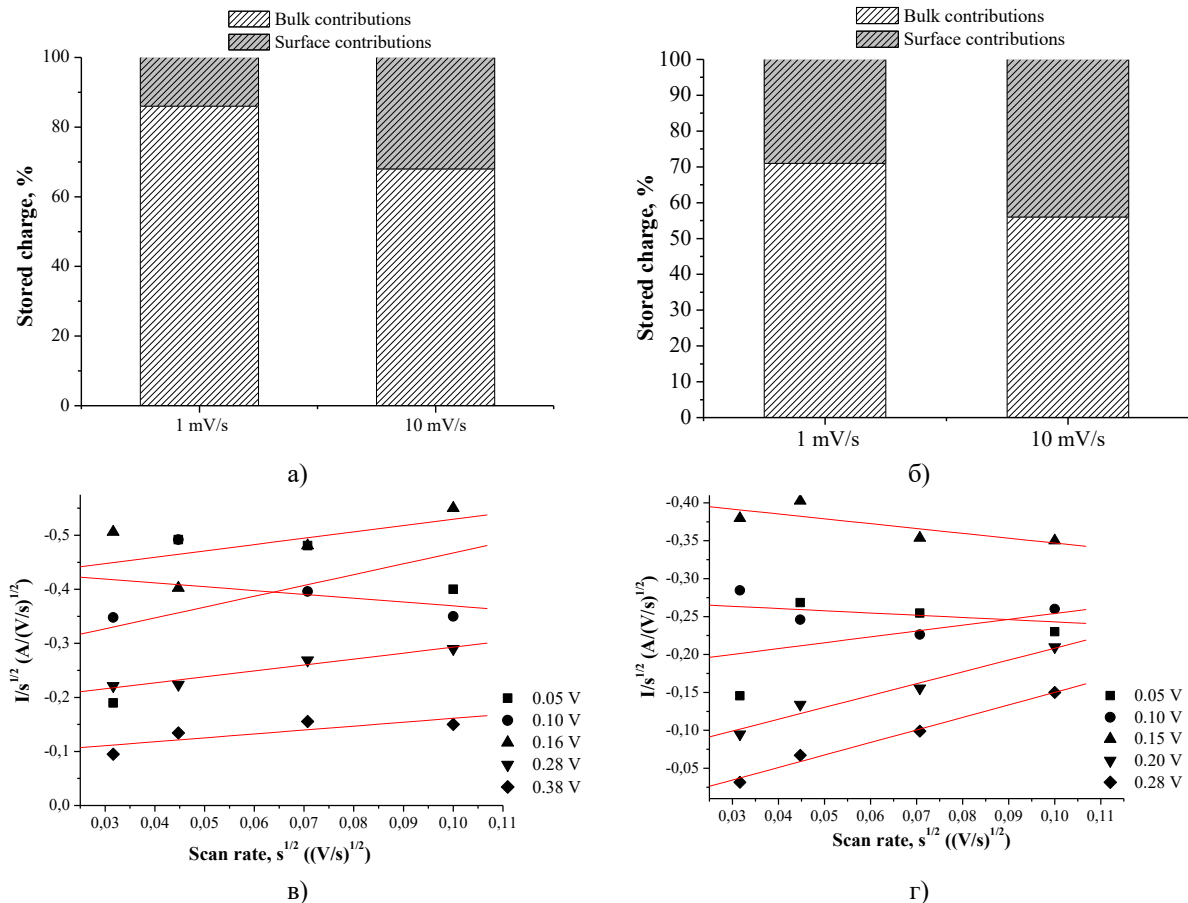


Рис.4. Залежності $I/s^{1/2}$ від $s^{1/2}$ для (а) $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та (б) $\alpha\text{-NiMoO}_4$ при різних потенціалах. Відсотковий вміст накопиченого заряду від поверхневих та об'ємних реакцій при швидкості сканування 1 і 10 мВ/с для електродів на основі (в) $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та (г) $\alpha\text{-NiMoO}_4$

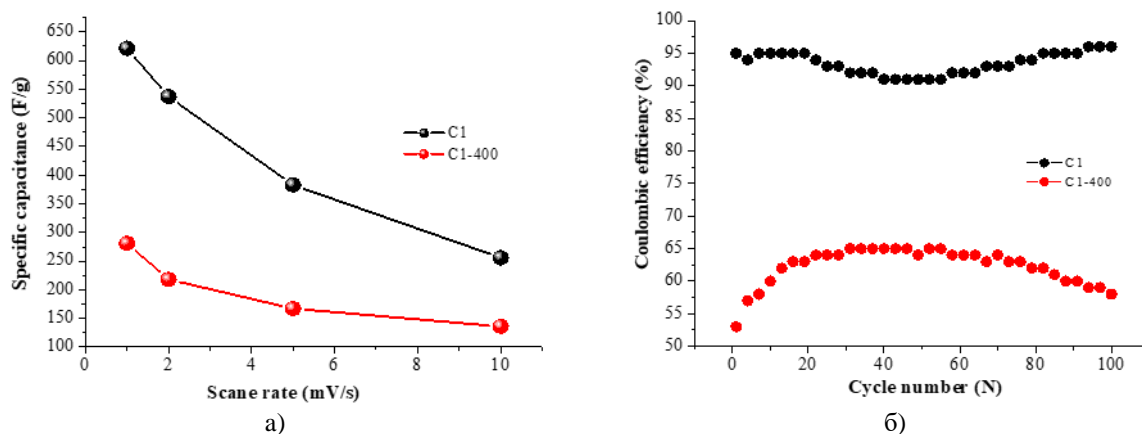
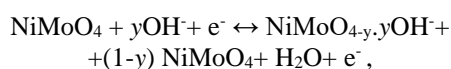


Рис. 5. (а) Залежність розрядних питомих ємностей від швидкості сканування та (б) кулонівської ефективності від номера циклу для електродів на основі $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (зразок C1) та $\alpha\text{-NiMoO}_4$ (зразок C1-400).

до 32 % для $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та до 44 % для $\alpha\text{-NiMoO}_4$, що пов'язано зі швидким часом заряд / розряду.

Графік залежності питомих ємностей, обчислених із 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, представлені на рис. 5. Найвищої питомої ємності 621 Ф/г у потенціальному діапазоні 0 - 0,5 В досягає гідратований молібдат нікелю при швидкості сканування 1 мВ/с, тоді як для $\alpha\text{-NiMoO}_4$ максимальна ємність становить 281 Ф/г. Окисно-відновні процеси не пов'язані з атомами молібдену, тому що ступінь його окислення +6 і він не зазнає трансформацій при інтеркаляції OH^- іонів. При катодному потенціальному скануванні Мо не піддається процесу відновлення через обмежене потенціальне вікно, що добре узгоджується із даними для електродного матеріалу $\text{MnMoO}_4/\text{CoMoO}_4$ [12], де псевдоємність виникає від фарадєївських редокс-реакцій Mn і Co, однак Мо не бере участі в них. Підтвердженням того, що молібден у сполуці покращує електропровідні властивості матеріалу є дослідження [13], в якому модифікований ультразвуковим диспергуванням гідроксид нікелю досягав питомої ємності 341 Ф/г при 1 мВ/с, тоді як чистий β -гідроксид нікелю тільки 238 Ф/г [14], що є нижчим за результати отримані в даній роботі. Отже, основна функція атомів молібдену в матеріалі - підвищити електропровідність молібдату і, таким чином, поліпшити електрохімічні властивості системи.

Питома ємність для обох зразків значно зменшується зі збільшенням швидкості сканування. Фарадєївські реакції, що відбуваються на поверхні матеріалів, можна переписати наступним чином [15]:



де у являє собою загальну кількість активних центрів на поверхні аморфного молібдату нікелю. Вище записана реакція показує, що лише частина активних центрів бере участь в окисно-відновній реакції (коли у

= 1 всі ділянки беруть участь). Значення у для всіх систем розраховували, використовуючи наступне рівняння:

$$y = \frac{C\Delta U}{F}$$

де C - питома ємність (Ф/г), M - молекулярна маса активного елемента (нікелю) (58,6 г/моль), ΔU – діапазон потенціалів, F - стала Фарадея (96500 Кл/моль). При швидкості сканування 1 мВ/с, значення у дорівнює 0,2 для $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та 0,09 для чистого $\alpha\text{-NiMoO}_4$, що означає в ~ 2,5 рази більше активних центрів, ніж при 10 мВ/с ($y = 0,08$ для $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $y = 0,04$ для $\alpha\text{-NiMoO}_4$). Зменшення питомої ємності при рості швидкості сканування можна пояснити обмеженим надходженням іонів у внутрішню структуру електроду та проходженням тільки швидких поверхневих реакцій, що добре узгоджується із даними представленими на діаграмах (рис. 4 в, г).

Кулонівська ефективність для електроду на основі кристалогідрату становить 95 % і майже не змінюється після 100 циклів, тоді як для $\alpha\text{-NiMoO}_4$ досягає максимуму 65 % і поступово зменшується із ростом номеру циклу (рис. 5 б). Питома ємність після 100 циклів становить 40 % від початкової ємності як для $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ так для $\alpha\text{-NiMoO}_4$.

На рис. 6 представлені гальваностатичні розрядні криві, нелінійність яких вказує на окисно-відновну поведінку досліджуваних матеріалів, що підтверджується даними ЦВА.

У таблиці 1 представлені числові значення питомих ємностей, обчислених з циклічних вольтамперограм та гальваностатичних розрядних кривих (обчислювались за формулою: $C = \frac{I\Delta t}{m\Delta U}$, I – струм, Δt – час розряду). Електрод на основі $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ має найбільшу питому ємність 882 Ф/г при струмі розряду 0,2 А/г. Це можна пояснити тим, що аморфна природа електродного матеріалу сприяє кращому проходженню дифузійно-контрольованих реакцій і відповідно використанню більшого об'єму матеріалу.

Таблиця 1

Метод	Циклічна вольтамперометрія				Гальваностатичні розрядні криві		
	Швидкість сканування, мВ/с				Струм, А/г		
	1	2	5	10	0,2	0,5	1
$\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	621	537	383	256	882	734	604
$\alpha\text{-NiMoO}_4$	281	218	167	136	633	475	322

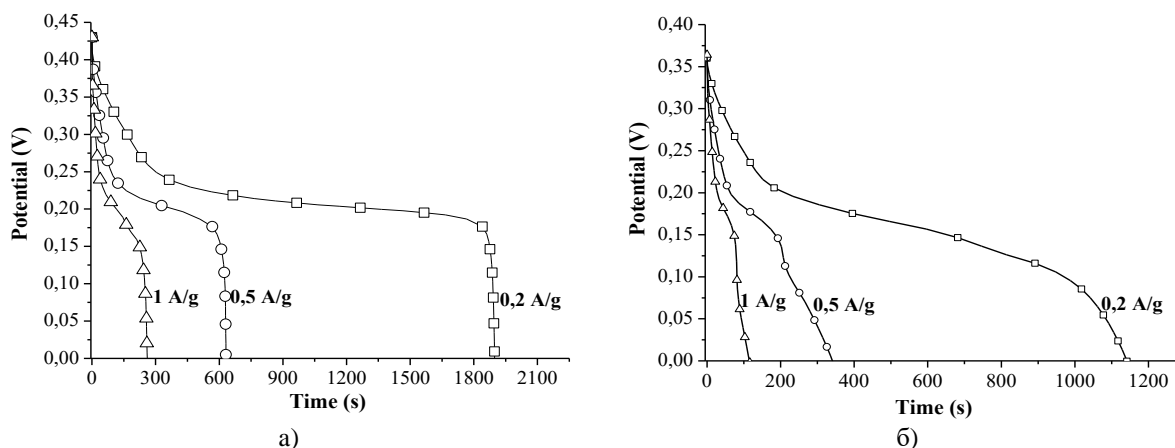


Рис. 6. Гальваностатичні розрядні криві електродів на основі (а) $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та (б) $\alpha\text{-NiMoO}_4$

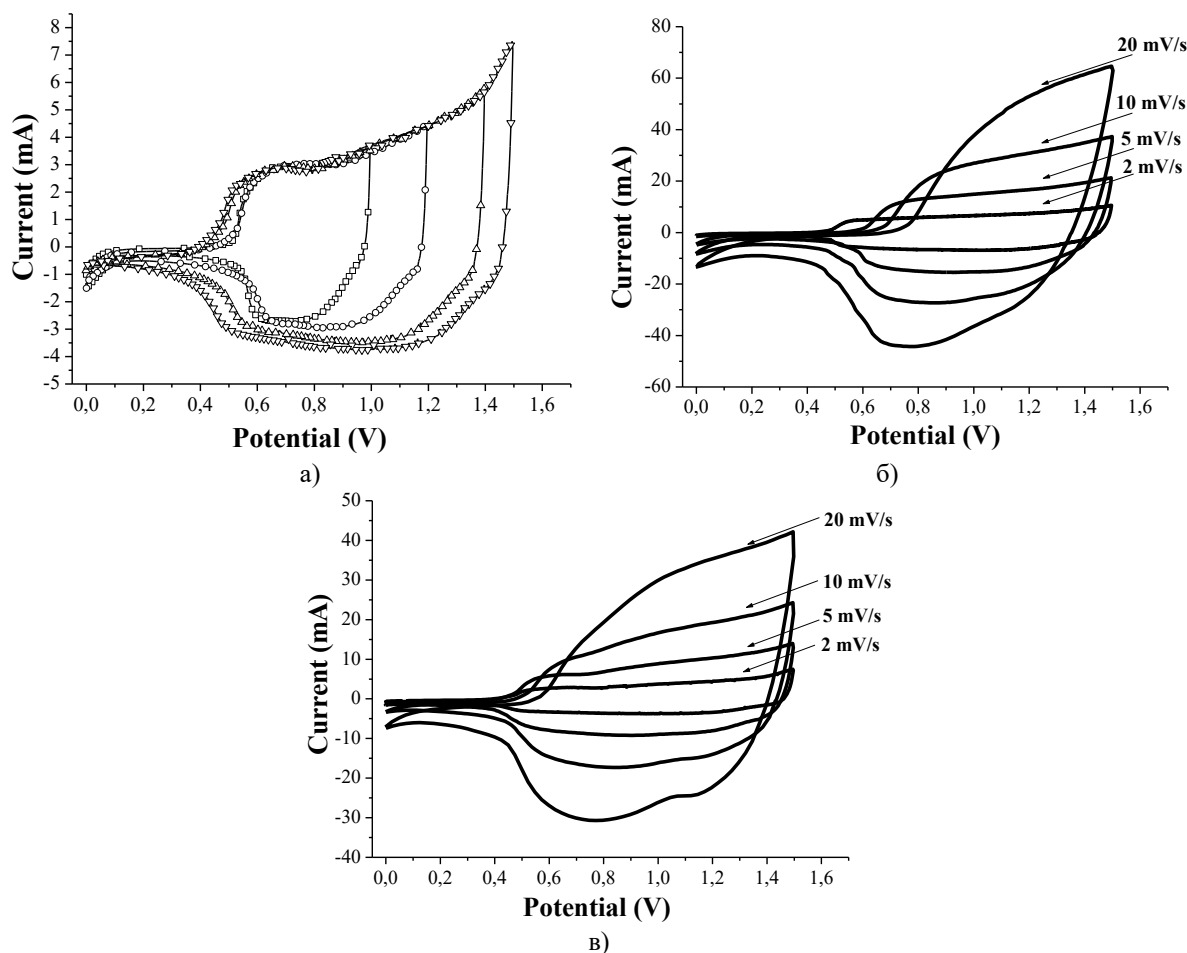


Рис. 7. (а) Визначення робочого потенціального діапазону гібридного суперконденсатора $\alpha\text{-NiMoO}_4/\text{C}$ при швидкості сканування 2 мВ/с. Циклічні вольтамперограми ГСК (б) $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{C}$ та (в) $\alpha\text{-NiMoO}_4/\text{C}$.

Для визначення практичного застосування електродів на основі молібдатів нікелю були створені гібридні двоелектродні комірки. Вибір робочого потенціального діапазону гібридних суперконденсаторів (ГСК) здійснювався методом циклічної вольтамперометрії. В результаті зміни кінцевої напруги від 1 до 1,5 В було встановлено, що робочий діапазон ГСК становить 0 - 1,5 В (рис. 7, а), що дозволяє підвищити питому енергію, порівняно з суперконденсаторами з ПЕШ. На рис. 7 б, в представлені ЦВА-криві ГСК $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{C}$ та $\alpha\text{-NiMoO}_4 / \text{C}$ при швидкостях сканування 2, 5, 10 і 20 мВ/с. Гібридні суперконденсатори в даному потенціальному діапазоні демонструють квазіпрямокутні форми циклічних вольтамперограм. При рості швидкості сканування форма ЦВА-кривих майже не змінюється.

Гальваностатичні заряд / розрядні тестування ГСК проведені при питомих струмах 0,2, 0,5 та 1 А/г представлені на рис. 8. Нелінійна форма кривих підтверджує псевдоємнісну поведінку катодного матеріалу, що спричинена електрохімічною адсорбцією та окисно-відновними реакціями на межі електрод / електроліт. Питома ємність ГСК на основі $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ становила 256, 215 та 176 Ф/г при

струмах 0,2, 0,5 та 1 А/г відповідно. Питома ємність ГСК на основі $\alpha\text{-NiMoO}_4$ становила 188, 151 та 148 Ф/г при струмах 0,2, 0,5 та 1 А/г відповідно. Також нами обчислені питома енергія та потужність ГСК, які становили 80 Вт год/кг і 304 Вт/кг для $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{C}$ та 59 Вт год/кг і 304 Вт/кг – $\alpha\text{-NiMoO}_4 / \text{C}$.

Циклічна стабільність пристроїв досліджена заряд / розрядним тестуванням протягом 500 і більше циклів при струмі 1 А/г. На рис. 9 представлені залежності питомих ємностей ГСК від номеру циклу. Питома ємність гібридного суперконденсатора $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{C}$ на початкових 300 циклах майже не змінюється. Протягом наступних 300 циклів питома ємність зростає і досягає максимального значення 110 Ф/г, далі лінійно зменшується. Для ГСК на основі $\alpha\text{-NiMoO}_4 / \text{C}$ спостерігається ріст питомої ємності при перших 100 циклах до 90 Ф/г з подальшим лінійним зменшенням при наступних циклах. Кулонівська ефективність досліджуваних ГСК становить 99,5 % і зберігається протягом всього заряд / розрядного циклювання. Така поведінка гібридних суперконденсаторів може бути спричинена деградацією структури матеріалів через окисно-відновні реакції, агломерацією частинок та зміною

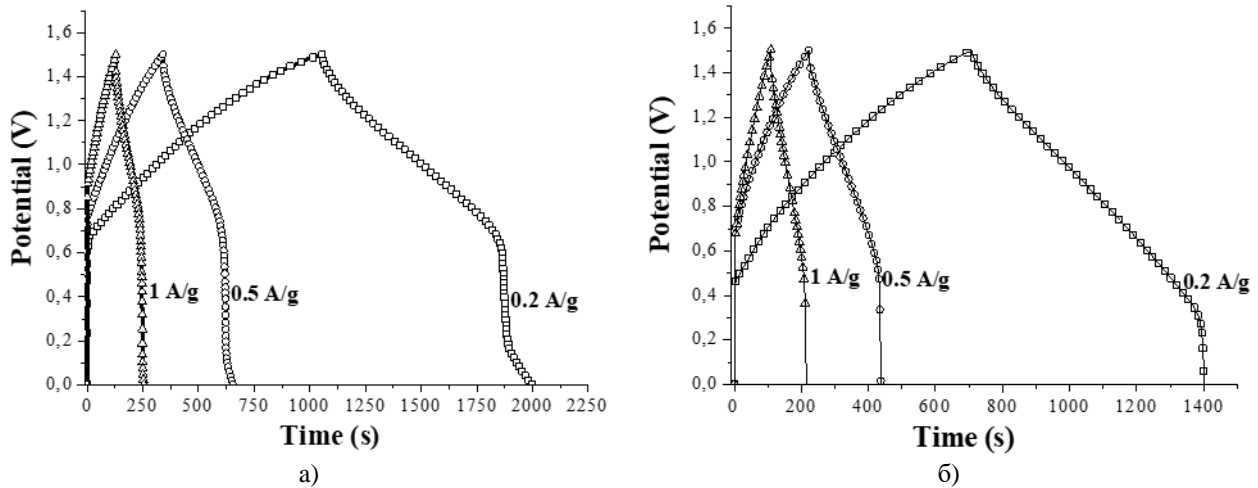


Рис. 8. Гальваностатичні заряд / розрядні криві ГСК (а) $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{C}$ та (б) $\alpha\text{-NiMoO}_4 / \text{C}$.

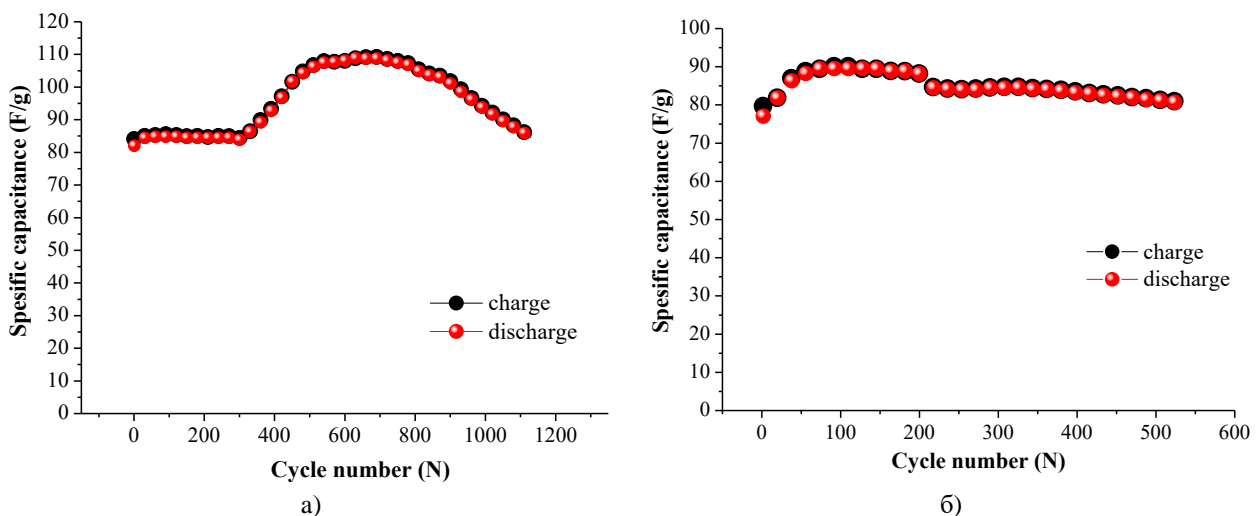


Рис. 9. Залежність розрядної питомої ємності від кількості циклів при струмі 1 А/г гібридних систем (а) $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{C}$ та (б) $\alpha\text{-NiMoO}_4 / \text{C}$.

внутрішнього об'єму структури молібдатів, а також через старіння суперконденсаторів. Хоча падіння питомих ємностей наявне в обох ГСК, зменшення швидкості падіння ємності при більшій кількості циклів покращує можливість довготривалої циклічної стабільності електрода $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а отже, і його практичне застосування для виготовлення пристроїв накопичення енергії.

Висновки

В даній роботі за даними циклічної вольтамперометрії оцінено внесок поверхневих та об'ємних процесів в загальну ємність досліджуваних молібдатів нікелю. Встановлено, що нанокристалічний $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ досягає максимальної питомої ємності 621 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с, яка забезпечуються зарядом, накопиченим за рахунок інтеркаляції іонів електроліту в структуру матеріалу (86 %), а також окисно-відновними реакціями та ємністю ПЕШ (14 %). Для $\alpha\text{-NiMoO}_4$ спостерігається зменшення питомої ємності до 281 Ф/г, однак вміст ємнісного механізму накопичення

заряду зростає до 29 %. Нанокристалічний гідрат молібдату нікелю забезпечує більшу кількість поверхнево-активних центрів для проходження редокс-реакцій та сприяє достатньому доступу іонів електроліту до внутрішньої структури матеріалу, що в сукупності забезпечує вищі електрохімічні характеристики порівняно з α -фазою, а саме довшу циклічну стабільність, вищі питомі енергії та ємність гібридного суперконденсатора на його основі.

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.;
Попович О.В. – аспірант;
Рачій Б.І. – професор, д.ф.-м.н.;
Ільницький Р.В. – професор, д.ф.-м.н.;
Яблонь Л.С. - професор, д.ф.-м.н.;
Морушко О.В. – завідувач лабораторії, к.ф.-м.н.

- [1] O.M. Khemii, I.M. Budzuliak, V.O. Kotsyubynsky, L.S. Yablon, R.V. Ilnytskyi, V.M. Boychuk, O.V. Morushko, K.V. Bandura, M.M. Khemii, Materials Science-Poland 37(4), 547 (2019) (<https://doi.org/10.2478/msp-2019-0077>).
- [2] R.N. Singh, J.P. Singh, A. Singh, Int. J. Hydrogen Energy 33(16), 4260 (2008) (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.008>).
- [3] 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>).
- [4] J.A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J.C. Hanson, A. Albornoz, J.L. Brito, J. Phys. Chem. B 102(8), 1347 (1998) (<https://doi.org/10.1021/jp972137q>).
- [5] B. Senthikumar, R.K. Selvan, Journal of colloid and interface science 426, 280 (2014) (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.04.010>).
- [6] O.M. Popovych, I.M. Budzulyak, V.O. Kotsyubynsky, O.V. Popovych, B.I. Rachiy, R.V. Ilnytskyi, L.S. Yablon, Physics and Chemistry of Solid State 21(4), 650 (2020). (<https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.650-659>).
- [7] B.I. Rachiy, I.M. Budzulyak, V.M. Vashchynsky, N.Y. Ivanichok, M.O. Nykoliuk, Nanoscale Research Letters 11(1), 18 (2016) (<https://doi.org/10.1186/s11671-016-1241-z>).
- [8] G.Z. Chen, International Materials Reviews 62(4), 173 (2017) (<https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1240914>).
- [9] S.W. Zhang, B.S. Yin, C. Liu, Z.B. Wang, & D.M. Gu, Applied Surface Science 458, 478 (2018) (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.110>).
- [10] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, J. Phys. Chem. C. 111(40), 14925 (2007) (<https://doi.org/10.1021/jp074464w>).
- [11] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Energ Environ. Sci. 7(5) 1597 (2014) (<https://doi.org/10.1039/C3EE44164D>).
- [12] L.Q. Mai, F. Yang, Y.L. Zhao, X. Xu, L. Xu, Y.Z. Luo, Nat. Commun. 2, 381 (2011) (<https://doi.org/10.1038/ncomms1387>).
- [13] I.M. Budzulyak, O.M. Khemii, O.V. Morushko, D.I. Popovych, Yu. Starchuk, L.S. Yablon, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii 17(4), 0689 (2019) (https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2019/4/nano_vol17_iss4_p0689p0700_2019.pdf).
- [14] O.M. Hemiya, 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)).
- [15] R. Ranjusha, S. Ramakrishna, A.S. Nair; P. Anjali, S. Vineeth, T.S. Sonia, B N. Sivakumar, K.R.V. Subramanian, S.V. Nair, A. Balakrishnan, RSC Adv. 3, 17492 (2013) (<https://doi.org/10.1039/C3RA41992D>).

O.M. Popovych, I. M. Budzulyak, O.V. Popovych, B.I. Rachiy, R.V. Ilnytskyi,
L.S. Yablon, O.V. Morushko

Synthesis and Electrochemical Properties of Nanocrystalline Nickel Molybdate

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

We have obtained nanocrystalline hydrate and alpha phase of nickel molybdate by a hydrothermal technique. On the basis of the obtained cyclic voltammetry data, we have evaluated the contribution of faradaic and non-faradaic processes to the total capacitance of molybdates under study. It was found that the specific capacitance of hydrate $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is 621 F/g at a scan rate of 1 mV / s and the specific capacitance of the $\alpha\text{-NiMoO}_4$ is 281 F/g. Cathodes for hybrid supercapacitors were formed on the basis of the obtained nickel molybdates. As a result of electrochemical studies, it was found that the specific capacitance of hybrid supercapacitor based on $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{C}$ was 256 F/g at the current of 0.2 A/g, while the specific energy was 80 W h/kg and specific power – 304 W/kg and these results are higher below in the $\alpha\text{-NiMoO}_4/\text{C}$ -based hybrid supercapacitor.

Keywords: nickel molybdate, hydrate, cyclic voltammogram, specific capacitance, coulombic efficiency, activated carbon, hybrid supercapacitor.