

PACS numbers: 81.05.Rm, 81.05.U-, 81.16.-c, 81.40.Wx, 82.45.Yz, 82.47.Uv, 84.32.Tt

Гібридні конденсатори на основі композитів гідроксиду ніклю, триоксиду молібдену та активованого вуглецю

О. М. Хемій, І. М. Будзуляк, Л. С. Яблонь, Д. І. Попович*,
О. В. Морушко

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,

76018 Івано-Франківськ, Україна

*Інститут прикладних проблем механіки і математики

ім. Я. С. Підстригача НАН України,

вул. Наукова, 3^б,

79060 Львів, Україна

У роботі досліджувалися процеси функціонування гібридних конденсаторів, в яких позитивними електродами були композити $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C}$ і $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C}$, що формувалися шляхом механохімічного змішування відповідних компонентів у співвідношенні 70:30 та 70:15:15 відповідно, до та після лазерного опромінення, а негативною електродою — нанопористий вуглець. Показано можливість їх сумісного функціонування; найвищі питомі характеристики встановлено для пари [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})$]–[C] при струмі у 10 мА. Виявлено, що кулонівська ефективність виходить на насичення протягом перших 100 циклів, яке для гібридної системи $[(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]$ –[C] становить 75%, а для системи [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})$]–[C] — 94%. Для низьких частот кут нахилу Варбургової прямої для гібридних систем [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})$]–[C] і [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})$]–[C] зменшується у порівнянні з системою $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ –[C], що свідчить про наявність швидких оборотніх окиснювально-відновних реакцій.

In a given paper, processes of functioning hybrid capacitor, in which positive electrodes are composites $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C}$ and $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C}$ formed by mechanochemical mixing the relevant components in the ratio of 70:30 and 70:15:15, respectively, and a negative electrode is nanoporous carbon, are studied before and after laser irradiation. The possibility of their joint functioning is shown. The highest specific characteristics are established for a couple of [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})$]–[C] at a current of 10 mA. AS revealed, the Coulomb efficiency saturates during the first 100 cycles up to 75% for the hybrid system $[(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]$ –[C], and 94% for the system [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})$]–[C]. For low frequencies, inclination angle of

Warburg of line for hybrid systems [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})$]-[C] and [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})$]-[C] is reduced compared to the system $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ -[C], indicating the presence of fast reversible redox reactions.

В роботі досліджувались процеси функціонування гібридних конденсаторів, в яких позитивними електродами були композити $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C}$ і $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C}$, які формувалися шляхом механохімічного змішування відповідних компонентів в співвідношенні 70:30 і 70:15:15 відповідно, до і після лазерного облучення, а негативним електродом — нанопористий вуглець. Показано можливість їх спільного функціонування; високі удільні характеристики встановлені для пари [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})$]-[C] при тоці 10 мА. Виявлено, що кулоновська ефективність виходить на насичення в процесі перших 100 циклів, яке для гібридної системи $[(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]$ -[C] становить 75%, а для системи [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})$]-[C] — 94%. Для низьких частот кут нахилу прямої Варбурга для гібридних систем [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})$]-[C] і [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})$]-[C] зменшується порівняно з системою $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ -[C], що свідчить про наявність швидких оборотних окислювально-відновлювальних реакцій.

Ключові слова: гібридні конденсатори, композит, гідроксид нікелю, триоксид молибдену, активований вуглець, питома ємність.

Key words: hybrid capacitors, composite, hydroxide nickel, molybdenum trioxide, activated carbon, specific capacity.

Ключевые слова: гибридный конденсатор, композит, гидроксид никеля, триоксид молибдена, активированный углерод, удельная ёмкость.

(Отримано 4 листопада 2015 р.; остаточний варіант — 29 березня 2016 р.)

1. ВСТУП

Електрохімічні накопичувачі заряду (суперконденсатори (СК)) широко використовуються для живлення пристроїв електроніки і електротехніки, завдяки їх здатності розвивати високу потужність та витримувати велику кількість (до 10^6) циклів заряд/розряд, що є недосяжним в літійових джерелах струму (ЛДС). Це пов'язано з тим, що в класичних СК відсутні електрохімічні реакції, швидкість проходження яких обмежує величину потужності, а перенесення маси в ЛДС зменшує кулонівську ефективність при зростанні кількості циклів заряд/розряд. Проте, питома енергія СК, як правило, менша, ніж в ЛДС і паливних елементах. Підвищити їх питому енергію можна збільшенням середньої робочої напруги комірки, яка обмежена типом електроліту та внутрішнім опором, що визначається в основному матеріалом електроди та електролітом. З огляду на це, принци-

повими потенційними перевагами володіє гібридний конденсатор (ГК), у якому комбінується ідеально поляризована електрода, яка забезпечує високу питому потужність пристрою, з Фарадейовою електродою, що забезпечує високу вихідну енергію. Найважливішою складовою ГК є матеріал електрод, оскільки у гібридних системах, крім того, що електродні матеріали мають відповідати певним вимогам щодо їх структури і фізико-хімічних властивостей, вони ще мають бути сумісними, тобто функціонувати у конкретній електрохімічній системі. Поєднання поляризованої електроди з електродою батарейного типу для вибраного електроліту дає змогу досягнути оптимального співвідношення між питомими енергією і потужністю, а висока напруга може бути досягнута без зменшення стабільності і циклічності.

Серед таких систем, гібридний конденсатор на основі гідроксиду нікелю та вуглецевої електроди у водних електролітах привертає все більшу увагу дослідників через низьку вартість і успішну комерціалізацію. Однак, мала ($10^{-17} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) електронна провідність гідроксиду нікелю знижує ефективність електронного обміну, що зменшує питому потужність відповідних ГК. Ці недоліки можна подолати шляхом використання пористого вуглецю й оксидів перехідних металів, зокрема MoO_3 , при формуванні композитів. У таких композитах гексагональна щільноупакована структура гідроксиду нікелю забезпечує швидкі окиснювально-відновні Фарадейові реакції, а шарувата структура оксиду молібдену дає змогу інтеркалювати йони в широкому діапазоні. З іншого боку, пориста структура вуглецю забезпечує низькоопірні шляхи для йонів, зокрема K^+ , в пори матеріалу й утворення великої питомої поверхні і формування подвійного електричного шару (ПЕШ) [1].

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

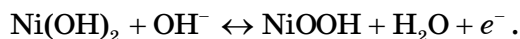
У даній роботі здійснено порівняльну аналізу питомих енергетичних характеристик гібридних систем на основі $\text{Ni}(\text{OH})_2$, композитів $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C}$ та лазером опромінених $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C}$, з яких формували позитивні електроди, та активованого вуглецю для негативної електроди; електролітом служив 33% розчин КОН. Як показано в [2], оптимальне співвідношення $\text{Ni}(\text{OH})_2:\text{C}$ та $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3:\text{C}$ становило 30:70; вміст діоксиду нікелю та триоксиду молібдену в останньому композиті був однаковий. Вихідною композицією для негативної електроди ГК служила суміш з активованого вуглецю і сажі у співвідношенні 75:25. Маса суміші для позитивної (композити) і негативної (активованій вуглець) електрод становила 100 мг і 200 мг відповідно. На основі робочої суміші сформовані електро-

ди «гудзикого» типу (діаметром у 1,8 см).

З метою цілеспрямованої модифікації електрохімічних властивостей гібридних систем створені композити піддавалися опроміненню YAG-лазером, що працював в режимі модульованої добротності з частотою слідування імпульсів $f = 20\text{--}50$ Гц.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) гібридної системи $[\text{Ni}(\text{OH})_2]\text{--}[\text{C}]$ показано на рис. 1. Піки, які спостерігаються в інтервалах 0,2–0,5 В та 1–1,3 В, відповідають за проходження окиснювально-відновних реакцій згідно з рівнянням:



Як показано в [3], окремі катіони K^+ також можуть брати участь в окиснювально-відновних реакціях на поверхні $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Це вказує на те, що ємнісні характеристики регулюються не тільки ємністю подвійного електричного шару, але й Фарадейовими реакціями. Крім того, на кривих ЦВА спостерігається різке збільшення струму на верхній межі напруги, пов'язане з виділенням водню на поверхні вуглецевої електроди [4].

Заряд/розрядні криві даної системи (рис. 2), зняті при струмах 10, 20 та 50 мА підтверджують її псевдоємнісну поведінку. Зокрема, при струмах розряду у 10 і 20 мА на розрядних кривих спостерігаються плато, які є відповідальними за електрохімічну адсорбцію–десорбцію або перебіг швидких окислювально-відновних реакцій [6], підтвердженням чого є хід ЦВА (рис. 1). При зростанні струму розряду питома ємність такого ГК різко спадає (табл. 1), що пов'язане, з однієї сторони, з вуглецевим матеріалом, у якому при зростанні струму розряду збільшується омичний опір у зв'язку з наявністю мікропор [5], що обмежують доступ до внутрішньої поверхні матеріалу, та, з іншої сторони, ймовірно, з необоротністю окиснювально-відновних реакцій при великих струмах розряду.

ЦВА гібридних систем $[\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C}]\text{--}[\text{C}]$ та $[\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C}]\text{--}[\text{C}]$, зняті до та після їх лазерного опромінення (рис. 3), мають майже прямокутну форму, що вказує на те, що основний вклад у питому ємність вносить ПЕШ. Проте заряд/розрядні криві (рис. 4) не є лінійними, як у випадку електрохімічних конденсаторів, що вказує і на внесок псевдоємності. Вміст активованого вуглецю у композиті збільшує час розряду (рис. 4) і, таким чином, швидкі оборотні окиснювально-відновні реакції відбуваються більш повно [4], що приводить до вищої питомої ємності (див. табл. 1).

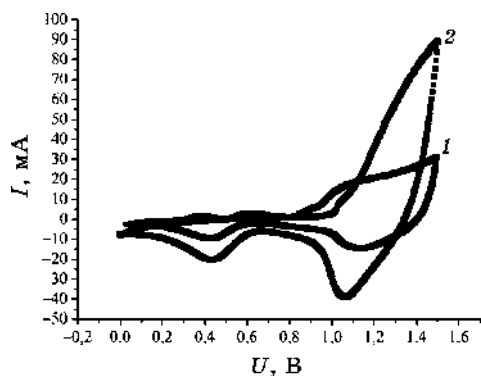


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми ГК $[\text{Ni}(\text{OH})_2]\text{-}[\text{C}]$ при швидкості сканування 1 мВ/с (1) і 5 мВ/с (2).¹

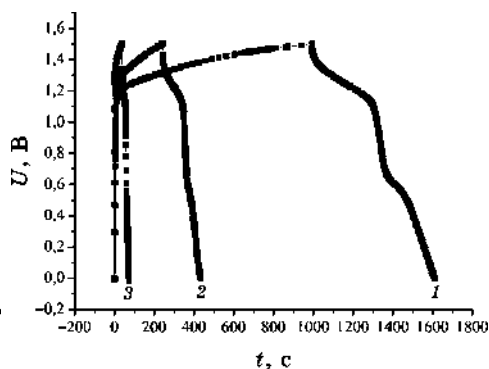


Рис. 2. Заряд/розрядні криві ГК $[\text{Ni}(\text{OH})_2]\text{-}[\text{C}]$ при струмах 10, 20 та 50 мА.²

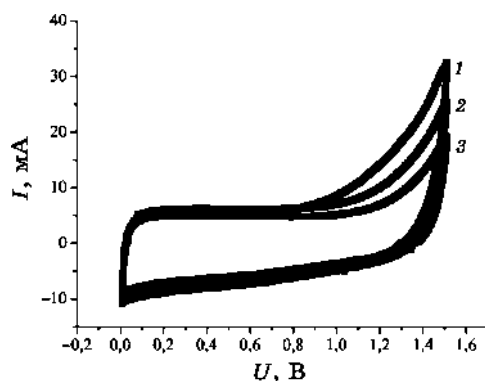


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми для ГК: 1 — $[\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C}]\text{-}[\text{C}]$; 2 — $[\text{laser} (\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]\text{-}[\text{C}]$; 3 — $[\text{laser} (\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]\text{-}[\text{C}]$ при швидкості сканування 1 мВ/с.³

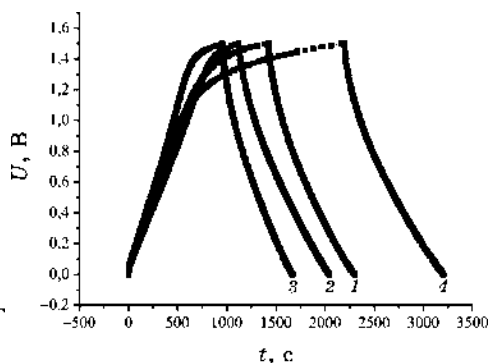
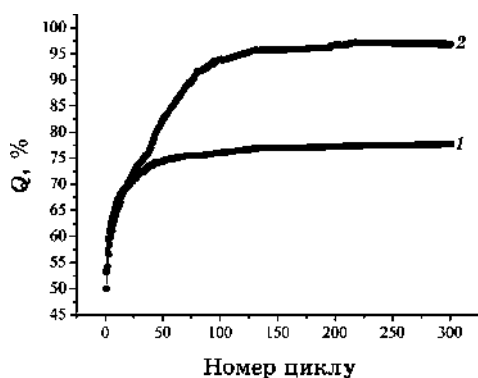
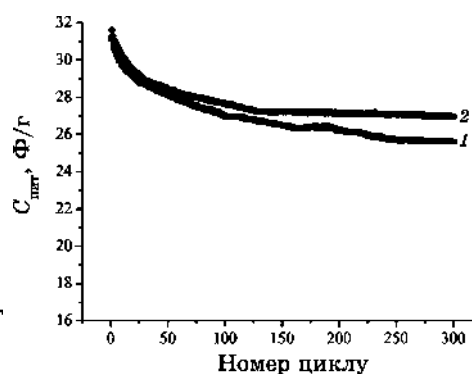


Рис. 4. Заряд/розрядні криві для ГК: 1 — $[\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C}]\text{-}[\text{C}]$; 2 — $[\text{laser} (\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]\text{-}[\text{C}]$; 3 — $[\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C}]\text{-}[\text{C}]$; 4 — $[\text{laser} (\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]\text{-}[\text{C}]$ при струмі розряду 10 мА.⁴

З таблиці 1 видно, що найвищими питомою ємністю у 18 мА·год/г і питомою енергією у 13,3 Вт·год/кг володіє ГК, в якому одну із электрод сформовано на основі лазером опроміненого композиту $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C}$. Накопичення заряду в такій системі може відбуватись завдяки реакції катіонів з електроактивним матеріалом, з подальшою окислювально-відновною реакцією. Твердотільна окислювально-відновна реакція включає електрохімічне перенесення заряду в поєднанні з інтеркаляцією катіонів H^+ з електроліту в шарувату структуру MoO_3 , де вони утриму-

ТАБЛИЦЯ 1. Питомі енергетичні характеристики гібридних систем конденсаторного типу.⁵

Склад композиту	Струм розряду, I , мА			Питома ємність C , мА·год/г			Питома енергія W , Вт·год/кг			Питома потужність P , Вт/кг		
	10	20	50	10	20	50	10	20	50	10	20	50
$[\text{Ni}(\text{OH})_2]\text{--}[\text{C}]$	11,2	3,9	2,9	8,2	2,8	2,0	47,9	93,5	218,7			
$[\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C}]\text{--}[\text{C}]$	15,9	14,8	12,4	11,7	10,8	8,7	48,2	94,6	225,1			
$[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]\text{--}[\text{C}]$	16,7	15,4	13,5	12,3	11,2	9,3	48,2	95,4	229,3			
$[\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C}]\text{--}[\text{C}]$	12,9	11,6	10,4	9,6	8,5	7,4	48,1	95,3	224,9			
$[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]\text{--}[\text{C}]$	18,0	15,3	13,4	13,3	11,2	9,2	48,5	96,0	232,9			

**Рис. 5.** Залежність кулонівської ефективності від кількості циклів заряд/розряду ГК: 1 — $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]\text{--}[\text{C}]$; 2 — $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]\text{--}[\text{C}]$ при струмі розряду 10 мА.⁶**Рис. 6.** Залежність питомої ємності від кількості циклів заряд/розряду ГК: 1 — $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]\text{--}[\text{C}]$; 2 — $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]\text{--}[\text{C}]$ при струмі розряду 10 мА.⁷

ються і запобігають фазовому переходу. Інтеркаляція йонів може збільшити зберігання заряду в гібридних конденсаторах без шкоди кінетиці заряд/розряду.

Для гібридних систем $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]\text{--}[\text{C}]$ та $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]\text{--}[\text{C}]$, які характеризуються найвищими питомими енергетичними характеристиками (табл. 1), оцінено кулонівську ефективність та циклічну стабільність протягом 300 циклів при струмі у 10 мА (рис. 5, 6).

Як видно з рис. 5, кулонівська ефективність для гібридної системи $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]\text{--}[\text{C}]$ досягає 75% на 50 циклі і практично не змінюється до 300 циклу, тоді як для гібридної системи $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]\text{--}[\text{C}]$ вона поступово зростає, досягаючи 94% на 100 циклі і практично не змінюється до 300 циклу. Питома розрядна ємність (рис. 6, крива 2) спадає протягом 300 ци-

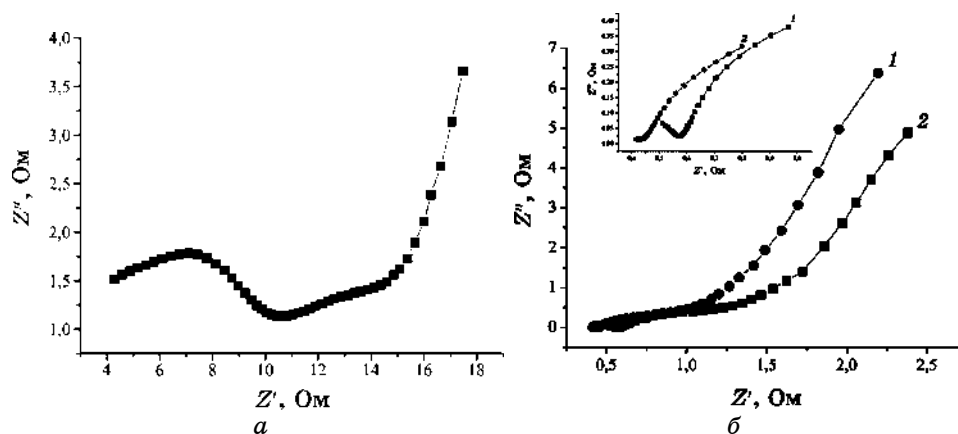


Рис. 7. Найквістові діаграми для гібридних систем: *a* — $[\text{Ni}(\text{OH})_2]\text{-}[\text{C}]$; *б* — $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]\text{-}[\text{C}]$ (1) та $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]\text{-}[\text{C}]$ (2).⁸

клів на $\cong 14\%$, що є перспективним для подальшого практичного застосування даного композиту.

На одержаних Найквістових діаграмах (рис. 7) в області високих частот спостерігається невелика ділянка у вигляді півкола, що вказує на наявність опору перенесення заряду, спричиненого Фарадейовими процесами на роздільчій межі електрода–електроліт, в результаті чого на поверхні композитів формується проникна для йонів калію твердотільна плівка. В області низьких частот для ГК $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]\text{-}[\text{C}]$ та $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]\text{-}[\text{C}]$ (рис. 7, б) кут нахилу імпедансу зменшується у порівнянні з ГК $[\text{Ni}(\text{OH})_2]\text{-}[\text{C}]$, що свідчить про те, що поруч із ємнісним накопиченням заряду мають місце і швидкі оборотні окиснювально-відновні реакції.

На основі Найквістових діаграм змодельовано еквівалентну електричну схему (ЕЕС) (рис. 8), параметри якої наведено в табл. 2, звідки видно, що опір перенесення заряду R_1 становить 0,69 та 0,61 Ом для ГК $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]\text{-}[\text{C}]$ та $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]\text{-}[\text{C}]$ відповідно.

4. ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що найвищими питомою ємністю у 18 мА·год/г і питомою енергією у 13,3 Вт·год/кг володіє ГК, в якому одну із електрод сформовано на основі лазером опроміненого композиту $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C}$. Накопичення заряду в такій системі може відбуватись завдяки реакції катіонів з електроактивним матеріалом, з подальшою окислювально-відновною реакцією.



Рис. 8. ЕЕС, використана для апроксимації Найквістових діаграм, одержаних для ГК $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]-[\text{C}]$ (1) та $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]-[\text{C}]$.⁹

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри ЕЕС для ГК $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]-[\text{C}]$ та $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]-[\text{C}]$.¹⁰

Гібридний конденсатор	R_0	CPE_0P	R_1	CPE_1P	CPE_2P
$[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]-[\text{C}]$	0,59	0,49	0,69	0,8	0,79
$[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]-[\text{C}]$	0,46	0,2	0,61	0,7	0,84

2. З'ясовано, що кулонівська ефективність для гібридної системи $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]-[\text{C}]$ досягає 75% на 50 циклі і практично не змінюється до 300 циклу, тоді як для гібридної системи $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]-[\text{C}]$ вона поступово зростає, досягаючи 94% на 100 циклі, і практично не змінюється до 300 циклу. Питома розрядна ємність спадає протягом 300 циклів на $\cong 10\%$, що є перспективним для подальшого практичного застосування даного композиту.

3. Виявлено, що в області низьких частот Найквістових діаграм для ГК $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})]-[\text{C}]$ та $[\text{laser}(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})]-[\text{C}]$ кут нахилу імпедансу зменшується у порівнянні з ГК $[\text{Ni}(\text{OH})_2]-[\text{C}]$, що свідчить про те, що поруч із ємнісним накопиченням заряду мають місце і швидкі оборотні окиснювально-відновні реакції.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Jing Zhang, Ling-Bin Kong, Jian-Jun Cai, Heng Li, Yong-Chun Luo, and Long Kang, *Microporous and Mesoporous Materials*, **132**: 154 (2010).
2. О. В. Хемій, Л. С. Яблонь, І. М. Будзуляк, О. В. Морушко, І. П. Яремій, *Фізика і хімія твердого тіла*, **16**, № 2: 355 (2015).
3. Chi-Chang Hu, Kuo-Hsin Chang, and Tung-Yu Hsu, *Journal of The Electrochemical Society*, **155**: F196 (2008).
4. Ying Tian, Jingwang Yan, Liping Huang, Rong Xue, and Lixing Hao, *Materials Chemistry and Physics*, **143**: 1164 (2014).
5. С. Л. Рево, М. М. Кузишин, І. М. Будзуляк, Б. І. Рачій, Р. П. Лісовський, І. А. Климишин, К. О. Іваненко, *Фізика і хімія твердого тіла*, **14**, № 1: 173 (2013).
6. Shudi Min, Chongjun Zhao, Guorong Chen, and Xiuzhen Qian, *Electrochimica Acta*, **115**: 155 (2014).

REFERENCES

1. Jing Zhang, Ling-Bin Kong, Jian-Jun Cai, Heng Li, Yong-Chun Luo, and Long Kang, *Microporous and Mesoporous Materials*, **132**: 154 (2010).
2. O. V. Khemii, L. S. Yablon, I. M. Budzuliak, O. V. Morushko, and I. P. Yaremii *Fizyka i Khimiia Tverdoho Tila*, **16**, No. 2: 355 (2015) (in Ukrainian).
3. Chi-Chang Hu, Kuo-Hsin Chang, and Tung-Yu Hsu, *Journal of The Electrochemical Society*, **155**: F196 (2008).
4. Ying Tian, Jingwang Yan, Liping Huang, Rong Xue, and Lixing Hao, *Materials Chemistry and Physics*, **143**: 1164 (2014).
5. S. L. Revo, M. M. Kuzyshyn, I. M. Budzuliak, B. I. Rachii, R. P. Lisovskyi, I. A. Klymyshyn, and K. O. Ivanenko, *Fizyka i Khimiia Tverdoho Tila*, **14**, No. 1: 173 (2013) (in Ukrainian).
6. Shudi Min, Chongjun Zhao, Guorong Chen, and Xiuzhen Qian, *Electrochimica Acta*, **115**: 155 (2014).

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57 Shevchenko Str.,
76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

*Ya. S. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NAS of Ukraine,
3b Naukova Str.,
79060, L'viv, Ukraine

¹ Fig. 1. Cyclic voltamperograms of the $[\text{Ni}(\text{OH})_2]\text{-}[\text{C}]$ hybrid capacitor rapidly scanned at 1 mV/s (1) and 5 mV/s (2).

² Fig. 2. The charge/discharge curves of the $[\text{Ni}(\text{OH})_2]\text{-}[\text{C}]$ hybrid capacitor at currents of 10, 20 and 50 mA.

³ Fig. 3. Cyclical voltamperograms of hybrid capacitors: 1— $[\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C}]\text{-}[\text{C}]$; 2—[laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$]; 3—[laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$] at the speed of scanning 1 mV/s.

⁴ Fig. 4. The charge/discharge curves for hybrid capacitors: 1— $[\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C}]\text{-}[\text{C}]$; 2—[laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$]; 3—[laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$]; 4—[laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$] at a current level of 10 mA.

⁵ TABLE 1. Specific energy performances of condenser-type hybrid systems.

⁶ Fig. 5. Dependence Coulomb efficiency of the number of charge/discharge cycles for hybrid capacitors: 1—[laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$]; 2—[laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$] at a current level of 10 mA.

⁷ Fig. 6. Dependence specific capacity of the number of charge/discharge cycles for hybrid capacitors: 1—[laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$]; 2—[laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$] at a current level of 10 mA.

⁸ Fig. 7. Nyquist diagrams for hybrid systems: a — $[\text{Ni}(\text{OH})_2]\text{-}[\text{C}]$; b —[laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$] (1) and [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$] (2).

⁹ Fig. 8. EES used to approximate Nyquist diagrams obtained for hybrid capacitors [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})\text{-}[\text{C}]\text{-}[\text{C}]$] (1) and [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$].

¹⁰ TABLE 2. Options of EES for hybrid capacitors [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$] (1) and [laser $(\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MoO}_3 + \text{C})\text{-}[\text{C}]$].