

## АНОТАЦІЯ

*Хемій М.М.* Структура та електрохімічні властивості бінарних оксидів перехідних металів, модифікованих ультразвуковим та електромагнітним випромінюванням. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали. – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2024.

Дисертаційна робота присвячена синтезу та модифікації молібдату нікелю, дослідженню його кристалічної структури, морфології поверхні, оптичних, електричних та електрохімічних властивостей та вивченню можливості застосування цього матеріалу як катоду в гібридних суперконденсаторах.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, виокремлено об'єкт і предмет дослідження, сформульовано мету, завдання, наукову новизну, розкрито практичне значення роботи, подано інформацію про публікації й апробацію дослідження.

У першому розділі здійснено критичний огляд наукових джерел про загальний стан досліджуваної теми, проведено порівняння механізмів накопичення заряду суперконденсаторами з процесами зберігання заряду в батареях і пристроях з інтеркаляційною псевдоємнісною поведінкою, а також розглянуто моделі формування подвійного електричного шару на межі розділу електрод / електроліт. Представлено особливості вуглецевих матеріалів та бінарних оксидів перехідних металів при застосуванні їх як електродів суперконденсаторів. Проаналізовано кристалічну структуру, фізико-хімічні та електрохімічні властивості  $\text{NiMoO}_4$ . Здійснено аналіз методів отримання молібдату нікелю, зокрема перелічено умови проведення, основні переваги та недоліки гідротермального, хімічного осадження, мікрохвильового та темплатного методів.

У другому розділі описано методику отримання молібдату нікелю гідротермальним та мікрохвильовим способом, умови та режими модифікації лазерним опроміненням та ультразвуком. Застосовано такі експериментальні методи дослідження матеріалів: X-променева дифрактометрія, яка використовувалась для ідентифікації фазового складу та розмірів областей когерентного розсіювання; скануюча електронна мікроскопія – для отримання зображень високої роздільної здатності та детальної інформації про поверхню зразків; низькотемпературна порометрія – для визначення питомої площі поверхні, загального об'єму пор та їх розподілу за розмірами; методи інфрачервоної та Раман спектроскопії застосовувались при дослідженні коливальних спектрів молекул  $\text{NiMoO}_4$ ; електрохімічні характеристики матеріалів вивчали за допомогою циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного заряду / розряду та електрохімічної імпедансної спектроскопії з використанням трьох та двох електродних комірок; метод імпедансної спектроскопії використовувався також для дослідження електропровідних властивостей молібдату нікелю.

Третій розділ присвячений дослідженню впливу ультразвуку та лазерного опромінення на кристалічну структуру, морфологію поверхні, оптичні та електричні властивості  $\text{NiMoO}_4$ , отриманого гідротермальним способом, а також вивченню фазового складу та функціональних властивостей  $\text{NiMoO}_4$ , отриманого мікрохвильовим опроміненням.

На основі даних X-променевого аналізу встановлено, що синтезований гідротермальним способом молібдат нікелю є гідратом з триклінною кристалічною структурою, що належить до просторової групи  $\text{P}\bar{1}$ . За формулою Дебая-Шеррера обчислено розміри областей когерентного розсіювання, які для вихідного та модифікованого ультразвуком  $\text{NiMoO}_4$  становили 17 нм, а для лазерно-опроміненого – 18 нм.

Представлено зображення поверхні вихідного гідрату та лазерно-опроміненого  $\text{NiMoO}_4$ , отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа. На основі аналізу результатів низькотемпературної порометрії

визначено питому площу поверхні вихідного молібдату нікелю, яка становила  $31 \text{ м}^2/\text{г}$  і практично не змінилась для модифікованих ультразвуком матеріалів. Виявлено збільшення загального об'єму мезопор з  $0,135 \text{ см}^3/\text{г}$  до  $0,223 \text{ см}^3/\text{г}$  при тривалому ультразвуковому впливі.

Здійснено аналіз інфрачервоних та Раман спектрів  $\text{NiMoO}_4$ . Визначено частотне положення спектральних смуг та зіставлено їх з нормальними модами коливань тетраедрів  $\text{MoO}_4$ , які є активними в Раманівських спектрах гідрату молібдату нікелю.

Проаналізовано вплив ультразвуку та лазерного випромінювання на електричні властивості  $\text{NiMoO}_4$ . У спектрі уявної складової імпедансу вихідного гідрату  $\text{NiMoO}_4$  наявні піки при температурах  $175$  і  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , лазерно-опроміненого – при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , що вказує на існування процесів електричної релаксації. Відсутність чітких піків на спектрі уявної складової імпедансу модифікованого ультразвуком матеріалу може вказувати на усереднення відгуків через неоднорідності в структурі, спричинені ультразвуком. Визначено електропровідність на постійному струмі, яка для вихідного  $\text{NiMoO}_4$  становила  $4 \cdot 10^{-5} \text{ См/м}$ , тоді як для лазерно-опроміненого –  $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ См/м}$ . Ультразвуковий вплив протягом  $15$  хв призводить до росту  $\sigma_{dc}$  до  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$ .

Представлено переваги мікрохвильового синтезу нанокристалічних матеріалів, а саме: в результаті  $2,5$ -хвилинного мікрохвильового опромінення отримали  $\text{NiMoO}_4$  у формі гідрату. Для дослідження властивостей негідратованої форми молібдату нікелю вихідний гідрат піддавали термічній обробці. В результаті отримали  $\text{NiMoO}_4$ , який є сумішшю  $\alpha$  та  $\beta$  фази.

У четвертому розділі дисертаційної роботи описані результати електрохімічних досліджень отриманих молібдатів нікелю та гібридних конденсаторів, сформованих на їх основі.

Проаналізовано появу двох катодних піків на циклічних вольтамперограмах та представлено заряд / розрядний механізм електрода

на основі гідрату  $\text{NiMoO}_4$ . Обчислено питомі ємності вихідного  $\text{NiMoO}_4$  та модифікованого ультразвуком протягом 15, 60 та 90 хв матеріалу. На основі рівняння Рендлса-Шевчика визначено коефіцієнти дифузії протонів гідрату молібдату нікелю.

Встановлені оптимальні параметри модифікації  $\text{NiMoO}_4$  лазерним опроміненням та їх вплив на ємнісні характеристики матеріалу. Досліджено електрохімічні процеси на поверхні розділу електрод / електроліт лазерно-модифікованих матеріалів методом імпедансної спектроскопії.

Досліджено електрохімічну поведінку гідрату  $\text{NiMoO}_4$  та матеріалу, відпаленого при 400 °С, отриманих мікрохвильовим способом. Визначено, що отриманий гідрат  $\text{NiMoO}_4$  має питому ємність 866 Ф/г, тоді як  $\text{NiMoO}_4$  термічно оброблений – 549 Ф/г при струмі розряду 0.2 А/г. Показано, що зі збільшенням струму розряду питома ємність гідрату спадає швидше, ніж  $\text{NiMoO}_4$ -400, що пов'язано з меншим опором перенесення заряду через межу електрод / електроліт  $\text{NiMoO}_4$ , який є сумішшю  $\alpha$  та  $\beta$  поліморф.

Обчислено енергетичні параметри гібридних електрохімічних систем на основі електродів  $\text{NiMoO}_4$ , гідротермально-отриманого та модифікованого ультразвуком і лазерним опроміненням як катодів та пористого вуглецевого матеріалу як аноду.

**Ключові слова:** молібдат нікелю, пористий вуглецевий матеріал, модифікація, ультразвук, лазерне опромінення, суперконденсатор, X-променевий аналіз, кристалічна структура, Раман спектроскопія, електропровідність, стрибковий механізм провідності, імпедансний аналіз, питома ємність, діаграма Найквіста.

## SUMMARY

*Khemii M.M.* Structure and electrochemical properties of binary transition metal oxides modified by ultrasound and electromagnetic waves. – Qualifying Scientific Work on the Rights of Manuscript.

Dissertation submitted for the degree Doctor of Philosophy in the field of knowledge 10 Natural Sciences on the specialty 105 Applied Physics and Nanomaterials. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, IvanoFrankivsk, 2024.

The dissertation is focused on the synthesis and modification of nickel molybdate, the study of its crystal structure, surface morphology, optical, electrical and electrochemical properties, and the possibility of using this material as a cathode in hybrid supercapacitors.

The introduction gives a substantiation of the actuality of the research topic, identifies the object and subject of the study, formulates the goal, objectives, scientific novelty, reveals the practical significance of the work, and provides information on publications and approbation of the study.

In the first chapter, a critical review of scientific publications on the current status of the issue is carried out, a comparison of the mechanisms of charge storage by supercapacitors with the processes of charge storage in batteries and devices with intercalation pseudo-capacitive behavior is made, and models of the formation of a double electric layer at the electrodes / electrolyte interface are considered. The characteristics of carbon materials and binary transition metal oxides when used as supercapacitor electrodes are presented. The crystal structure, physicochemical and electrochemical properties of  $\text{NiMoO}_4$  are analyzed. The methods of obtaining nickel molybdate are analyzed, in particular, the conditions of preparation, the main advantages and disadvantages of hydrothermal, chemical deposition, microwave and templating methods are described.

The second chapter describes the procedure for obtaining nickel molybdate by hydrothermal and microwave methods, the parameters of modification by laser irradiation and ultrasound. The following experimental methods of materials research are discussed: X-ray analysis, which was used to identify the phase composition and size of coherent scattering regions; scanning electron microscopy - to obtain high-resolution images and detailed information about the

surface of samples; low-temperature porometry - to determine the specific surface area, total pore volume and their size distribution; infrared and Raman spectroscopy methods were used to study the vibrational spectra of NiMoO<sub>4</sub> molecules; the electrochemical properties of the materials were investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge / discharge, and electrochemical impedance spectroscopy using three and two electrode cells; the impedance spectroscopy method was also used to study the electrical conductive properties of nickel molybdate.

The third chapter is about the influence of ultrasound and laser irradiation on the crystal structure, surface morphology, optical and electrical properties of NiMoO<sub>4</sub> obtained by the hydrothermal method, as well as the study of the phase composition and functional properties of NiMoO<sub>4</sub> obtained by microwave irradiation.

The data of X-ray analysis established that the nickel molybdate obtained by the hydrothermal method is a hydrate with a triclinic crystal structure corresponding to the  $P\bar{1}$  space group. The sizes of the coherent scattering regions were calculated using the Debye-Scherrer equation, which were 17 nm for the initial and ultrasound-modified NiMoO<sub>4</sub>, and 18 nm for the laser-irradiated one.

The surface images of the initial hydrate and laser-irradiated NiMoO<sub>4</sub> taken with a scanning electron microscope are presented. Based on the low-temperature porometry results, the specific surface area of the initial nickel molybdate was 31 m<sup>2</sup>/g, which was practically unchanged for the materials modified by ultrasound. An increase in the total volume of mesopores from 0.135 cm<sup>3</sup>/g to 0.223 cm<sup>3</sup>/g under prolonged ultrasonic treatment was observed.

The infrared and Raman spectra of NiMoO<sub>4</sub> have been analyzed. The spectral bands have been determined and correlated with the normal vibration modes of MoO<sub>4</sub> tetrahedra, which are active in the Raman spectra of nickel molybdate hydrate.

The effect of ultrasound and laser radiation on the electrical properties of NiMoO<sub>4</sub> was studied. The spectrum of the imaginary part of impedance of the

initial NiMoO<sub>4</sub> hydrate has observed peaks at 175 and 200 °C, laser-irradiated at 200 °C, indicating the existence of electrical relaxation processes. The absence of strong peaks in the imaginary part of the impedance of the ultrasonically modified material may indicate an averaging of the responses due to inhomogeneities in the structure caused by ultrasound. The electrical conductivity at direct current was determined, which for the initial NiMoO<sub>4</sub> was  $4 \cdot 10^{-5}$  S/m, while for the laser-irradiated one it was  $3.7 \cdot 10^{-5}$  S/m. Ultrasonic treatment for 15 minutes leads to an increase in  $\sigma_{dc}$  up to  $1.6 \cdot 10^{-4}$  S/m.

The advantages of microwave synthesis of nanocrystalline materials are presented, namely, NiMoO<sub>4</sub> in the form of hydrate was obtained as a result of 2.5 minutes of microwave irradiation. To investigate the properties of the unhydrated form of NiMoO<sub>4</sub>, the initial hydrate was subjected to heat treatment. The result is NiMoO<sub>4</sub>, which is a mixture of  $\alpha$  and  $\beta$  phases.

Chapter four of the dissertation describes the results of electrochemical studies of the obtained nickel molybdates and hybrid capacitors formed on their basis.

The appearance of two cathodic peaks on cyclic voltammograms is analyzed, and the charge / discharge mechanism of the electrode based on NiMoO<sub>4</sub> hydrate is presented. The specific capacitance of the initial NiMoO<sub>4</sub> and the material modified by ultrasound for 15, 60, and 90 min was determined. On the basis of the Randles-Shevchik equation, the diffusion coefficients of nickel molybdate protons were determined.

The optimal parameters of NiMoO<sub>4</sub> modification by laser irradiation and their influence on the capacitance behavior of the material have been determined. The electrochemical processes at the electrodes / electrolyte interface of laser-modified materials were studied by impedance spectroscopy.

The electrochemical behavior of the NiMoO<sub>4</sub> hydrate and the material calcined at 400 °C, obtained by the microwave technique, was investigated. It was defined that the prepared NiMoO<sub>4</sub> hydrate has a specific capacitance of 866 F/g, while the thermally treated NiMoO<sub>4</sub> has a specific capacitance of 549 F/g at a

discharge current of 0.2 A/g. It is found that with increasing discharge current, the specific capacitance of hydrate decreases faster than that of NiMoO<sub>4</sub>-400, which is due to the lower resistance to charge transfer across the electrodes / electrolyte interface of NiMoO<sub>4</sub>, which is a mixture of  $\alpha$  and  $\beta$  polymorphs.

The parameters of hybrid electrochemical systems based on NiMoO<sub>4</sub> cathodes, obtained by hydrothermal synthesis and modified by ultrasound and laser irradiation, and porous carbon material as anode, were evaluated.

**Key words:** nickel molybdate, porous carbon material, modification, ultrasound, laser irradiation, supercapacitor, X-ray analysis, crystal structure, Raman spectroscopy, electrical conductivity, hopping mechanism of conduction, impedance analysis, specific capacitance, Nyquist diagram.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Статті, що індексуються в міжнародних наукометричних базах:*

1. Budzulyak, I., Yablon, L., Khemii, M., Kotsyubynsky, V., Ilnytskyi, R., Rachiy, B., & Panko, I. (2024). Fractal structure of laser-irradiated porous carbon material. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 32(4), 329-332.

DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2023.2282096>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85177030618&origin=resultslist>

2. Popovych, O., Budzulyak, I., Vashchynskyi, V., Khemii, M., Ilnytskyi, R., & Yablon, L. (2023). Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> for hybrid supercapacitor applications. *Applied Nanoscience*, 13(10), 6803-6809.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02789-3>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85147935828&origin=resultslist>

3. Budzulyak, I. M., Yablon, L. S., Khemii, M. M., Kotsyubynsky, V. O., Rachiy, B. I., Ilnytskyi, R. V., & Kryvulych, R. I. (2023). Stimulation of the



metal doping process of nanoporous carbon material by laser irradiation. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(2), 403-409.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.403-409>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85167593654&origin=resultslist>

4. Budzulyak, I. M., Yablon, L. S., Khemii, M. M., Kotsyubynsky, V. O., Rachiy, B. I., Boychuk, V. M., & Budzulyak, I. I. (2023). Energy state of the electronic subsystem of porous carbon material caused by laser irradiation. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(4), 662-669.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.4.662-669>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85181571402&origin=resultslist>

5. Popovych, O. M., Budzulyak, I. M., Khemii, M. M., Ilnytskyi, R. V., Yablon, L. S., Popovych, D. I., & Panko, I. I. (2023). Laser-modified nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> as an electrode material in hybrid supercapacitors. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(1), 190-196.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.190-196>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85154057689&origin=resultslist>

6. Popovych, O., Budzulyak, I., Khemii, M., Ilnytskyi, R., & Yablon, L. (2023). Electrochemical Behavior of Nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> Hydrate Modified by Ultrasound. *Journal of Nano Research*, 77, 145-154.

DOI: <https://doi.org/10.4028/p-n9054o>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85153878140&origin=resultslist>

7. Popovych, O., Budzulyak, I., Kotsyubynsky, V., Boychuk, V., Ilnytskyi, R., Khemii, M., ... & Lezun, Y. (2022). Ultrasonic modification of nanocrystalline NiMoO<sub>4</sub> hydrate obtained by hydrothermal method. *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(2), 341-346.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.341-346>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85133674657&origin=resultslist>

8. Khemii, O. M., Budzuliak, I. M., Kotsyubynsky, V. O., Yablon, L. S., Pnytskyi, R. V., Boychuk, V. M., ... & Khemii, M. M. (2019). Synthesis, morphology, electrical conductivity and electrochemical properties of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and its composites with carbon. *Materials Science Poland*, 37(4), 547-553.

DOI: <https://doi.org/10.2478/msp-2019-0077>

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85076040911&origin=resultslist>

### ***Публікації в збірках наукових конференцій:***

1. Попович, О., Хемій, М., Будзуляк, І., Стебеляк, О. (4-5 квітня 2023). Гібридна електрохімічна система, сформована на основі лазерно-опроміненого NiMoO<sub>4</sub>. Лашкарьовські читання 2023. С. 48-49. URL:<https://drive.google.com/file/d/11Dcc8ZY47oRi4swuA3T2A1XFuGCv2Euw/view>

2. Khemii M., Budzulyak I., Popovych O., Spodarenko R. (25-27 August 2022). Structural and morphological properties of ultrasonic-modified NiMoO<sub>4</sub> hydrate. International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2022). Lviv, Ukraine. P. 40. URL: <https://nano-conference.iop.kiev.ua/assets/files/nano22bookOfAbstracts.pdf>

3. Popovych O., Khemii M., Budzulyak I. (October, 11-16, 2021). Electrochemical properties of NiMoO<sub>4</sub>/carbon material composite. XVIII INTERNATIONAL FREIK CONFERENCE ON PHYSICS AND TECHNOLOGY OF THIN FILMS AND NANOSYSTEMS. Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 48. URL:[https://kfht.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract\\_Book\\_-2021.pdf](https://kfht.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract_Book_-2021.pdf)

4. Khemii, O., Budzulyak, I., Yablon L., Khemii M., Popovych O. (May 20-25, 2019). Conductivity of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C Composites Exposed to Ultrasound. XVII INTERNATIONAL FREIK CONFERENCE ON PHYSICS AND

TECHNOLOGY OF THIN FILMS AND NANOSYSTEMS. Ivano-Frankivsk,  
Ukraine. P.53. URL:

[https://conference.pu.if.ua/phys\\_che/start/conference\\_17/zbirn\\_%202019\\_internet.pdf](https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_17/zbirn_%202019_internet.pdf)

5. Khemii, O., Yablon, L., Budzuliak, I., Khemii, M., Zbihlei, L. (7-8.06.2018). ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF  $\alpha$ -NI(OH)<sub>2</sub> AND  $\alpha$ -NI(OH)<sub>2</sub>/C COMPOSITE IN AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION. XIII Rzeszowska konferencja mlodych fizykw. Polska. P. 18.