

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Міністерство освіти і науки України

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Годлевська Мирослава Андріївна

УДК 66.048.914:544.6.018.2:544.653.2/.3[546.74+661.666.2]

ДИСЕРТАЦІЯ
ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ГІБРИДНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ
НА ОСНОВІ НАНОКОМПОЗИТІВ NiFe₂O₄ / rGO

10 – Природничі науки

105 -Прикладна фізика та наноматеріали

Подається на здобуття наукового
ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М.А.Годлевська

Науковий керівник
доктор фізико-математичних наук,
професор Коцюбинський Володимир Олегович

Івано-Франківськ- 2023

Анотація

Годлевська М.А. Електродні матеріали гібридних суперконденсаторів на основі нанокompatитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали. – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2023.

Основним результатом дисертаційного дослідження стало встановлення загальних закономірностей формування методами сумісного гідротермального синтезу (з встановленням впливу катіонної поверхнево-активної речовини) та сумісного синтезу методом золь-гель автогоріння композитних наноматеріалів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену та впливу морфологічних (питома площа поверхні і параметри пористої структури) та електрофізичних (питома електропровідність, енергія активації транспорту носіїв заряду) властивостей цих матеріалів на електрохімічні параметри електродів та їх основі в лужному водному електроліті за умови встановлення вкладів електростатичної та фарадеївської складових в загальну ємність матеріалу.

Перший розділ присвячений порівняльному аналізу інформації з літературних джерел типів та особливостей роботи суперконденсаторів, особливостям електростатичного (з формуванням подвійного електричного шару) та псевдоємнісного (з перебігом швидких фарадеївських реакцій) механізмів накопичення заряду. В розділі зроблено акцент на формування єдиного блоку критеріальних вимог, необхідних для ефективного використання матеріалів в якості електродів електрохімічних конденсаторів. Розкрито переваги та недоліки використання ультрадисперсних матеріалів в якості основи електродної композиції. Розглянуто потенціал використання основних типів вуглецевих наноматеріалів (пористий вуглець, вуглецеві нанотрубки, відновлений оксид графену) в технології суперконденсаторів. Проаналізовано перспективи застосування оксидів перехідних металів при створенні електродів суперконденсаторів батарейного типу. Окреслено основні шляхи модифікації

електрохімічних параметрів електродів на основі оксидів нікелю та заліза за умови формування за їх участі композитів з вуглецевими наноматеріалами. Підсумком критичного огляду стало формулювання основної мети роботи – встановлення закономірностей впливу питомої площі поверхні і параметрів пористої структури, питомої електропровідності і енергії активації провідності на питому ємність електродів на основі композитних наноматеріалів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену та необхідних для досягнення цієї мети завдань.

Другий розділ дисертаційного дослідження присвячено детальному опису особливостей застосування експериментальних методів дослідження отриманих композитних матеріалів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену. Дуже стисло описано загальні принципи дії та функціональні особливості обладнання, яке використовувалось. Зокрема, метод X-променевої дифрактометрії (фазовий склад та структурні особливості, параметри елементарної комірки, розмір частинок (областей когерентного розсіювання)), месбауерівської спектроскопії (опосередковано фазовий аналіз, параметри електронно-ядерних взаємодій), адсорбційної порометрії (значення питомої площі поверхні, типу їх пор та їх розподіл за розмірами), імпедансної спектроскопії (частотно-температурні залежності питомої провідності, домінуючі механізми транспорту заряду, визначення величин енергії активації провідності), раманівської спектроскопії (структурні характеристики графенових матеріалів) та циклічної вольтамперометрії (питомі ємнісні характеристики, співвідношення електростатичної та фарадеївської компонент ємності).

У третьому розділі описано отримання колоїдних розчинів оксиду графену за протоколами Хамерса (GO-H) та Тоура (GO-T), проведено відновлення отриманих оксидів графену хімічним методом (гідротермальний метод, в якості відновника використовувався гідразин гідрат при температурі 120°C впродовж 12 год) та термічно-мікрохвильовим методом (опромінення мікрохвилями при споживаній потужності магнетрона 950 Вт впродовж сумарно 100 с). Здійснено комплексний порівняльний аналіз структури відновленого оксиду графену (rGO),

синтезованого на основі колоїдного GO, отриманого за методами Хамерса (rGO-H) та Тоура (rGO-T). Встановлено, що незалежно від використаного при отриманні вихідного GO протоколу та способу відновлення, частинки rGO мають товщину 1,3-1,4 нм, та складаються з 4-5 графенових площин при розмірах в напрямку паралельному до базальної площини 6,2-7,5 нм. Водночас, зразки rGO отримані хімічним методом (rGO-H(Chem) та rGO-T(Chem)) володіють значеннями питомої площі поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$) меншими (172 та 196 м²/г, відповідно) порівняно з матеріалами отриманими термічно-мікрохвильовим методом (rGO-H(MW) та rGO-T(MW)) для яких значення $S_{\text{ВЕТ}}$ складають 214 та 243 м²/г, відповідно. Незалежно від протоколу синтезу GO та способу відновлення отримані зразки відновленого оксиду графену мають мезопористу будову з присутністю двох найбільш ймовірними розмірів пор – близько 7 нм ("малі" пори, формуються пакетами графенових площин) та близько 20 нм ("великі пори", формуються проміжками між агрегатами пакетів rGO). Відносний вміст «малих» мезопор мінімальний для rGO-H(Chem), причому для матеріалів отриманих хімічним методом їх вклад в загальний об'єм пор є меншим чи близьким до вкладу «великих» пор. Для rGO, отриманих термічно-мікрохвильовим відновленням домінують «малі» мезопори. Виявлено, що у зразків rGO, отриманих хімічним методом, домінує естафетний протонний тип електропровідності (механізм Гротгуса) при значеннях енергії активації близько 0,13-0,20 еВ. Для матеріалів rGO, отриманих термічно-мікрохвильовим способом, спостерігається слабка частотна дисперсія температурних залежностей електропровідності, причому для матеріалу rGO-H(MW) провідність при $T \leq 125^{\circ}\text{C}$ зростає в області високих частот (характерно для розпорядкованих напівпровідників), тоді як для температурного діапазону 150-200^oC спостерігаються прояви скін-ефекту. Провідність матеріалу rGO-T(MW) зменшується з ростом температури. Спостережувані відмінності в електрофізичних властивостях пояснюються структурно-морфологічними особливостями зразків за умови відносно вищого ступеня відновлення матеріалів, отриманих термічно-мікрохвильовим способом. Апробація матеріалів rGO,

незалежно від способу відновлення та типу протоколу отримання GO, в якості основи електродної композиції в лужному електроліті (6М водний розчин KOH) при дослідженні методом циклічної вольтамперометрії виявила експоненційний спад питомої ємності з ростом швидкості сканування потенціалу з досягненням в наближенні $s \rightarrow \infty$ рівноважних значень питомої ємності 18,6 і 23,2 Ф/г для rGO-H (Chem) і rGO-H(MW) (значення при $s=5$ мВ/с рівні 32 та 38 Ф/г) та 20,2 та 25,9 Ф/г для rGO-T (Chem) та rGO-T(MW) (значення при $s=5$ мВ/с рівні 34 та 46 Ф/г) при відновному вкладі відносний вклад ПЕШ ємності в загальну ємність 27,6 і 31,9 % та 27,9 і 34,0 %, відповідно. Псевдоємнісний відгук rGO в лужному електроліті може зумовлюватися перебігом наступних окисно-відновних реакцій: $C-OH \leftrightarrow C=O + H^+ + e^-$; $-COOH \leftrightarrow -COO^- + H^+ + e^-$; $-C=O + e^- \leftrightarrow -C-O$. Спостерігається сильний позитивний кореляційний зв'язок між рівноважних значень питомої ємності та величиною питомої площі поверхні зразків rGO, незалежно від протоколу отримання. Водночас, термічно-мікрохвильовий метод відновлення дозволяє досягнути відносно вищих рівноважних значень питомої ємності.

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячений встановленню впливу умов отримання (тип синтезу - гідротермальний чи золь-гель автогоріння, наявність додаткових факторів впливу - присутність ПАР, колоїдний розчин оксиду графену, термообробка) на структурно-морфологічні (величина питомої площі поверхні та розподіл пор за розмірами) та електрофізичні (питома електропровідність, енергія активації провідності) властивості композитних наноматеріалів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену, а також встановленню кореляцій між структурно-морфологічними, електрофізичними та електрохімічними параметрами електродних матеріалів при їх апробації в лужному водному електроліті з розрахунком вкладів електростатичного та фарадеївського механізмів накопичення заряду в загальну ємність електроду. Описано отримання композитів ферит нікелю / відновлений оксид графену ($NiFe_2O_4/rGO$) методом сумісного гідротермального синтезу (наступною витримкою при температурі 180°C протягом 5 годин). Отримано три системи з

різними масовими співвідношеннями вмістів оксидної та графенової компонент (N0 – матеріал без вмісту графенової компоненти, матеріали N1 та N2 – масові співвідношення оксидної та графенової компонент 3:1 та 3:2, відповідно). Відповідно до результатів фазового аналізу, отриманий матеріал N0 – монофазний кубічний оксид NiFe_2O_4 з розмірами частинок 15 нм. Використання колоїдного GO, отриманого методом Тоура, як компоненти при гідротермальній синтезі композиту призводить до формування домішкової компоненти – фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (до 15 мол. %), росту нестехіометрії NiFe_2O_4 та зменшення середнього розміру частинок фериту. Отримані матеріали незалежно від вмісту графенової компоненти та температури термообробки систем N1 та N2 мають мезопористу морфологію з неперервним розподілом пор за розмірами в діапазоні 3-30 нм. Відпал у середовищі інертного газу (аргон) при температурах 200 °C, 400 °C та 600°C викликає немонотонні зміни величини $S_{\text{ВЕТ}}$ внаслідок збільшення середнього розміру мезопор з набуттям максимальних значень 111 та 162 м²/г для матеріалів N1-200 та N2-200 (для цих матеріалів спостерігається максимальний вміст дрібних мезопор з розміром 4 нм). Частотно-температурні залежності провідності матеріалу N0 вказують на транспорт носіїв заряду шляхом стрибків носіїв між контактуючими частинками. Для композитів спектри провідності демонструють поведінку, характерну для систем добре провідних частинок (низькочастотне плато і різкий спад зі збільшенням частоти вище 10⁴Гц) в результаті проявів скін-ефекту з енергіями активації провідності в діапазоні 0,04-0,10 еВ. Спостерігається позитивна кореляція між $S_{\text{ВЕТ}}$ композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ та значеннями енергії активації перколяційної електропровідності (E_a).

Тестування електродів на основі матеріалу N0 в 6М водному КОН електроліті виявили, що питома ємність експоненційно спадає від 33 Ф/г (при $s=5$ мВ/с) до близько 15 Ф/г при $s \rightarrow \infty$. Для електродів на основі матеріалів серій N1 та N2 в 6М КОН електроліті максимальні значення питомої ємності становлять 67-97 Ф/г (при $s=5$ мВ/с), в той час як рівноважні значення питомої ємності (при $s \rightarrow \infty$) становлять 26-38 Ф/г, причому максимальні ємності значення

досягаються для матеріалів з максимальними значеннями $S_{\text{ВЕТ}}$ (матеріали відпалені при 200°C). Фарадеївська компонента ємності домінує для електродів на основі матеріалів серій N1 та N2 – 86-94 та 94-99 %, відповідно, причому для матеріалів з відносно вищим вмістом графенової компоненти спостерігається лінійна кореляція між рівноважними значеннями ємності при $s \rightarrow \infty$ та $S_{\text{ВЕТ}}$. Водночас спостерігається сильний кореляційний зв'язок між величинами при $C(s \rightarrow \infty)$ та $S_{\text{ВЕТ}}$, а також енергією активації провідності E_a (множинний коефіцієнт кореляції рівний 0,989).

Наступним кроком стала перевірка присутності катіонної поверхнево-активної речовини (броміду цетил-триметиламонію (СТАВ)) в реакційному середовищі на структурно-морфологічні характеристики NiFe_2O_4 та $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$. Було отримано три серії зразків – система L0 (присутній СТАВ), система L1 (присутній rGO + гідразин) та система L2 (присутній СТАВ та rGO + гідразин). Прогнозоване масове співвідношення оксидної та графенової фаз зразків L1 та L2 складало 2:1. Матеріал L0 перебуває в близькому до рентгеноаморфного стані з парамагнітним впорядкуванням, відпал в аргоні при 300°C викликає швидку кристалізацію фази NiFe_2O_4 з середнім розміром частинок 17 нм. У той же час ріст частинок для матеріалів, що містять rGO, відбувається значно повільніше, середній розмір частинок оксиду у складі композитів L1 і L2, відпалених при 300°C, становить 8,0 і 8,5 нм, відповідно. Всі отримані матеріали є мезопористими з присутністю мікропористої компоненти, причому матеріал L0 характеризується неперервним розподілом мезопор за розмірами з максимумом при близько 5 нм, причому відпал при 300°C (зразок L0-300) викликає ріст відносного вмісту великих мезопор при їх рівномірному розподілі за розмірами. Для вихідних композитів серій L1 та L2 розподіл пор за розмірами характеризується присутністю двох максимумів – в області мікропор (близько 2 нм) та мезопор (близько 3,5-4 нм) причому відпал при 300°C не змінює положення першого максимуму, проте спостерігається зсув другого максимуму (до близько 5 нм). Відпал при 300°C веде до незначного зменшення $S_{\text{ВЕТ}}$ зразка L1-300 (133 м²/г)

порівняно з матеріалом L1 (145 м²/г), водночас значення S_{ВЕТ} для зразків L2 і L2-300 складають 113 до 221 м²/г, що, ймовірно, зумовлюється деструкцією залишків ПАР. Частотно-залежний поляронний транспорт є основним механізмом електропровідності для синтезованого за допомогою СТАВ «чистого» NiFe₂O₄ (E_a = 0,26-0,37 еВ). Присутність компоненти rGO, визначає появу в композиті NiFe₂O₄/rGO ще двох механізмів переносу заряду – протонний транспорт та міграція електронів між частинками rGO при зниженні значень енергії активації до 0,10 і 0,04 еВ для матеріалів L1-300 і L2-300, відповідно. При застосуванні композитів L1 і L1-300 та L2 і L2-300 в якості основи електродного матеріалу в 6 М водний розчині КОН отримано пікові значення питомої ємності 200 і 158 Ф/г та 200 і 290 Ф/г (при s=5 мВ/с) ; рівноважні значення питомої ємності складають 65 і 62 Ф/г та 77 і 109 Ф/г (при s→∞). Для випадку електродів на основі композитів L1 і L2 спостерігається абсолютне домінування псевдоємнісної складової питомої ємності. Ймовірні реакції за участі оксидної компоненти, що зумовлюють спостережувану ситуацію: NiFe₂O₄+H₂O+OH⁻ ↔ 2FeOOH+NiOOH+e⁻; NiOOH+OH⁻↔NiO+H₂O+e⁻; FeOOH+ H₂O↔Fe(OH)₃ + (FeO₄)²⁻+3e⁻. Для матеріалів L1 та L2 спостерігається ріст рівноважних значень питомої ємності (s→∞)при збільшенні S_{ВЕТ} та зменшенням енергії активації електропровідності.

Наступна частина роботи присвячена висвітленню результатів досліджень композитів NiFe₂O₄ / rGO, отриманих методом сумісного золь-гель автогоріння при застосуванні в якості комплексоутворювача гліцину з присутністю колоїдного GO в реакційному середовищі. Отримано три серії матеріалів: T0 – без вмісту графенової компоненти, T1 та T2 – масове співвідношеннями вмістів оксидної та графенової 3:1 та 3:2, відповідно. Виявлено, що присутність колоїдного GO в реакційній суміші викликає зменшення середнього розміру частинок оксидної фази з 16 (система T0, "чистий" ферит нікелю без графенової компоненти) до 10-11 нм для матеріалів T1 та T2 з переходом їх у суперпарамагнітний стан з одночасним зменшення ступеня інверсії змішаної шпінелі. Значення S_{ВЕТ} для T1 і T2 становлять 180 і 315 м²/г відповідно, зменшуючись до 78 і 169 м²/г після

відпалу в діапазоні температур 200-800°C. Для зразків T2 спостерігаються як мікропори, так і «малі» мезопори (розміром 2,0-4,5 нм), тоді як зразки T0 і T1 є переважно мезопористими. Для «чистої» шпінелі без компоненти rGO спостерігається поляронний механізм електропровідності, а для композитів NiFe₂O₄/rGO переважає стрибковий транспорт електронів. При застосуванні композитів T1 і T1-200 в якості основи електродів суперконденсаторів (електроліт – 6 М водний розчин KOH) отримано максимальні значення питомої ємності 108 та 95 Ф/г (при $s=5$ мВ/с) та рівноважні 73 і 63 Ф/г (при $s \rightarrow \infty$), відповідно. Для T2 і T2-200 отримано максимальні значення питомої ємності 153 та 208 Ф/г (при $s=5$ мВ/с) та рівноважні значення та 111 і 117 Ф/г (при $s \rightarrow \infty$). Для зразків, отриманих методом золь-гель автоспалювання спостерігається вміст електростатичної компоненти ємності 44,7 і 44,3 для матеріалів T1 і T1-200 та 52,7 і 24,0 % для матеріалів T2 і T2-200. Спостерігається сильна позитивна кореляція між $S_{\text{ВЕТ}}$ матеріалів T0, T1 та T2 до і після відпалу та рівноважними значеннями $C(s \rightarrow \infty)$ при одночасній сильній негативній кореляції між величинами $S_{\text{ВЕТ}}$ та енергії активації електропровідності E_a .

Ключові слова: Відновлений оксид графену, гідротермальний синтез, метод золь-гель автогоріння, питома ємність, електрохімічний конденсатор, NiFe₂O₄, кореляційні зв'язки.

Abstract

Hodlevska M.A. Electrode Materials of Hybrid Supercapacitors on the Base of Nanocomposite Materials NiFe₂O₄ / rGO. – Qualifying Scientific Work on the Rights of Manuscript.

Dissertation for Obtaining the Degree of Doctor of Philosophy, Specialization 105 – Applied Physics and Nanomaterials. – Vasyl Stepanyuk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2023.

The main result of the dissertation research is establishing of the general principles of development of simultaneous hydrothermal synthesis (with the determination of the effect of cationic surface acting agent) and simultaneous sol-gel

autocombustion synthesis of nanocomposite materials of spinel nickel ferrite/reduced graphene oxide and the effect of morphological (specific surface area and porosity parameters) and electrophysical (specific electrical conductivity and activation energy of charged carriers transport) properties of these materials on electrochemical parameters of electrodes and their base in an aqueous alkaline electrolyte under the condition of the development of contribution of electrostatic and Faraday components to the total capacitance of the material.

Chapter 1 is dedicated to the comparative analysis of data, obtained from scientific literature, about types and performance characteristics of supercapacitors, characteristics of electrostatic (with the development of a double electrical layer) and a pseudocapacitive (accompanied by fast Faraday reactions) mechanism of the carrier storage. The chapter emphasizes the development of the sole block of criteria required for the effective use of the materials as electrodes of electrochemical capacitors. The Dissertation reveals advantages and disadvantages of the use of ultradispersive materials as a base for electrode composition. The Dissertation reviews the potential use of basic types of carbon nanomaterials (porous carbon, carbon nanotubes, and reduced graphene oxide) in supercapacitors technology. The author analyses possibilities of transition metal oxides use for the development of battery-type supercapacitors electrodes. Further, the author outlines the main ways of modification of electrochemical parameters of electrodes based on nickel and iron oxides under the condition of their participation in the development of composites of carbon nanomaterials. The conclusion of the critical overview is the formulation of the main goal of the Dissertation – establishing of the general principles of the effect of specific surface area and parameters of porous structure, specific electrical conductivity, and activation energy of conductivity on specific capacity of electrodes based on composite nanomaterials of spinel nickel ferrite/reduced graphene oxide and tasks required for achieving the goal.

The second chapter of the dissertation research is devoted to a detailed description of the features of the application of experimental methods for studying the obtained nickel-iron spinel / reduced graphene oxide composite materials. The general principles

of operation and functional features of the equipment used are described very briefly. In particular, X-ray diffractometry (phase composition and structural features, unit cell parameters, particle size (coherent scattering regions)), Mössbauer spectroscopy (indirect phase analysis, parameters of electron-nuclear interactions), adsorption porosimetry (the value of the specific surface area, type of their pores and their size distribution), impedance spectroscopy (frequency-temperature dependences of conductivity, dominant charge transport mechanisms, determination of conduction activation energies), Raman spectroscopy (structural characteristics of graphene materials) and cyclic voltammetry (specific capacitance characteristics, ratio of electrostatic and Faraday components of capacitance).

The third chapter describes the preparation of colloidal solutions of graphene oxide according to the Hamers (GO-H) and Tour (GO-T) methods, the reduction of the obtained graphene oxides by chemical method (hydrothermal method, hydrazine hydrate was used as a reducing agent, at a temperature of 120°C for 12 hours) and thermal microwave method (microwave irradiation at a magnetron power consumption of 950 W for a total of 100 s). A comprehensive comparative analysis of the structure of reduced graphene oxide (rGO) synthesized on the basis of colloidal GO obtained by the Hamers (rGO-H) and Tour (rGO-T) methods was carried out. It has been found that, regardless of the protocol used to obtain the initial GO and the reduction method, rGO particles have a thickness of 1.3-1.4 nm, and consist of 4-5 graphene planes with dimensions in the direction parallel to the basal plane of 6.2-7.5 nm. At the same time, rGO samples obtained by the chemical method (rGO-H(Chem) and rGO-T(Chem)) have lower specific surface area (S_{BET}) (172 and 196 m²/g, respectively) compared to materials obtained by thermal microwave method (rGO-H(MW) and rGO-T(MW)), for which the S_{BET} values are 214 and 243 m²/g, respectively. Regardless of the GO synthesis protocol and the reduction method, the obtained samples of reduced graphene oxide have a mesoporous structure with the presence of two most probable pore sizes: about 7 nm (“small” pores, formed by packets of graphene planes) and about 20 nm (“large” pores, formed by the gaps between aggregates of rGO packages). The relative content of “small” mesopores is minimal for rGO-H(Chem), and for materials obtained

by the chemical method, their contribution to the total pore volume is smaller or close to the contribution of “large” pores. For rGO obtained by thermal microwave reduction, “small” mesopores dominate. It has been found that for rGO samples obtained by the chemical method, the proton jumping mechanism of electrical conductivity (the Grotthuss mechanism) dominates at activation energies of about 0.13-0.20 eV. For rGO materials obtained by the thermal microwave method, a weak frequency dispersion of the temperature dependences of the electrical conductivity is observed; moreover, for the rGO-H(MW) material, the conductivity at $T \leq 125^\circ\text{C}$ increases in the high-frequency region (typical for disordered semiconductors), while manifestations of the skin effect are observed for the temperature range of $150\text{-}200^\circ\text{C}$. The conductivity of the rGO-T(MW) material decreases with increasing temperature. The observed differences in the electrophysical properties are explained by the structural and morphological features of the samples at a relatively high degree of reduction of materials obtained by the thermal microwave method. Regardless of the reduction method and the type of protocol for obtaining GO, as the basis of the electrode composition in an alkaline electrolyte (6M aqueous KOH solution) in the study by cyclic voltammetry, approbation of rGO materials has revealed an exponential decrease in specific capacitance with increasing scanning speed of the potential with the achievement, in the $s \rightarrow \infty$ approximation, of equilibrium values of the specific capacitance of 18.6 and 23.2 F/g for rGO-H(Chem) and rGO-H(MW) (32 and 38 F/g at $s=5$ mV/s) and 20.2 and 25.9 F/g for rGO-T(Chem) and rGO-T(MW) (34 and 46 F/g at $s=5$ mV/s) with a relative contribution of EDL capacitance in the total capacitance of 27.6 and 31.9%, and 27.9 and 34.0%, respectively. The pseudocapacitive response of rGO in an alkaline electrolyte can be caused by the following redox reactions: $\text{C-OH} \leftrightarrow \text{C=O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$; $-\text{COOH} \leftrightarrow -\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$; $-\text{C=O} + \text{e}^- \leftrightarrow -\text{C-O}$. There is a strong positive correlation between the equilibrium values of the specific capacitance and the specific surface area of the rGO samples, regardless of the preparation protocol. At the same time, the thermal microwave reduction method makes it possible to achieve relatively higher equilibrium values of the specific capacitance.

The fourth chapter of the dissertation work is devoted to establishing the influence of production conditions (type of synthesis – hydrothermal or sol-gel auto-combustion, the presence of additional factors of influence – the presence of surfactants, a colloidal solution of graphene oxide, heat treatment) on structural and morphological (the value of the specific surface area and the pore-size distribution) and electrophysical (electrical conductivity, activation energy of conduction) properties of nickel-iron spinel/reduced graphene oxide composite nanomaterials, as well as establishing correlations between the structural-morphological, electrophysical and electrochemical parameters of electrode materials during their testing in an alkaline aqueous electrolyte with the calculation of the contributions of the electrostatic and Faraday mechanisms of charge accumulation to the total capacitance of the electrode. The preparation of nickel ferrite/reduced graphene oxide (NiFe₂O₄/rGO) composites by the method of joint hydrothermal synthesis (followed by exposure at a temperature of 180°C for 5 hours) is described. Three systems were obtained with different mass ratios of the content of the oxide and graphene components (N0 – material without the graphene component, materials N1 and N2 – mass ratios of the oxide and graphene components are 3:1 and 3:2, respectively). According to the results of the phase analysis, the resulting N0 material is monophasic cubic NiFe₂O₄ with a particle size of 15 nm. The use of colloidal GO obtained by the Tour method as a component in the hydrothermal synthesis of the composite leads to the formation of an impurity component – the α -Fe₂O₃ phase (up to 15 mol%), an increase in the nonstoichiometry of NiFe₂O₄, and a decrease in the average size of ferrite particles. Regardless of the content of the graphene component and the heat treatment temperature, the materials of the N1 and N2 systems have a mesoporous morphology with a continuous pore size distribution in the range of 3-30 nm. Annealing in an inert-gas medium (argon) at temperatures of 200, 400 and 600°C causes nonmonotonic changes in the S_{BET} value due to an increase in the average mesopore size with maximum values of 111 and 162 m²/g for materials N1-200 and N2-200 (for these materials, the maximum content of small mesopores with a size of 4 nm is observed). The frequency-temperature dependences of the conductivity of the

material N0 indicate the transport of charge carriers by means of carrier jumps between the contacting particles. For composites, the conduction spectra exhibit behavior characteristic of a system of well-conducting particles (a low-frequency plateau and a sharp decline with increasing frequency above 10^4 Hz) as a result of manifestations of the skin effect with activation energies of conduction in the range of 0.04-0.10 eV. A positive correlation is observed between the S_{BET} of the $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ composites and the values of the activation energy of percolation electrical conductivity (E_a).

Testing electrodes based on N0 material in 6M aqueous KOH electrolyte revealed that the specific capacitance drops exponentially from 33 F/g (at $s=5$ mV/s) to about 15 F/g at $s \rightarrow \infty$. For electrodes based on materials of the N1 and N2 series in 6M KOH electrolyte, the maximum specific capacitance values are 67-97 F/g (at $s=5$ mV/s), while the equilibrium values of specific capacitance (at $s \rightarrow \infty$) are 26-38 F/g, and the maximum capacitance values are achieved for materials with maximum S_{BET} values (materials annealed at 200°C). The Faraday capacitance component dominates for electrodes based on materials of the N1 and N2 series – 86-94 and 94-99%, respectively, and for materials with a relatively higher content of the graphene component, a linear correlation is observed between the equilibrium values of capacitance at $s \rightarrow \infty$ and S_{BET} . At the same time, there is a strong correlation between the values of C (at $s \rightarrow \infty$) and S_{BET} , as well as the conduction activation energy E_a (the multiple correlation coefficient is 0.989).

The next step was to check the presence of a cationic surfactant (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) in the reaction medium for the structural and morphological characteristics of NiFe_2O_4 and $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$. Three series of samples were obtained – the L0 system (CTAB present), the L1 system (rGO + hydrazine present), and the L2 system (CTAB and rGO + hydrazine present). The predicted mass ratio of the oxide and graphene phases of samples L1 and L2 was 2:1. The L0 material is in a state close to X-ray amorphous with paramagnetic ordering; annealing in argon at 300°C causes rapid crystallization of the NiFe_2O_4 phase with an average particle size of 17 nm. At the same time, the growth of particles for materials containing rGO is much

slower; the average size of oxide particles in L1 and L2 composites annealed at 300°C is 8.0 and 8.5 nm, respectively. All obtained materials are mesoporous with the presence of a microporous component, and the material L0 is characterized by a continuous mesopore size distribution with a maximum at about 5 nm, and annealing at 300°C (sample L0-300) causes an increase in the relative content of large mesopores with their uniform size distribution. For the initial composites of the L1 and L2 series, the pore size distribution is characterized by the presence of two maxima – in the region of micropores (about 2 nm) and mesopores (about 3.5-4 nm), and annealing at 300°C does not change the position of the first maximum, however, a shift of the second maximum is observed (up to about 5 nm). Annealing at 300°C leads to a slight decrease in the S_{BET} of sample L1-300 (133 m²/g) compared to material L1 (145 m²/g), while the S_{BET} value for samples L2 and L2-300 is 113 to 221 m²/g, which is probably due to the destruction of surfactant residues. Frequency-dependent polaron transport is the main mechanism of electrical conductivity for the "pure" NiFe₂O₄ synthesized using CTAB ($E_a = 0.26-0.37$ eV). The presence of the rGO component determines the appearance in the NiFe₂O₄/rGO composite of two more charge transfer mechanisms – proton transport and electron migration between rGO particles with a decrease in activation energies to 0.10 and 0.04 eV for materials L1-300 and L2-300, respectively. When using composites L1 and L1-300, and L2 and L2-300 as the basis of the electrode material in a 6M aqueous KOH solution, peak values of specific capacitance of 200 and 158 F/g, and 200 and 290 F/g (at $s=5$ mV/s) were obtained; the equilibrium values of specific capacitance are 65 and 62 F/g, and 77 and 109 F/g (at $s \rightarrow \infty$). For the electrodes based on composites L1 and L2, the absolute dominance of the pseudocapacitive component of the specific capacitance is observed. Probable reactions involving the oxide component, which determine the observed situation: $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{FeOOH} + \text{NiOOH} + e^-$; $\text{NiOOH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O} + e^-$; $\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + (\text{FeO}_4)^{2-} + 3e^-$. For materials L1 and L2, an increase in the equilibrium values of specific capacitance ($s \rightarrow \infty$) is observed with an increase in S_{BET} and a decrease in the activation energy of electrical conductivity.

The next part of the work is devoted to highlighting the results of studies of NiFe₂O₄/rGO composites obtained by the method of joint sol-gel auto-combustion using glycine as a complexing agent with the presence of colloidal GO in the reaction medium. Three series of materials were obtained: T0 – without the graphene component, T1 and T2 – mass ratio of oxide and graphene components of 3:1 and 3:2, respectively. It has been found that the presence of colloidal GO in the reaction mixture causes a decrease in the average particle size of the oxide phase from 16 (system T0, “pure” nickel ferrite without a graphene component) to 10-11 nm for materials T1 and T2 with its transition to the superparamagnetic state with a simultaneous decrease in degree of inversion of mixed spinel. The S_{BET} values for T1 and T2 are 180 and 315 m²/g, respectively, decreasing to 78 and 169 m²/g after annealing in the temperature range of 200-800°C. For samples T2, both micropores and “small” mesopores (2.0-4.5 nm in size) are observed, while samples T0 and T1 are predominantly mesoporous. For “pure” spinel without the rGO component, the polaron mechanism of electrical conductivity is observed, while for the NiFe₂O₄/rGO composites, hopping electron transport predominates. When using composites T1 and T1-200 as the basis of supercapacitor electrodes (electrolyte – 6M aqueous KOH solution), the maximum values of specific capacitance of 108 and 95 F/g (at $s=5$ mV/s) and equilibrium values of 73 and 63 F/g (at $s \rightarrow \infty$), respectively, were obtained. For T2 and T2-200, the maximum specific capacitance of 153 and 208 F/g (at $s=5$ mV/s) and equilibrium values of 111 and 117 F/g (at $s \rightarrow \infty$) were obtained. For the samples obtained by the sol-gel auto-combustion method, the content of the electrostatic capacitance component is 44.7 and 44.3% for materials T1 and T1-200, and 52.7 and 24.0% for materials T2 and T2-200. There is a strong positive correlation between the S_{BET} of the T0, T1, and T2 materials before and after annealing and the equilibrium values of C ($s \rightarrow \infty$) with a simultaneous strong negative correlation between the values of S_{BET} and the activation energy of electrical conductivity E_a .

Keywords: Reduced graphene oxide, Hydrothermal synthesis, Sol–gel autocombustion, Specific capacity, Electrochemical capacitor, NiFe₂O₄, Correlation.

Перелік основні публікації за темою дисертаційного дослідження

1. Kotsyubynsky V., Boychuk V., Rachiy B., Hodlevska M., Budzulyak S. (2020). Structural and electrophysical properties of thermally expanded graphite prepared by chemical methods: comparative analysis. *Physics and Chemistry of Solid State*. 21(4), 591-597.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.591-597>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85099618671&origin=resultslist&sort=plf-f>

2. Hodlevska M., Zapukhlyak R., Boychuk V. Kotsyubynsky V., Kachmar A., Fedorchenko S. (2021) Cobalt-iron spinel/reduced graphene oxide composite material for supercapacitor applications. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 717, 60–71.

DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1860529>

URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15421406.2020.1860529>

3. Kotsyubynsy V., Rachiy, B., Budzulyak, I., Boychuk, V., Budzulyak, S., Hodlevska M. (2021) SAXS and Raman Study of the Structural Evolution in Hemp Bast Fiber Derived Porous Carbon. *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications; Properties (NAP)*. NEE06-1- NEE06-5.

DOI: <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568600>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85124163125&origin=resultslist&sort=plf-f>

4. Kotsyubynsky V. O., Boychuk, V. M., Budzulyak, I. M., Rachiy, B. I., Hodlevska, M. A., Kachmar, A. I., Hodlevsky, M. A. (2021). Graphene oxide synthesis using modified Tour method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 12(3), 035006.

DOI: <https://doi.org/10.1088/2043-6262/ac204f>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85115234183&origin=resultslist&sort=plf-f>

5. Kotsyubynsky V., Boychuk V., Hodlevska, M., Rachiy, B., Turovska, L., Khopta, A. (2022). Effect of Surfactants on the Synthesis of NiFe₂O₄/rGO Composites

by Co-Precipitation Method. *2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications; Properties. (NAP)*. NSS12-1- NSS12-5.

DOI: [https://doi.org/ 10.1109/NAP55339.2022.9934657](https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934657)

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85142852279&origin=resultslist&sort=plf-f>

6. Kotsyubynsky V. O., Boychuk V. M., Budzuliak I. M., Rachiy B. I., Zapukhlyak R. I., Hodlevska M. A. (2021). Structural, morphological and electrical properties of graphene oxides obtained by Hummers, Tour and modified methods: a comparative study. *Physics and Chemistry of Solid State*. 22(1), 31-38.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.1.31-38>

URL: <https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss/article/view/4498>

7. Kotsyubynsky V., Zapukhlyak R., Boychuk V., Hodlevska M., Rachiy B., Yaremiy I., Kachmar A., Hodlevsky M. (2021). Hydrothermally synthesized CuFe₂O₄ /rGO and CuFe₂O₄/porous carbon nanocomposites. *Applied Nanoscience*, 12(4), 1131–1138.

DOI: [https://doi.org/ 10.1007/s13204-021-01773-z](https://doi.org/10.1007/s13204-021-01773-z)

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85103217439&origin=resultslist&sort=plf-f>

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	22
ВСТУП	23
РОЗДІЛ I. КОНСТРУКЦІЯ І ПРИНЦИП РОБОТИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ	29
1.1 Псевдоємність та псевдоконденсатори.....	35
1.2 Гібридні суперконденсатори	36
1.3 Оксиди металів, як основа електродного матеріалу для гібридних суперконденсаторів.....	37
1.4 Структурні, магнітні та електропровідні властивості шпінелей.....	38
1.5 Магнітне впорядкування	41
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	53
2.1. Дослідження фазового складу та кристалічної структури матеріалів методом X - променевого аналізу	53
2.2. Дослідження магнітної структури матеріалів методом месбауерівської спектроскопії	54
2.3. Метод адсорбційної порометрії для дослідження морфології наноматеріалів.....	57
2.4. Дослідження матеріалів методом імпедансної спектроскопії.....	58
2.5. Циклічна вольтамперометрія.....	59
2.6. Метод раманівської спектроскопії.....	61
РОЗДІЛ 3. ОКСИД ГРАФЕНУ ТА ВІДНОВЛЕНИЙ ОКСИД ГРАФЕНУ	63
3.1. Отримання, структурно-морфологічні та електрофізичні властивості оксиду графену та відновленого оксиду графену.....	63
3.2. Порівняльний аналіз структури оксиду графену, отриманого методами Хамерса та Тоура.....	67

3.3 Дослідження структурного впорядкування зразків оксиду графенів та відновленого оксиду графену методом раманівської спектроскопії.....	75
3.5 Електрофізичні властивості графенових матеріалів	89
3.7 Електрофізичні властивості оксиду графену отриманого за різними протоколами та відновленого хімічним і мікрохвильовим способами.....	95
РОЗДІЛ 4. ОКСИДИ ЗАЛІЗА ТА НІКЕЛЮ ТА ЇХ КОМПОЗИТИ З ВІДНОВЛЕНИМ ОКСИДОМ ГРАФЕНУ ЯК ОСНОВА ЕЛЕКТРОДІВ ГІБРИДНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ.	
4.1 Композити NiFe ₂ O ₄ /rGO синтезовані гідротермальним методом: будова, морфологія та електропровідність	112
4.2. Синтез матеріалів NiFe ₂ O ₄ /rGO гідротермальним методом	113
4.3 Структурні дослідження композитів NiFe ₂ O ₄ /rGO, отриманих гідротермальним методом.....	114
4.4 Дослідження морфології композитів NiFe ₂ O ₄ /rGO, отриманих гідротермальним методом.....	119
4.5 Дослідження електрофізичних властивостей композитів NiFe ₂ O ₄ /rGO, отриманих гідротермальним методом	122
4.6 Вплив присутності ПАР на структурні, морфологічні а електрохімічні властивості композитів NiFe ₂ O ₄ /rGO, отриманих гідротермальним методом	137
4.7 Вплив присутності ПАР на структурні, морфологічні властивості композитів NiFe ₂ O ₄ /rGO , отриманих гідротермальним методом	138
4.8 Вплив морфологічних та електрофізичних параметрів фериту нікелю та композитів NiFe ₂ O ₄ /rGO отриманих гідротермальним методом з використанням СТАВ на електрохімічні властивості електродів на основі цих матеріалів	149
4.9 Композити NiFe ₂ O ₄ /rGO синтезовані методом автогоріння.....	159

4.10 Дослідження структурно-морфологічних властивостей нанокомпозитів на основі оксидів нікелю та заліза і відновленого оксиду графену.....	162
4.11 Структурні, магнітні та морфологічні характеристики композитних матеріалів на основі оксидів нікелю та заліза і відновленого оксиду графену	166
4.12 Електрохімічні властивості композитних матеріалів на основі оксидів нікелю та заліза і відновленого оксиду графену, отриманих методом золь-гель автогоріння.	190
ВИСНОВКИ.....	205
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	209

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ПЕШ – подвійний електричний шар;
- ЦВА – циклічна вольтамперометрія;
- СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;
- ВЕТ – метод Брунауера-Еммета-Теллера;
- ПАР – поверхневоактивна речовина;
- СТАВ – цетил-триметиламоній бромід
- ОКР – область когерентного розсіювання;
- GO – оксид графену;
- rGO – відновлений оксид графену;
- GO-T – оксид графену синтезований за протоколом Тоура;
- GO-H – оксид графену синтезований за протоколом Хамерса;
- rGO-T – відновлений оксид графену синтезований на основі колоїдного оксиду графену отриманого за методом Тоура;
- rGO-H – відновлений оксид графену синтезований на основі колоїдного оксиду графену отриманого за методом Хамерса;
- rGO-T (MW)- відновлений оксид графену термічно-мікрохвильовим методом синтезований на основі колоїдного оксиду графену отриманого за методом Тоура;
- rGO-T (Chem) – відновлений оксид графену хімічним способом синтезований на основі колоїдного оксиду графену отриманого за методом Тоура;
- rGO-H (MW) – відновлений оксид графену термічно мікрохвильовим методом синтезований на основі колоїдного оксиду графену отриманого за методом Хамерса;
- rGO-H (Chem) – відновлений оксид графену хімічним способом синтезований на основі колоїдного оксиду графену отриманого за методом Хамерса.

ВСТУП

Актуальність теми. Актуальність проблематики наукового дослідження, яка зумовлювалася глобальною необхідністю підвищення ефективності накопичувачів електричної енергії, зокрема шляхом створення гібридних систем, які поєднували б переваги електрохімічних джерел струму, що працюють на принципах застосування окисно-відновних реакцій та електрохімічних конденсаторів, накопичення заряду в яких відбувається за електростатичним механізмом. Конструювання таких гібридних систем передбачає створення нового класу електродних матеріалів, які б поєднували високу електропровідність, питому площу поверхні та присутність електрохімічно-активних поверхневих центрів, які могли б брати участь у перебігу швидких фарадеївських реакцій на межі розділу електрод/ електроліт.

Створення таких електродних матеріалів вимагає глибокого розуміння перебігу фізико-хімічних процесів, які супроводжують процеси накопичення заряду, яке в свою чергу відкриває можливості науково-обґрунтованого керування сукупністю властивостей функціональних систем та є основою систематичного цілеспрямованого пошуку нових високоефективних електродних матеріалів. Серед перспективних матеріалів особливе місце займають композити, окремі компоненти яких виконують різні функції, за умови реалізації позитивного синергетичного ефекту взаємовпливу компонент. При цьому на передній план виступає вивчення впливу умов синтезу та постобробки композитних електродних матеріалів як суміші компонент на їх інтегральні структурні, електрофізичні, морфологічні властивості. Перспективними сьогодні є композити на основі вуглецевих наносистем (пористий вуглець, графенові матеріали), які дозволяють реалізувати електростатичні механізми накопичення заряду та оксидів перехідних металів, як хімічно-стійких та водночас, електрохімічно активних матеріалів. При цьому важливими є досягнення оптимального балансу між електрофізичними та морфологічними характеристиками композитів, що будуть напряму визначати їх ефективність при роботі в якості електродних матеріалів

суперконденсаторів. Використання відновленого оксиду графену в якості компоненти композитів, зокрема, дозволяє реалізувати як електростатичний, так і псевдоємнісний механізми накопичення заряду за умови можливості контролю властивостей в процесі синтезу матеріалу та його відновлення різними методами. З цієї точки зору дослідження впливу умов отримання композитних наноматеріалів нікель-залізна шпінель/ відновлений оксид графену, їх структурно-морфологічних та електрофізичних властивостей на питомі ємнісні характеристики електродів гібридних суперконденсаторів на основі цих матеріалів має однозначну, цілісну науково-практичну актуальність.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана у наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства та новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, та є складовою частиною проєкту «Асиметричні суперконденсатори з водним електролітом на основі нанокompозитів оксиди заліза і нікелю / відновлений оксид графену та мікропористого вуглецю» (2020-2023 рр) (реєстраційний номер 2020.02/0043, Державний реєстраційний номер: 0121U110982)

Мета і завдання роботи: встановлення закономірностей впливу питомої площі поверхні і параметрів пористої структури, питомої електропровідності і енергії активації провідності на питому ємність електродів на основі композитних наноматеріалів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену.

При цьому розв'язувалися наступні **наукові задачі:**

–встановлення впливу умов отримання (протокол синтезу (Хамерса чи Тоура), тип процедури відновлення (хімічна чи термічно-мікрохвильова) на частотну дисперсію електропровідності та морфологічні параметри відновленого оксиду графену;

–встановлення впливу умов отримання (тип синтезу- гідротермальний чи золь-гель автогоріння, наявність додаткових факторів впливу - присутність ПАР, колоїдний розчин оксиду графену, термообробка) на структурно-

морфологічні (величина питомої площі поверхні та розподіл пор за розмірами) та електрофізичні (питома електропровідність, енергія активації провідності) властивості композитних наноматеріалів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену.

– встановлення кореляцій між структурно-морфологічними (величина питомої площі поверхні та розподіл пор за розмірами) та електрофізичними (питома електропровідність, енергія активації провідності) параметрами електродів гідридних суперконденсаторів в лужному водному електроліті, сформованих на основі композитних наноматеріалів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену, отриманих методами сумісного гідротермального синтезу та сумісного золь-гель автогоріння з розрахунком вкладів електростатичного та фарадеївського механізмів накопичення заряду в загальну ємність.

Об'єкт дослідження: вплив умов отримання композитних наноматеріалів нікель-залізна шпінель/ відновлений оксид графену, їх структурно-морфологічних та електрофізичних властивостей на питомі ємнісні характеристики електродів гібридних суперконденсаторів на основі цих матеріалів.

Предмет дослідження: кореляційні взаємозв'язки між умовами синтезу, структурою, морфологією і електропровідністю нанокompозитів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену та електрохімічними параметрами електродів на основі цих матеріалів в лужному водному електроліті за умови встановлення вкладів електростатичної та фарадеївської складових в загальну ємність.

Методи дослідження. Для досягнення мети роботи використовувалися різні взаємодоповнюючі та взаємоконтролюючі методи: X-променевий аналіз, месбауерівська спектроскопія, метод адсорбційної порометрії, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, раманівська спектроскопія, методи математичної та статистичної обробки експериментальних результатів.

Наукова новизна одержаних результатів:

В роботі вперше здійснено комплексне дослідження кореляційних взаємозв'язків між умовами синтезу, структурою, морфологією і електропровідністю нанокompозитів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену та електрохімічними параметрами електродів на основі цих матеріалів в лужному водному електроліті за умови встановлення вкладів електростатичної та фарадеївської складових в загальну ємність.

Вперше здійснено порівняльний аналіз структурних, морфологічних, електрофізичних та електрохімічних властивостей оксиду графену, синтезованого за протоколами Хамерса та Тоура, а також відновленого оксиду графену, отриманого хімічним та термічно-мікрохвильовим методами.

Вперше здійснено порівняльний аналіз результатів отримання композитів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену методом сумісного гідротермального синтезу при використанні колоїдного розчину оксиду графену в якості компоненти реакційного середовища за умови відсутності та в реакційному середовищі катіонної повернево-активної речовини (цетил-триметил амоній бромід).

Вперше здійснено систематичні дослідження формування вкладів електростатичної та фарадеївської складових ємності для електродів гібридних суперконденсаторів на основі нанокompозитів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену в лужному водному електроліті та простежено їх зв'язок з питомою площею поверхні та електропровідністю цих матеріалів.

Вперше запропоновано при здійсненні кореляційного аналізу між морфологічними, електрофізичними та електрохімічними параметрами електродних матеріалів емпіричного підходу, який ґрунтується на апроксимації залежності питомої ємності від швидкості сканування потенціалу спадною експонентційною функцією першого порядку при дослідженні електроду методом циклічної вольтамперометрії з використанням триелектродної схеми.

Практичне значення.

Використання результатів роботи може бути використано у науково-дослідницькій роботі. Проаналізований матеріал та результати дослідження можуть слугувати для подальшого вивчення та створення нових електродних матеріалів для накопичення і генерації електричної енергії.

Особистий внесок здобувача.

Внесок дисертантки полягає у встановленні загальних закономірностей та кореляцій між морфологічними, електрофізичними та питомими ємнісними характеристиками електродних матеріалів NiFe₂O₄/ rGO, а також у плануванні та виборі методів дослідження й реалізації нових шляхів вирішення поставлених завдань [63, 81, 122, 134, 140]; отриманні та видозміні вихідних матеріалів [81, 122, 134, 140]; дослідженні електропровідності отриманих композитів [63, 122, 140]; дослідженні експлуатаційних характеристик електрохімічних систем, сформованих на основі оксиду графену, нікель залізних шпінелей і композитів цих матеріалів з відновленим оксидом графену [63,122,140]; участі в аналізі та обробці отриманих результатів [63, 81, 122, 134, 140], написанні та оформленні публікацій [63, 81, 122, 134, 140].

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертації оприлюднено у виступах на конференціях XIV Жешувській конференції молодих фізиків (8 червня 2019 р., Жешув). 2019 рік.), XVII Міжнародній Фреїківській конференції фізики і технологій тонких плівок і наносистем (20-25 травня 2019 р., Івано-Франківськ), XII Міжнародній конференції “Електронні процеси в органічних і неорганічних матеріалах (ICEROM-12) (1-5 червня 2020 р Кам'янець-Подільський), Функціональні матеріали для інноваційної енергетики. (ФМІЕ-2020) (25-27 травня 2020 р. Київ), Міжнародній науково-практичній конференції “Нанотехнології та наноматеріали” (НАНО-2020) (26 – 29 серпня 2020 р. Львів), 2020 IEEE 10-та міжнародній конференції «Наноматеріали: застосування та властивості» (НАП-2020) (09 – 13 листопада 2020 р. Суми), Функціональні матеріали для інноваційної енергетики. ФМІЕ-2020 (25-27 травня 2021 р. Київ), XXV Міжнародній школі-семінарі Галини

Пучковської (21-24 вересня 2021 р. Київ), 12-та міжнародній конференції IEEE «Наноматеріали: застосування та властивості», (11 вересня 2022 р. Краків).

Публікації.

Матеріали дисертації викладені в 7 публікаціях, серед яких 7 публікацій у журналах, які індексуються наукометричними базами Web of Science або Scopus та 9 міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків і переліку використаних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 229, містить 126 рисунків, 8 таблиць, 193 бібліографічних посилань.

РОЗДІЛ І. КОНСТРУКЦІЯ І ПРИНЦИП РОБОТИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

Електрохімічні технології отримання та зберігання енергії продовжують залишатися пріоритетними, причому активний науковий пошук на сьогодні здійснюється в двох напрямках – акумуляторні системи, базовані на інтеркаляції іонів літію [1] та натрію [2] та суперконденсатори, в яких накопичення енергії відбувається як за рахунок формування подвійного електричного шару, так і за участі фарадеївських окисно-відновних процесів [3]. Питома енергія та питома потужність суперконденсаторів має проміжні значення між класичними електролітичними конденсаторами та акумуляторними системами, що важливо для пристроїв, які б мали поєднувати енергетичні та потужнісні характеристики, з одночасним збереженням циклювальних параметрів (рис.1.1) [4.].

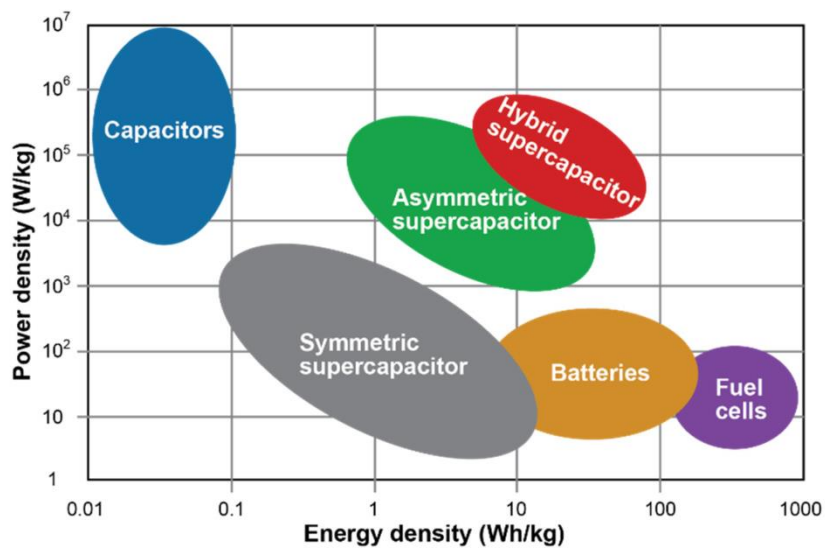


Рисунок 1.1 – Порівняння питомої ємності та потужності основних типів пристроїв накопичення енергії.

Класифікація суперконденсаторів

В загальному випадку суперконденсатори можна класифікувати за типом механізму накопичення заряду та застосовуваними електродними матеріалами. Загалом, можна виділити три основні різновиди: конденсатори подвійного

електричного шару (ПЕШ-конденсатори); псевдоконденсатори та гібридні суперконденсатори (рис.1.2).

Іоністори (ПЕШ конденсатори).

Конструктивно іоністор складається з двох електродів, сформованих з вуглецевого матеріалу розділених сепаратором, просоченим водним чи органічним електролітом. В іоністорі накопичення заряду передбачає формування подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі розділу електрод з електронним типом провідності - електроліт, тобто в основі роботи такого типу конденсатора лежить електросорбція йонів електроліту.

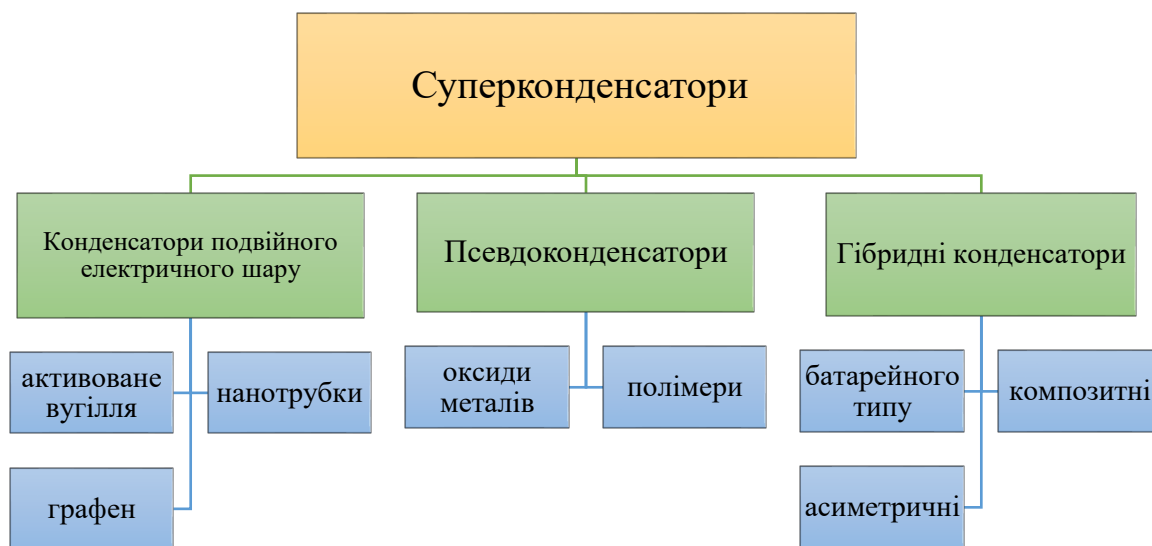


Рисунок 1.2 – Класифікація суперконденсаторів

При цьому формування ПЕШ як системи двох різнополярних шарів можливе за умови неможливості (термодинамічної складності) переносу заряду через міжфазну межу в застосовуваному інтервалі потенціалів. Подвійні електричні шари, які формуються при прикладанні різниці потенціалів до системи з двох вуглецевих електродів, розділених просоченим електролітом сепаратором утворюють систему з двох послідовно під'єднаних електролітичних конденсаторів з ємностями C_1 та C_2 (рис.1.3), причому необхідно врахувати фарадеївські опори пов'язані з обмеженою рухливістю йонів (опори стадії перенесення заряду R_{F1} та R_{F2}), а також послідовно під'єднаний внутрішній опір

системи R_s (включає міжчастинковий опір, опір на межі розділу струмознімачі - електродний матеріал та опір електроліту) [5]. При товщині ПЕШ в діапазоні 0,5-3 нм накопичена ємність визначається площею контакту електрод/електроліт, а питома енергія пристрою залежить як від цієї ємності, так і від величини робочої різниці потенціалів.

Відповідно до моделі ПЕШ Гуї-Чепмена-Штерна виділяється щільна та дифузійна компоненти шару йонів біля поверхні вуглецевого електроду, формування яких обумовлене балансом двох факторів: електростатичного притягання між йонами електроліту та індукованим зарядом приповерхневої області електроду з електронним типом провідності (за високої ймовірності проявів електросорбційних взаємодій) та дифузійними процесами в електроліті. У щільному шарі потенціал спадає з ростом відстані від границі розділу фаз від до ψ_0 на поверхні до ψ_1 за лінійним законом (аналог плоского конденсатора). Йони електроліту у кількості необхідній для повної компенсації заряду приповерхневого шару електроду утворюють дифузійний шар, в якому потенціал зменшується з ростом відстані від межі розділу фаз за експоненціальним законом від ψ_1 до $\psi=0$ – площина ковзання, потовщення якої визначає величини ξ -потенціалу поверхні розділу фаз розташована у дифузійній частині ПЕШ (рис.1.4).

Концентрація йонів $n_i(x)$ в точці x дифузійного шару ПЕШ описується

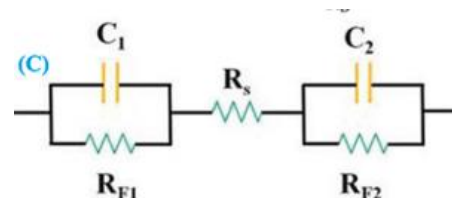


Рисунок 1.3-Еквівалентна електрична схема симетричного суперконденсатора [5]

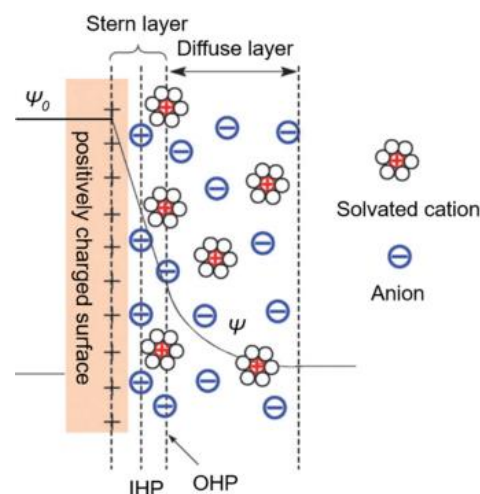


Рисунок 1.4– Схема будови подвійного електричного шару за Гуї-Чепменом-Штерном [6]

розподілом Больцмана $n_i(x) = n_{i\infty} \exp(-\frac{z_i e \psi(x)}{k_B T})$, де $n_i(x)$ – концентрація і-го йона в ПЕШ на відстані x від границі розділу фаз, F – стала Фарадея; $\psi(x)$ – електростатичний потенціал як функція координат, відраховуваної від поверхні електроду; $n_{i\infty}$ – об’ємна концентрація, e – заряд електрона, z_i – заряд і-го йона, k_B – постійна Больцмана. При цьому розподіл електричного потенціалу можна описати рівнянням Пуассона: $\nabla \times (\epsilon_0 \epsilon_r \nabla \psi) = -e \sum_i z_i n_i$, де ϵ_0 і ϵ_r – діелектрична проникність вакууму та електроліту.

В результаті модель Гуї-Чепмена-Штерна, може бути записана як [6]: $\nabla^2 \psi = 0$ у щільному шарі Штерна та $-\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i z_i n_{i\infty} \exp(-\frac{z_i e \psi}{k_B T})$ у дифузному шарі. З дотриманням граничних умов: $\psi|_{x=0} = \psi_s$; $\psi|_{x=\delta^-} = \psi|_{x=\delta^+}$; $\frac{d\psi}{dx}|_{x=\delta^-} = \frac{d\psi}{dx}|_{x=\delta^+}$; $\psi|_{x \rightarrow \infty} = 0$, де δ – товщина шару Штерна. Як результат, отримуємо $\psi = \psi_s - \Delta\psi_{St} \times x/\delta$ у шарі

Штерна та $\psi = -\frac{4k_B T}{e} \tanh^{-1}(\frac{e \Delta\psi_d}{k_B T}) \exp(\frac{x-\delta}{\lambda_D})$ у дифузному шарі, де $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2e^2 n_{i\infty}}}$ –

дебаївська довжина екранування, $\Delta\psi_{St}$ – спад напруги на шарі Штерна, $\Delta\psi_{St} = \psi_s - \psi_d$, $\Delta\psi_d = \psi_d - \psi_\infty$ різниця потенціалів у дифузному шарі, ψ_d і ψ_∞ , – потенціал на зовнішній границі шару Штерна та в об’ємному розчині електроліту відповідно.

Поверхневий заряд σ_s може бути виражений через $\Delta\psi_{St}$, та $\Delta\psi_d$ як

$$\sigma_s = -\epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{d\psi}{dx}\right)|_{x=0} = -\epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{d\psi_{St}}{\delta}\right) = \sqrt{8n_{i\infty} \epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \sinh\left(\frac{ze \Delta\psi_d}{2k_B T}\right), \quad \text{тому} \quad \text{загальну}$$

диференціальну ємність ПЕШ можна визначити як: $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{St}} + \frac{1}{C_d}$, де C_{St} і C_d –

диференціальні ємності шару Штерна і дифузного шару: $C_{St} = -\frac{d\sigma_s}{d\Delta\psi_{St}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\delta}$ та

$$C_d = -\frac{d\sigma_s}{d\Delta\psi_d} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\lambda_D} \cosh\left(\frac{ze \Delta\psi_d}{2k_B T}\right). \quad \text{В результаті поверхневу густину заряду можна}$$

записати як добуток $\Delta\psi_{St}$ і C_{St} , тобто: $\sigma_s = -\Delta\psi_{St} \times C_{St}$

Розрахунок питомої ємності ПЕШ конденсатора передбачає використання класичного рівняння $C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d}$, де C - ємність, ϵ -діелектрична проникність електроліту; ϵ_0 - діелектрична стала; A - питома площа поверхні, d -відстань між зарядами при поляризації на межі розділу електрод/ електроліт. Типові значення питомої ємності промислових іоністорів становлять 40-50 Ф/г [7], в той же час у випадку лабораторних зразків досягнуто значно вищі значення – до 350 Ф/г [8] при значеннях енергії до 8-10 Вт-год/г та потужності 45-50 Вт/г. Екстремально високих значень ємності досягається пошуком нових варіантів активації вуглецевого матеріалу, які дозволяють збільшувати величину питомої поверхні до значень $>1500-2000 \text{ м}^2/\text{г}$ при одночасному збереженні цілісності вуглецевого каркасу на макрорівні, що в свою чергу, дозволяє забезпечити високу провідність матеріалу та мінімізувати внутрішній опір електрода в порівнянні з матеріалом для якого вуглецеві частинки є диспергованими і реалізується перколяційна електронна провідність між окремими частинками чи їх агломератами. При цьому, на передній план виступає питання оптимізації йонного транспорту для мінімізації впливу кінетичних обмежень процесів заряду та розряду ПЕШ. Переваги іоністорів - екстремально високі питомі значення електричної ємності, забезпечення заряду та розряду без спеціальних пристроїв, екологічність (особливо за умови використання протонного електроліту).

Вимоги до матеріалів для іоністорів

Можна виділити наступні критерії, яким повинен відповідати матеріал для електродів ПЕШ-конденсатора: "ідеальна поляризованість" у діапазоні потенціалів стабільності електроліту; максимальна площа поверхні границі розділу електрод/електроліт; максимально висока електронна складова провідності для забезпечення великих значень питомої потужності; хімічна стійкість в конкретному електроліті. Цим вимогам задовольняють вуглецеві матеріали різного типу (активоване вугілля, вуглецеві нанотрубки, графенові матеріали, вуглеволокна, аерогелі) з питомою площею поверхні 1000-2000 $\text{м}^2/\text{г}$ (до 3000 $\text{м}^2/\text{г}$). Основні зусилля при створенні вуглецевих електродних матеріалів

зосереджені на вирішенні проблем оптимізації морфології, електричної провідності та стану поверхні за умови прийнятної вартості виробництва. Окремим завданням слід виділити розробку технологій отримання вуглецевих матеріалів із заданим розподілом пор за розмірами, що забезпечують створення електродів з високою електроємністю та низьким опором, оптимізованих для застосування в конкретному електроліті [9].

Електроліти для іоністорів

Внутрішній еквівалентний послідовний опір, як критично важливий параметр іоністорів, визначається крім властивостей вуглецевого матеріалу параметрами (рухливістю) іонів електроліту. Водночас, тип електроліту (протонний, апротонний, йонні рідини) визначатиме ширину потенціального вікна в якому працює суперконденсатор, а значить і величину питомої енергії, яка пропорційна квадрату величини робочої напруги.

В якості протонних (водних) електролітів найчастіше використовуються розчини солей (Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), кислот (1 М розчинів сірчаної кислоти [10]) або лугів (6М розчинів KOH [11]). Перевагами водних електролітів є висока провідність (наприклад, 0,8 Cm/cm для 1 М H_2SO_4 [12], 0,6 Cm/cm для 6М KOH при 25°C [13]). Для порівняння, для типового апротонного електроліту розчин тетраетиламоній тетрафторборату (TEABF_4) у пропіленкарбонаті має провідність 0,02 Cm/cm , а для йонних рідин вона не перевищує 0,01 Cm/cm . Критеріями вибору водних електролітів крім рухливості іонів є розміри гідратованих катіонів та аніонів з точки зору адаптації до мікро- та мезопористої структури електродного матеріалу. Водночас, застосування водних електролітів обмежено шириною електрохімічного діапазону стабільності води (ширина потенціального вікна становить 1,23 В). Розширення діапазону робочих напруг у випадку використання апротонних електролітів веде до підвищення питомої енергії та потужності, зокрема. Крімк ислотних та лужних електролітів, використовуються нейтральні електроліти, що володіють ширшим вікном напруги порядку 2,0-2,3 В та меншою корозійною здатністю [14]. Типовими солями для нейтральних протонних електролітів є солі літію (LiCl , Li_2SO_4 та LiClO_4), натрію(NaCl , Na_2SO_4 та NaNO_3),

калію (KCl , K_2SO_4 та KNO_3), кальцію ($Ca(NO_3)_2$) та магнію ($MgSO_4$). Серед них можна виділити водні розчини Na_2SO_4 , перспективні при їх використанні з псевдоємними електродами.

1.1 Псевдоємність та псевдоконденсатори

Псевдоконденсатор – різновид електрохімічного конденсатора, у якому накопичення електричного заряду відбувається внаслідок швидких поверхневих окисно-відновних процесів, що відбуваються на межі розділу електрод-електроліт (рис.1.5) [15]. Типовим варіантом електродного матеріалу виступають оксиди перехідних металів [16].

Псевдоємність можна описати, використовуючи формалізми електросорбції та швидких окислювально-відновлювальних реакцій електроактивних компонентелектродного матеріалу (як правило – іонів металів, що можуть набувати різних значень ступеня окислення).

При цьому активні матеріали володіють значеннями питомої поверхні в діапазоні $50-500 \text{ м}^2/\text{г}$ [17], оскільки протікання реакцій окиснення-відновлення забезпечує накопичення відносно більшого питомого заряду на одиницю площі поверхні. Серед матеріалів для псевдо ємнісних електродів можна виділити як провідні полімери – поліпіролл, поліанілін ($C_{\text{пит}} = 10000 \text{ Ф/г}$ [18]) та оксиди металів, зокрема RuO_2 ($C_{\text{пит}} = 720-1340 \text{ Ф/г}$ [19]). Передумовою роботи псевдоконденсаторів є оборотний характер перебігу редокс-процесів на поверхні електрода.

Водночас, для псевдоконденсаторів не виключений вклад формування ПЕШ в загальну ємність та еквівалентна електрична схема (ЕЕС) псевдоконденсатора, поряд з псевдоємністю, яка залежить від потенціалу (C_{ϕ}), опором електроліту (R_F), та фарадеївським опором, як характеристики стадії перенесення заряду який під час окисно-відновного процесу (R_D) передбачає присутність ПЕШ-компоненти C_{dl} (рис.1.6). Основними недоліками псевдоконденсаторів порівняно з ПЕШ-конденсаторами, які не дозволяють їх використання в якості самостійних пристроїв накопичення енергії є відносно низька густина енергії, швидка

деградація властивостей та ріст внутрішнього при циклюванні зі спадом оборотної ємності при близькому до лінійного характеру вольт-ємнісної характеристики. Розв'язок цих проблем лежить в площині створення гібридних систем.

1.2 Гібридні суперконденсатори

Гібридні (асиметричні) суперконденсатори передбачають сумісну роботу ПЕШ та псевдоємнісного електродів (рис.1.7), що дозволяє підвищити значення питомої енергії порівняно з ПЕШ конденсаторами при частковому збереженні їх переваг, зокрема високих струмів заряду та розряду.

Матеріали для гібридних суперконденсаторів мають відповідати таким вимогам:

1. Еквівалентність ємності активних електродних матеріалів – при рівності мас редокс-електрод типово володіє відносно вищою питомою ємністю, в порівнянні з ПЕШ-електродом;

2. Максимізація значень робочої напруги. Робоча наруга асиметричного конденсатора у 2-3 рази перевищує значення напруги для ПЕШ- чи псевдоконденсатора. Водночас, циклювальна придатність фарадеївських електродів на порядки нижча, порівняно з ПЕШ-електродами.

Неполяризований електрод характеризується значно більшою ємністю порівняно

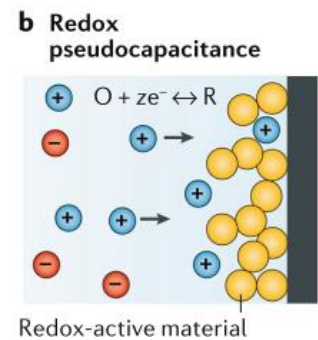


Рисунок 1.5–Механізми накопичення заряду для псевдоконденсаторів [15]

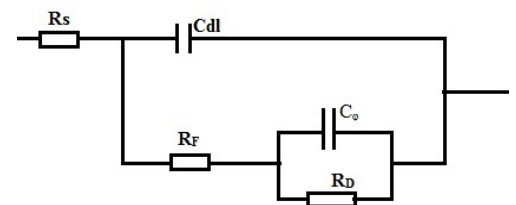


Рисунок 1.6 –Еквівалентна електрична схема

псевдосуперконденсатора [20]

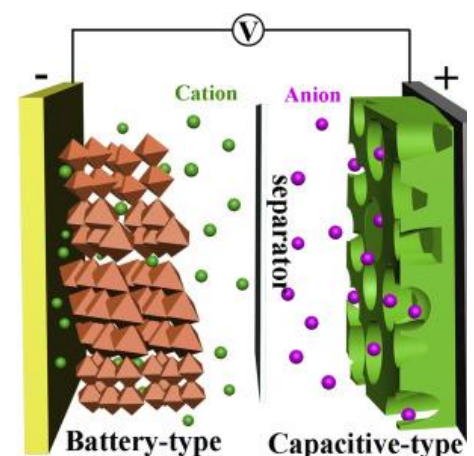


Рисунок 1.7 – Принципова схема роботи гібридного суперконденсатора [23]

з поляризованим. Правильна оцінка співвідношення ємностей дозволяє знизити нижню межу розряду неполяризованого фарадеївського електрода [21].

Одним із недоліків гібридного суперконденсатора є низька швидкодія – симетричний ПЕШ-конденсатор з вуглецевими електродами досягає максимальної потужності через 20-40 мкс після початку розряду [22], тоді як гібридні системи досягають максимальної потужності за час близько кількох мілісекунд. Повільне протікання електрохімічних реакцій призводить до інертності гібридних систем на неполяризованих електродах [24]. Протонобмін для випадку водних електролітів володіє максимальною швидкістю йонного транспорту, проте вона значно нижча за швидкість формування ПЕШ на границі розділу фаз тверде тіло/електроліт.

1.3 Оксиди металів, як основа електродного матеріалу для гібридних суперконденсаторів

Перспективними матеріалами для створення редокс-електродів суперконденсаторів розглядаються оксиди перехідних металів, які з точки зору електронної структури представляють собою широкозонні напівпровідники із заповненою валентною зоною та частково заповненою зоною провідності. Використання псевдоємнісних механізмів накопичення заряду передбачає наявність в їх структурі йонів зі змінним ступенем окиснення [25], причому збільшення густини енергії спричиняє зниження внутрішнього опору електродного матеріалу. Максимальна увага спрямована зараз на фарадеївські електродні матеріали на основі оксидних сполук марганцю, нікелю та кобальту. Окремо виділяються оксиди цих перехідних металів зі структурою шпінелі, перевагами яких окрім високих теоретичних значень питомої ємності є низька технологічна вартість, екологічна безпека та хімічна стійкість у використовуваних електролітах. Водночас, застосування таких оксидів в якості матеріалів для оборотних процесів заряду / розряду обмежується відносно низькою швидкістю поверхневих редокс-перетворень, як результат низької електронної провідності та обмеженнями процесів масопереносу через щільну упаковку структури шпінелі.

Використання ультрадисперсних матеріалів в складі композиту з вуглецевими наноструктурами, зокрема відновленим оксидом графену, відкриває шляхи підвищення швидкостей зарядового транспорту і важливим кроком в напрямку практичного впровадження гібридних конденсаторів.

1.4 Структурні, магніті та електропровідні властивості шпінелей

Кристалічна структура шпінелі – щільно упакована кубічна гранецентрована ґратка сформована 32-ма кисневими аніонами O^{2-} (позначається як 32c -вузли), які утворюють 64 тетраедричних (d-позиції) і 32 октаедричних (a-позиції) порожнин, де розміщуються катіони металів (рис.1.7). При цьому заповнення 8 тетраедричних (8a) і 16 октаедричних (16d) порожнин відбувається в залежності від термодинамічних передумов, основною з яких є йонний радіус певного катіона з ближнім оточенням конкретної геометрії та певному спіновому стані.

Структуру шпінелі в загальному вигляді можна представити формулою $MeFe_2O_4$ (Me –катіон зі ступенем окиснення +2 (Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} або комбінація катіонів зі ступенем окиснення +1 та +3 , наприклад Li^+ та Fe^{3+}). Елементарну комірку шпінелі можна розділити на 8 октантів з ребрами, рівними половині параметра кубічної комірки.

На рис.1.8 показано розміщення катіонів у двох октантах елементарної комірки шпінелі; при цьому 8a-позиції – знаходяться у чотирьох із восьми вершин куба і в одному октанті у центрі куба; у сусідньому октанті центр куба не зайнятий. 16 d-позиції знаходяться тільки в октанті, де у центрі нема 8a-позиції. Реальні значення сталих

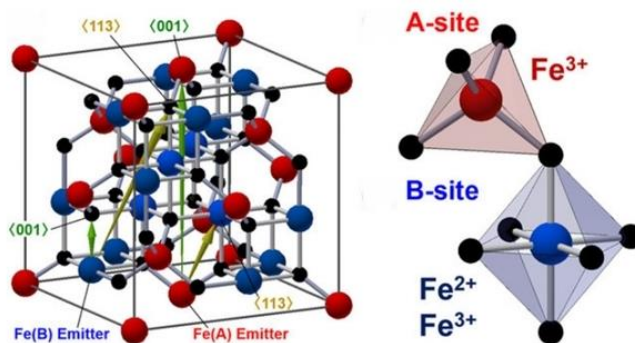


Рисунок 1.8–Елементарна комірка шпінелі на прикладі структури магнетиту Fe_3O_4 .

ґратки шпінелей є більшими порівняно з величинами, розрахованими на основі геометрії щільного упакування йонів, що пояснюється наявністю кулонівських сил відштовхування за умови домінування йонної складової хімічного зв'язку.

Невідповідність розмірів d-позицій та катіонів, що локалізуються в них призводить до просторового спотворення аніонних тетраедрів, ступінь якого характеризується кисневим параметром u . Величина u визначається відстанню між аніонами та гранню октанту, в центрі якої повинен знаходитись тетракоординований катіон за умови відсутності деформацій ґратки. Без спотворень симетрії $u=3/8$, для випадку реальних кристалів ферит-шпінелей $u > 3/8$. В цьому випадку розмір (радіус) тетра- (r_A) та окта- (r_B) позицій розраховуються як $r_A = \sqrt{3}a(u - 1/4) - r_{o_2^-}$ та $r_B = a(5/8 - u) - r_{o_2^-}$, де $r_{o_2^-} = 0.140$ нм. Для характеристики відхилення реальної структури від ідеальної використовується параметр $\delta = u - 3/8$, яка має зміст відстані, на яку можуть зміститися аніони без

порушення щільної упаковки: $\delta = 2r_{o_2^-} \left(1 - \sqrt{\frac{2}{3}} \right)$, де $r_{o_2^-} = 0,14$ нм. Характер просторової

локалізації йонів Me^{2+} за кристалографічними позиціями визначає тип структурного впорядкування ґратки шпінелі [26]: нормальна шпінель (катіони Me^{2+} розміщуються тільки в А-позиціях, $(Me^{2+})[Fe^{3+}]O_4^{2-}$); обернена шпінель (катіони Me^{2+} розміщуються тільки у В-позиціях, катіони Fe^{3+} розподілені між А- та В-позиціями, структурна формула $(Fe^{3+})[Me^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$; змішана шпінель (Me^{2+} і Fe^{3+} локалізовані одночасно в А- та В-позиціях, структурна формула, $(Me_{1-\gamma}Fe_{\gamma}^{3+})[Me_{\gamma}^{2+}Fe_{2-\gamma}^{3+}]O_4^{2-}$ де $0 \leq \gamma \leq 1$. Параметр γ , що дорівнює відносному вмісту тетракоординованих катіонів Fe^{3+} , є мірою (ступенем) оберненості шпінелі, $\gamma=0$ для випадку нормальної шпінелі та $\gamma=1$ для оберненої. Ступінь оберненості залежить від складу матеріалу, методу синтезу чи термообробки, термодинамічними умовами переваги катіонів до тетра- чи октаедричного типу ближнього оточення.

Розмір А-позицій є відносно меншим порівняно з В-порожнінами, що впливає на ймовірність входження в структуру (наприклад Co^{2+} (йонні радіуси 0,058 та 0,075 нм в тетра- та окта-координації, відповідно) та Ni^{2+} (йонні радіуси 0,055 та 0,069 нм в тетра- та окта-координації, відповідно), як правило, займають окта-позиції). Відносно менші катіони переважно займають тетракоординовані позиції, проте йони в більшості випадків (наприклад для Fe^{3+} йонні радіуси 0,049 та 0,065 нм в тетра- та окта-координації, відповідно) заповнення відбувається на конкурентній основі. Іони з заповненою d-оболонкою, що мають тенденцію утворювати sp^3 гібридні орбіталі займають переважно тетраедричні (А) порожнини в ґратці шпінелі (наприклад, Zn^{2+} , Ge^{4+})[27], тоді як іони, що утворюють d^3sp^3 гібридні орбіталі і займають октаедрично координовані порожнини в ґратці шпінелі (наприклад, Cr^{3+} та Ni^{2+}). Окремий вплив має необхідність мінімізації енергії кристалічної ґратки, яка визначається електростатичною енергією взаємодії аніонів і катіонів в кристалі (енергія Маделунга). Ця вимога передбачає збільшення ймовірності розподілу катіонів, при якому катіони з меншим зарядом розташовуються в тетраедричних положеннях, а катіони з більшим позитивним зарядом в октаедричних. Переважаючий розподіл катіонів повинен відповідати умові росту кисневого параметра $u > 0,375$. Для шпінелей, які містять дво- і тривалентні катіони, обернена структура має мінімальну енергію ґратки при $u < 0,379$, а нормальна структура при $u > 0,379$. Катіонний розподіл у феритах залежить від температури та умов отримання, атмосфери і умов нагріву та охолодження. В ферит-шпінелях зі змішаною структурою ця залежність описується як $\frac{\gamma(1+\gamma)}{\gamma^2} = e^{-\frac{E}{kT}}$, де k – стала Больцмана; T – абсолютна температура; E – енергія, яка затрачається на перерозподіл катіонів між октаедричними і тетраедричними порожнінами. Найбільші значення γ типові для феритів, отриманих високотемпературними методами за умови швидкого зменшення температури. При зменшенні швидкості

оохолодження, дифузійні процеси дозволяють встановитися більш зрівноваженому енергетичному стану.

Інформація про розподіл катіонів за А- та В-позиціями структури шпінелі отримується на основі аналізу результатів месбауерівської спектроскопії, дифракції Х-променів чи нейтронів, а також за результати вимірювання намагніченості насичення.

Розглянуті вище фактори не дозволяють зробити достовірний прогноз перерозподілу катіонів в ґратці шпінелі, який можна встановити лише експериментальним шляхом, особливо для систем, отриманих в нерівноважних умовах значний теоретичний та практичний інтерес викликають нестехіометричні шпінелі з оберненою структурою, зокрема NiFe_2O_4 . Іони оксигену створюють порівняно слабе кристалічне поле, і тому $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ і $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$ залишаються у високоспіновому стані. Для іона $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$ енергія стабілізації кристалічним полем рівна нулю як при тетраедричному, так і при октаедричному оточенні. Іони $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ мають енергію стабілізації октаедричного оточення, рівну $8,44 \text{ Dq}$ або $\approx 96 \text{ кДж/моль}$ [28]. Прикладами берненої шпінелі для якої можливими стають спостереження проявів ефекту Яна-Телера є магнетит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ та маґеміт (структурна формула маґеміту з вакансіями). Іони $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$ не мають енергії стабілізації кристалічним полем ні в тетраедричному, ні в октаедричному слабких полях, а $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$ октаедрично стабілізовані в слабкому полі, причому енергія стабілізації октаедричного оточення є достатнім для формування оберненої структури. Вивчення нестехіометричних фаз зі структурою шпінелі та вплив умов синтезу на їх структурні та магнітні властивості стало одним з завдань дисертаційної роботи. При цьому значна увага приділяється експериментальному вивченню взаємозв'язків кристалохімічних параметрів твердих розчинів феритів-шпінелей та їх електричних і магнітних властивостей.

1.5 Магнітне впорядкування

Ферити-шпінелі характеризуються антиферромагнітними властивостями за умови реалізації непрямой обмінної взаємодії між катіонами через кисневі аніони.

При цьому характеристики обмінної взаємодії (величина і знак) визначаються кутом зв'язків Me(A)-O-Me(A), Me(B)-O-Me(B) та Me(A)-O-Me(B) та відстанями O-Me(A) і O-Me(B) (рис.1.9).

Інтенсивність взаємодії між катіонами в октаедричних та тетраедричних позиціях є максимальною.

В рамках моделі, де нехтується спін-орбітальною взаємодією для антипаралельної орієнтації спінів йонів в А та В позиція при температурі 0 К магнітний момент елементарної комірки $(Me_{1-\gamma}Fe_{\gamma}^{3+})[Me_{\gamma}^{2+}Fe_{2-\gamma}^{3+}]O_4^{2-}$ може бути

представлений як :

$$M = M_B - M_A = \gamma\mu_{Me} + (2-\gamma)\mu_{Fe} - (1-\gamma)\mu_{Me} - \gamma\mu_{Fe}$$

, де μ_{Me} μ_{Fe} – магнітні моменти йонів Me^{2+} та Fe^{3+} ,

відповідно. Ріст температури викликає зменшення магнітних моментів підгруп. Ферит нікелю характеризується структурою оберненої шпінелі, що визначатиме його магнітні властивості.

$NiFe_2O_4$ характеризується низькою

коерцитивністю (рис.1.10), малими значеннями

магнітного моменту та низькою магнітною

анізотропією, причому ріст вмісту нікелю для

системи $Ni_xFe_{3-x}O_4$ веде до лінійного зменшення

намагніченості насичення. $CoFe_2O_4$ володіє

високими значеннями коерцитивності та

намагніченості. Зменшення частинок феритів зі

структурою шпінелі та їх перехід в

нанорозмірний стан веде до зміни їх оптичних,

електричних, магнітних, хімічних та механічних

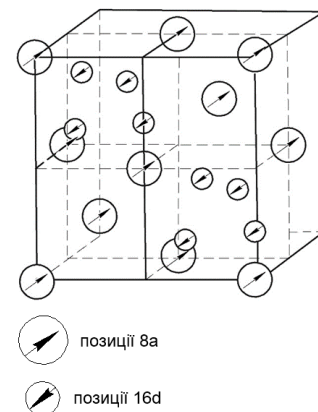


Рисунок 1.9–Магнітна структура

антиферомагнітної і

феромагнітної шпінелі

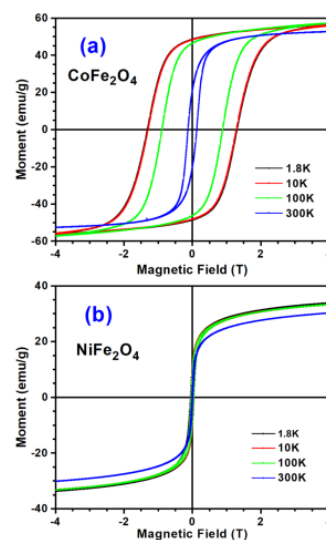


Рисунок 1.10– Криві намагнічування для наночастинок

кобальтового та нікелевого феритів [29]

властивостей. Для магнітних

наночастинок такі властивості, як магнітокристалічна анізотропія, магнітний момент в перерахунку на атом, значення обмінних інтегралів, а також температури Кюрі T_C чи Нееля T_N та значення питомої намагніченості насичення є розмірно-чутливими величинами [30]. Зокрема, температура переходу в суперпарамагнітний стан для наночастинок фериту нікелю спадає в діапазоні 220-160 K при зменшенні розмірів частинок з 30 до 7 нм (рис.1.11) [31].

1.7 Механізм електропровідності оксидів зі структурою шпінелі

3d-хвильові функції в оксидах перехідних металів зі структурою шпінелі не перекриваються, оскільки між катіонами знаходяться іони кисню, тому електрони локалізуються на катіонах кристалічної ґратки. Перколяційний транспорт носіїв заряду відбувається в умовах сильної взаємодії електронів з фононами кристалічної ґратки. Частота перескоків 3d-електронів поляронів між локалізованими положеннями (катіони у вузлах кристалічної ґратки) різко залежить від коливального фононного спектру ґратки. Зокрема, для кубічних оксидів зі структурою шпінелі Fe_3O_4 та Co_3O_4 електропровідність при 20 °C становить $2 \cdot 10^2$ та $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, відповідно, що пов'язано з особливостями з розподілу катіонів по окта- та тетраедричних позиціях. Структура Fe_3O_4 відповідає повністю оберненій шпінелі з розподілом катіонів $Fe^{3+} [Fe^{2+}Fe^{3+}]^2O_4$ з можливістю ефективною перколяції електронів між катіонами Fe^{2+} та Fe^{3+} в октаедричних позиціях ґратки. Катіони займають енергетично і кристалографічно еквівалентні позиції, тому електронний обмін відбувається при відносно малих значеннях енергії активації (близько 0,05 eV [32]). Co_3O_4 володіє структурою нормальної шпінелі з катіонним розподілом $Co^{2+}[Co^{3+}Co^{3+}]^2O_4$. За цих умов процеси перколяції електронів характеризуються

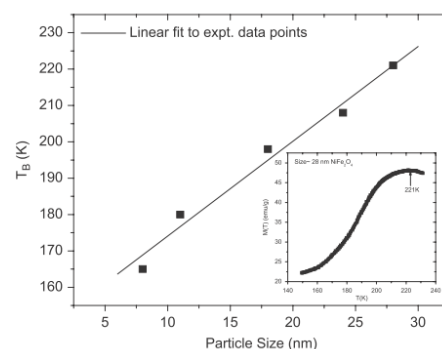


Рисунок 1.11– Залежність температури суперпарамагнітного блокування (T_B) від розміру частинок для ультрадисперсного $NiFe_2O_4$. На вставці рисунка показано температурну залежність намагніченості з нульовим полем охолодження (ZFC). [31]

відносно вищими значеннями енергії активації (0,25 eV [33]). У випадку оксидів зі структурою шпінелі в ультрадисперсному стані основними факторами, що визначатимуть їх провідність стають розмір частинок, стан поверхні, концентрація дефектів різних типів.

Оксид графену та відновлений оксид графену: будова, структурні властивості, електрохімія

Оксид графену – сполука сформована атомами карбону з переважаючими sp^2 -гібридизованими зв'язками, з присутністю sp^3 -гібридизованих зв'язків за умови наявності на поверхні розділу фаз гідроксильних (-OH), карбоксильних (-C=O), епоксидних (=O), карбонільних (-COOH) функціональних груп (рис.1.12). Области в яких карбонільні та гідроксильні функціональні групи ковалентно зв'язані з атомами вуглецю та знаходяться в sp^3 -гібридизованому стані можна розглядати як окислені.

Існує ряд моделей структури оксиду графену [35], зокрема згідно із моделлю Хоффмана на базальній площині графену розташовані епоксидні

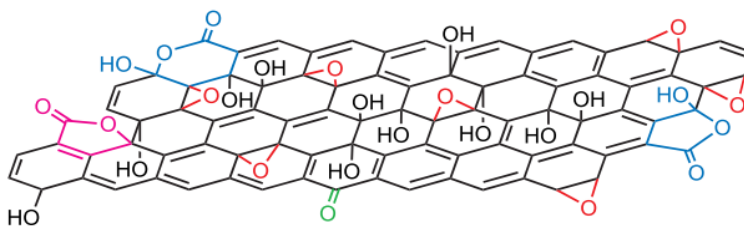


Рисунок 1.12– Модель структури оксиду графену [34]

групи (рис.1.12). Відповідно до моделі Реса на базальній площині з домінуванням не sp^2 -а sp^3 гібридизованих атомів карбону присутні гідроксильні групи $(C_2O)_x$ $(COH)_{(1-x)}$. Модель Шольца і Боєма передбачає повну заміну епоксидних та ефірних груп на гідроксильні групи. Модель Наккадзіма-Мацуо передбачає присутність двох вуглецевих шарів, об'єднаних між собою через перпендикулярні sp^3 -гібридизовані зв'язки C-C, концентрація функціональних (карбоксильних, гідроксильних) груп залежить від умов сорбції води. Модель Лерфа-Клиновські [36] розроблена на основі отриманих даних ядерно-магнітного резонансу передбачає наявність на поверхні всіх типів функціональних груп. Відповідно до моделі Декані [37] на базальній площині, сформованій з циклогексанових кілець,

присутні епоксидні, фенольні та гідроксильні функціональні групи, а карбонільні та карбоксильні групи розташовані на кінцях шару оксиду графену (рис.1.13).

Відстань між окремими графеновими шарами в оксиді графену залежить від кількості інтеркальованих молекул води і знаходиться в діапазоні 0,6-1,2 нм. Присутність молекул води у міжмолекулярних шарах суттєво впливає на механічні, структурні та електронні властивості матеріалу[38].

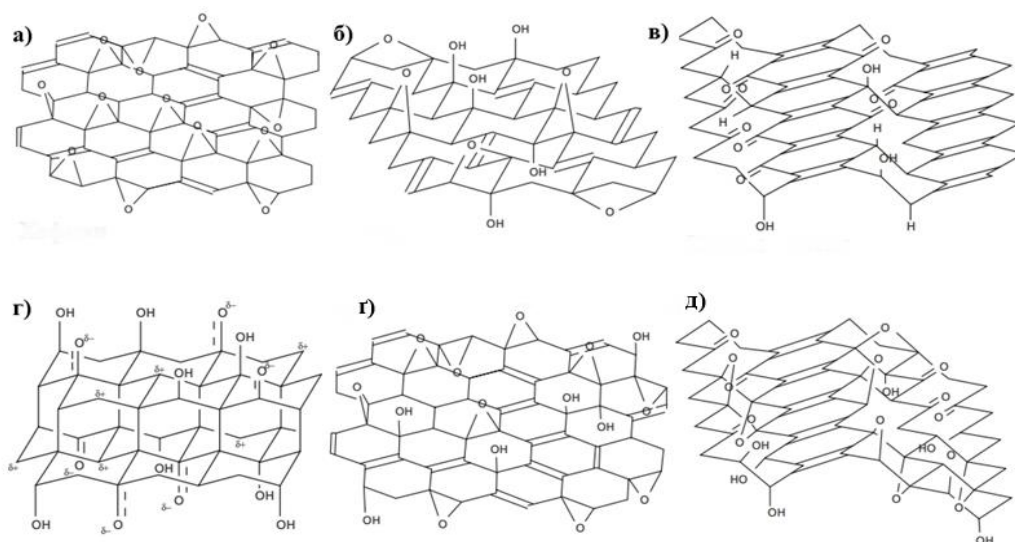


Рисунок 1.13 – Моделі структури оксиду графену: Хофмана(а); Ресса(б); Шольца-Боема (в); Наккадзіма-Мацуо (г); Лерфа-Клиновська (г); Декані (д)

Кількість sp^2 -гібридизованих атомів карбону на поверхні пакетів графенових площин визначає ступінь окиснення матеріалу, яка може бути визначена методом рентгенофотоелектронної спектроскопії за зсувом піку $C1s$ [39]. В залежності від ступеня окиснення оксид графену проявляє як гідрофільні, так і гідрофобні властивості, а також може вести себе як поверхнево-активна речовина. [40].

Завдяки гідрофільним властивостям оксиду графену, простим і технологічним варіантом є використання водних дисперсій GO, в якості дисперсійного середовища використовують етиленгліколь ($C_2H_6O_2$), N-метилпіролідін (C_5H_9NO), N,N-диметилформахід (C_3H_7NO), тетрагідрофуран (C_4H_8O).

При синтезі оксиду графену фрагменти з sp^2 -зв'язками руйнуються, рухливість електронів зменшується і оксид графену стає діелектриком з забороненою зоною, ширина якої змінюється від 0,02 до 2,0-2,5 еВ в залежності від ступеня відновлення[41,42].

Електропровідність оксиду графену визначається наявністю і контактом ділянок з sp^3 -гібридизованими атомами карбону, зменшуючись до 10^{-10} См⁻¹ [43].

Отримання оксиду графену

Оксид графену отримується окисненням графіту з використанням в якості окисника H_2SO_4 , HNO_3 , $KMnO_4$, $KClO_3$, $NaClO_2$ та подальшою ультразвуковою обробкою з диспергуванням колоїду в полярному розчиннику (рис.1.14).

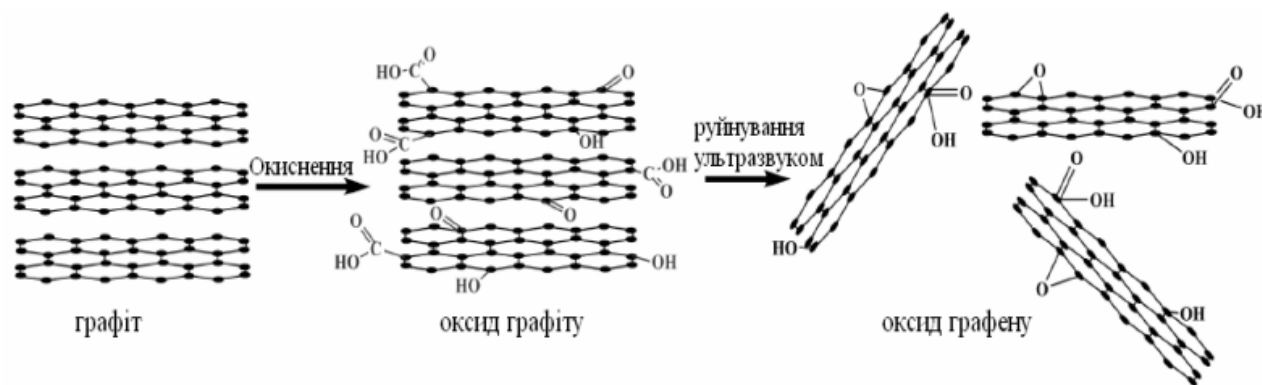


Рисунок 1.14 — Етапи отримання оксиду графену.

На сьогодні існує ряд методів синтезу оксиду графену: Хаммерса [44], Броді [45], Штауденмайера [46], Тоура [47].

Класичний метод Хаммерса [48] передбачає взаємодію графіту з сірчаною кислотою і нітратом натрію та перманганатом калію. Метод Тоура [47] є вдосконаленням методу Хаммерса – нітрид натрію замінений на ортофосфорну кислоту, збільшено кількість перманганату калію для зменшення ймовірності утворення оксидів азоту. Перевагою методу Тоура є можливість регулювання температури синтезу (рис. 1.15).

Відновлений оксид графену

Відновлення оксиду графену передбачає часткове чи повне видалення кисневмісних функціональних груп. В залежності від способу відновлення змінюється функціональний склад матеріалу, що дозволяє контролювати його характеристики. Відновлення дозволяє отримання матеріалу близького за властивостями до графену.

Хімічне відновлення

Найбільш широко вживаним є відновлення оксиду графену хімічним способом [49] з використанням гідразину, боргідриду

натрію, гідриду натрію, органічних відновників. Структурні дефекти та функціональні груп, які є побічними результатами реакції відновлення впливають на структуру rGO [50]. Найпоширенішим відновником GO є гідразин та його похідні [51]. Гідразин слабо реагує з водою, що робить його ефективним відновником водних розчинів оксиду графіту. Гідразин не усуває гідроксильні групи, проте його застосування дозволяє отримати rGO з провідністю близько 2400 См/м при провідності графіту 2500 См/м) [49]. Основною перевагою хімічного способу відновлення є можливість контролю ступінь відновлення та провідність отриманих матеріалів [50].

Термічне відновлення

При термічній обробці оксиду графену відбувається його відновлення (рис. 1.16), отриманий матеріал характеризується високими значеннями питомої площі поверхні (600-900 м²/г), водночас його дефектність типово вища [52].

Провідність термічного відновленого оксиду графену складає 1000-2300 См/м; ці значення близькі до значень провідності графену, що передбачає відновлення електронної структури.



Рисунок 1.15– Методи синтезу оксиду графену[47]

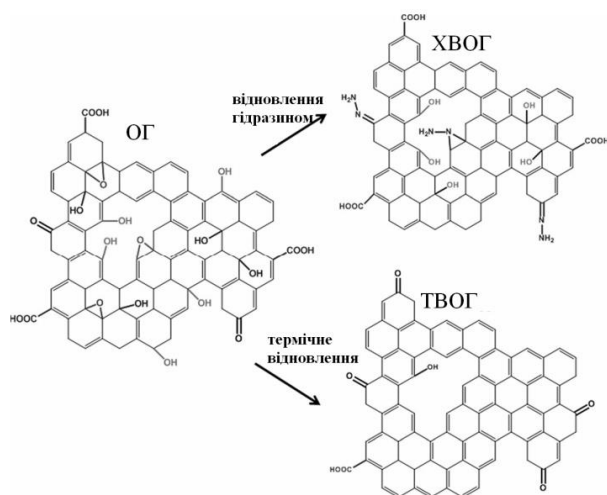


Рисунок 1.16– Схематичне зображення структуриGO, та її зміни після хімічного і термічного відновлення [52]

Композити на основі феритів зі структурою шпінелі та відновленого оксиду графену

Основною проблемою матеріалів при проектуванні електродних систем ПЕШ- та псевдоємнісних електродів залишається знаходження оптимального співвідношення між морфологічними та електропровідними властивостями матеріалів. Використання композитів на основі дисперсних оксидів перехідних металів та провідної вуглецевої компоненти є одним з перспективних шляхів розв'язку цієї проблеми при збереженні циклювальних характеристик редокс-електрода. На передній план виступає необхідність вивчення фундаментальних закономірностей процесів формування композитних систем з використанням методів осадження, гідротермального та золь-гель синтезу, а також методу золь-гель- автогоріння за умови встановлення основних закономірностей впливу умов синтезу на сукупність структурних, морфологічних та електрохімічних одержуваних матеріалів. Композити складу "оксид зі структурою шпінелі / відновлений оксиду графену" демонструють ефективність при роботі в якості як катодів так, зокрема, авторами [53] створено гібридну систему $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{rGO} \parallel \text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, яка продемонструвала питому ємність до 2064 Ф/г при густині струму 2 А/г, в той час як нанокompозит $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ володіє питомою ємністю

261 при 2 А/г (питома енергія та потужності– 77 Вт·год/кг та 953 Вт/кг, відповідно), кулонівська ефективність 96% після 5000 циклів, проте фактори, що визначили екстремально високі значення ємності, потребують детальнішого аналізу. Для випадку матеріалу CoFe_2O_4 без графенової компоненти авторами [54] досягнуто питомої ємності 768 Ф/г при 0.5 А/г при $\eta=80\%$ після 10000 циклів. Аналізуючи літературні дані, можна стверджувати, що основною перевагою композитних електродів на основі шпінелей та вуглецевих наноструктур є можливість формування мезопористого матеріалу з відкритою морфологією та високими значеннями питомої площі поверхні (зокрема близько 360 м²/г для композиту $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ [55]. Важливим фактором є забезпечення електропровідності електродного матеріалу на основі ультрадисперсної шпінелі, зокрема авторами здійснено аналіз [56] нікелевого фериту NiFe_2O_4 з частинками розмірами близько 23 нм. На основі стрибкового механізму провідності малих поляронів проаналізовано зв'язок між високою питомою ємністю (до 560 Ф/г в 3 М водному КОН) та параметрами зарядового транспорту в системі. Авторами [57] проаналізовано ємнісні характеристики композиту $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ як електрода гібридного суперконденсатора досягнуто ємності 215 Ф/г при густині струму 0.5 А/г та збереженні ємнісних характеристик після 10000 циклів заряд-розряду. Підвищення ємнісних параметрів композитного електроду на основі $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ дозволяє внесення в склад композиту провідних поліметрів, зокрема поліполістирен сульфонату (до 660 Вт·год/ кг при густині струму 0.5 А/г та $\eta=94\%$, здійснене авторами [58], причому ними спостерігалися чіткі прояви синергетичного впливу окремих компонент композиту на загальну електрохімічну ефективність матеріалу. Відповідно до розділення вкладів ємнісного та фарадеївського механізмів накопичення заряду для випадку суперконденсатора з електродами на основі $\text{CoFe}_2\text{O}_4/ \text{rGO}$ здійсненого авторами [59], вклад псевдоємнісної компоненти навіть при низьких швидкостях сканування не перевищує 10 % від загальної ємності, яка складає до 190 Ф/г при розмірі частинок оксидної фази близько 10 нм. Очевидно, що параметри можуть бути

покращені за умови підвищення вкладу псевдоємнісних процесів в накопичення заряду. Відповідно до результатів [60] використання електродного матеріалу на основі $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ в 3М КОН електроліті дозволило досягнути ємності 1245 Ф/г при густині струму 0,1 А/, причому збереження питомої ємності при збільшенні густини струму до 12 А/г складає 84% після 5500 циклів заряду-розряду, що передбачає високу ефективність електронного та йонного транспорту в системі електрод / електроліт. Використання відновленого оксиду графену як компоненти катоду на основі отриманої гідротермальним методом шпінелі CoFe_2O_4 дозволило отримати ємність до 579 Ф/г при $j=1$ А/г, причому авторами було простежено залежність ємнісних характеристик від вмісту графенової компоненти з встановленням максимуму ефективності при вмісті rGO 40 мас. % за умови використання композиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ як аноду [61] (рис. 1.17).

Основна ідея формування композитних електродів полягає в підвищенні ефективності зарядового транспорту в системі. Зокрема, авторами [62] формування системи "наночастинки NiFe_2O_4 іміобілізовані на поверхні квазідвовимірного rGO" дозволило при вмісті NiFe_2O_4 30 мас. % досягнути питомої ємності 211 Ф/г при густині струму 0,5 А/г, в той час як використання "чистого" NiFe_2O_4 демонструє тільки 50 Ф/г при одночасному підвищенні циклювальної здатності – 5000 без втрати кулонівської ефективності. Авторами відзначається, що підвищення ефективності досягається зниженням агрегатованості матеріалу з одночасним підвищенням електропровідності дифузійної проникності для електроліту.

Важливим фактором, який поряд з провідністю визначатиме ефективність електродного матеріалу на основі композиту шпінель/rGO є морфологічні властивості матеріалу [63] Компонента відновленого оксиду графену не тільки відіграє роль струмопровідної добавки, слугуючи певною заміною "класичній" ацетиленовій сажі, проте вносить вклад в ПЕШ ємність, водночас проявляючи псевдоємнісні властивості.

Як результат, тримірні графенові матеріали з ієрархічною структурою, можуть стати основними високоефективними електродами суперконденсаторів з

великою іон-доступною площею поверхні, зокрема авторами [64] досягнуто питомої ємності до 300 Ф/г в органічному електроліті (EMIMBF₄/AN) при питомій енергії близько 35 Вт·год/кг, що співмірно з характеристиками свинцево-кислотних батарей.

Додатковим варіантом впливу на властивості графенових матеріалів є їх активація, яка передбачає термічну, механічну, кислотну чи лужну постобробку. Зокрема авторами [65] для графену підданого додатковій лужній активації в КОН при різних температурах існує можливість варіації питомої площі поверхні графену в широких межах (до 3000 м²/г). В цьому випадку чітко спостерігається відхилення від простої моделі плоского конденсатора і ключову роль балансу "питома поверхня - електропровідність" (рис. 1.18 а). Зокрема, було встановлено, що ріст питомої площі поверхні з 1100 до 3000 м²/г при збільшенні температури активації в діапазоні 550-850°C викликає близький до лінійного спад значень питомої ємності від 175 до 95 Ф/г в 3М водному КОН.

Відповідно до ЦВА досліджень електродів на основі відновленого оксиду

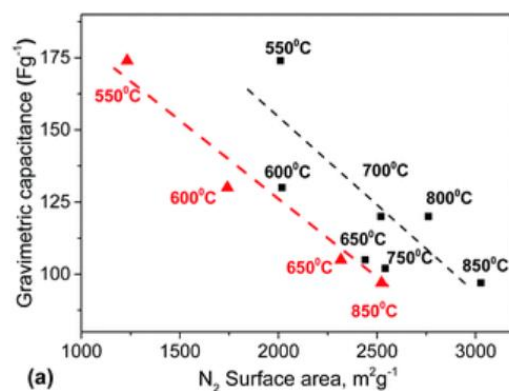


Рисунок 1.17– Залежність питомої ємності графенового електрода, додатково активованого КОН при різних температурах від величини питомої площі [61]

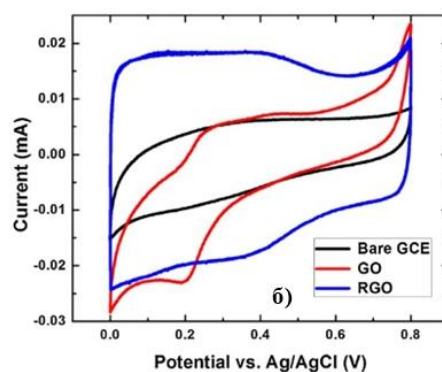
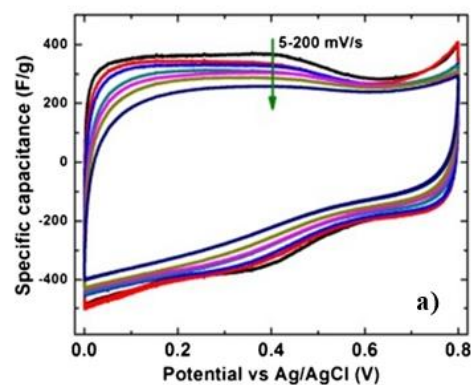


Рисунок 1.18 – Залежність ємності відновленого оксиду графену від швидкості сканування потенціалу (а) та ЦВА для електродів на основі вуглецю, GO rGO (s=5 мВ/с) (б) [66]

графену [66] в потенціальному вікні 0,0–0,8 В (рис.1.18 б) у 1М водному розчині H_2SO_4 збільшення ступеня відновлення викликає ріст питомої ємності (рис.1.16, б). Для GO спостерігаються поверхневі окисно-відновні реакції, вклад псевдо ємності фіксується при швидкостях сканування потенціалу 5-80 мВ/с внаслідок протікання фарадеївських реакцій за участі поверхневих функціональних груп. Відповідно до [67] для швидкості сканування 500 мВ/с в 1 М КОН питома ємність rGO складає 109 Ф/г, що дорівнює 55% від питомої ємності при швидкості сканування 1 мВ/с. В органічному електроліті (1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) потенціальне вікно розширюється до 2,4 В при 1 мВ /с, питома ємність складала 130 Ф/г. Авторами [68] для відновленого оксиду графену у водному розчині 1 М H_2SO_4 в діапазоні 0,1-0,9 В питома ємність при $s=10$ мВ/с складала 821 Ф/г, в той час при гальваностатичному циклюванні (1 А/г) питома ємність досягла значення 367 Ф/г (рис. 1.19). Близькі значення отримано авторами [67] питома ємність при гальваностатичному циклюванні складала 348 Ф/г при густині струму 0,2 А/г

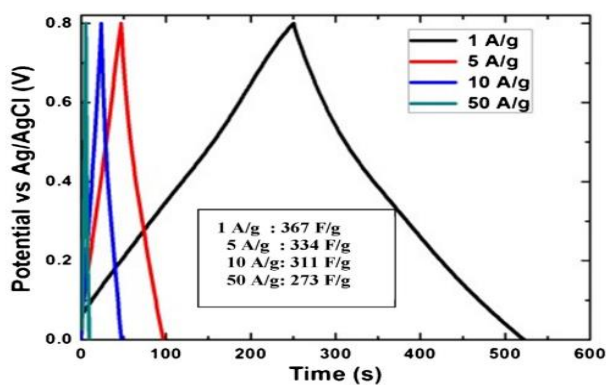


Рисунок 1.19–Результати гальваностатичного циклювання електроду на основі відновленого оксиду графену [67].

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Дослідження фазового складу та кристалічної структури матеріалів методом X - променевого аналізу

Для дослідження кристалічної структури матеріалу використовують X-променевий аналіз. З аналізу дифрактограм, отримують набір параметрів, за допомогою яких можна аналізувати досліджуваний зразок. Одним із таких параметрів є кутове положення дифракційних максимумів, що дозволяє визначити розташування атомів кристалічної ґратки, параметри елементарної комірки та просторову симетрію. За інтенсивністю максимумів можна визначити тип та кількість атомів, які формують кристалічну ґратку. За значенням ширини дифракційних максимумів можна судити про величину області когерентного розсіювання (ОКР) матеріалу [69].

При виконанні експериментальних досліджень структури в роботі використовувався дифрактометр Shimadzu XRD-7000 (випромінювання $\text{Cu K}\alpha$). (рис. 2.1). Фокусування відбувається за схемою Бреґа-Брентано (рис. 2.2), зразок розташовується так, щоб досліджувана поверхня була на осі гоніометра O. Основною умовою є рівність $FO=DO$, де

FO – відстань від фокуса X-променевої трубки до осі гоніометра; DO – відстань від щілини D до осі гоніометра. Рівність повинна виконуватись при будь-яких кутах 2θ , для цього застосовують спеціальні методи юстування гоніометра. Щоб визначити умови виникнення дифракційних максимумів кристал розглядають, як сукупність паралельних площин, які знаходяться на відстані d_{hkl} одна від одної, а орієнтація цих площин в кристалі задається індексами (hkl).



Рисунок 2.1– Дифрактометр рентгенівський Shimadzu XRD-7000

Нехай пучок паралельних монохроматичних X - променів (S_0) з довжиною хвилі λ , що падає під кутом θ (кут ковзання) на систему паралельних площин, збуджує атоми кристалічної ґратки, які стають джерелами когерентних вторинних хвиль та інтерферують між собою так, що максимуми інтенсивності (дифракційні максимуми) спостерігаються при різниці ходу між ними для цілого числа n довжин хвиль λ [70].

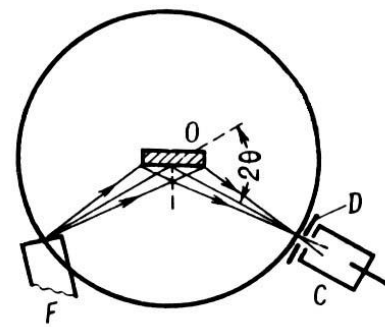


Рисунок 2.2 – Схема Бреґґа-Брентано для фокусування променів в X-променевому гоніометрі [70].

Відбиті хвилі від першої та другої площини, будуть відрізнятися різницею ходу хвиль $BA_2 + CA_2$. Різниця ходу хвиль рівна цілому числу довжин хвиль $BA_2 + CA_2 = n\lambda$, отже хвилі будуть додаватися у фазі, в протилежному випадку будуть компенсувати однією. Із рисунка 2.3 можна записати $BA_2 = CA_2 = d \sin\theta$. При виконанні умови $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$ (10) хвилі будуть відбиватись, де n (ціле додатне число) – порядок відбивання.

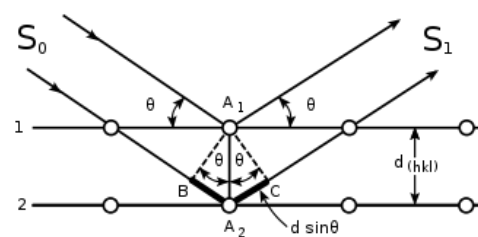


Рисунок 2.3 – Схематичне зображення ходу X-променів при дифракції від сімейства атомних площин: θ – кут падіння променя; d_{hkl} – міжплощинна відстань

ОКР обчислюють за рівнянням Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

де K – константа Шеррера ($K = 0,9$), λ – довжина хвилі, β – повна ширина на половині максимуму піку (в радіанах), і θ – кутове положення піка. Що стосується форми піка, для моделювання було використано функцію Псевдо-Войт.

2.2. Дослідження магнітної структури матеріалів методом месбауерівської спектроскопії

За допомогою месбауерівської спектроскопії досліджують кристалічну та магнітну структуру матеріалів, а також їхній фазовий склад. В роботі

месбауерські спектри були отримані за допомогою спектрометра MS-1104Em з ^{57}Co γ -променевою джерелом (рис. 2.4). За допомогою програмного забезпечення були проведені налаштування. В основі цього методу лежить ефект Месбауера, який полягає у резонансному випусканні і поглинанні γ -квантів ядрами заліза без віддачі [71]. Отримані спектри будуть залежати від взаємодії ядер, які знаходяться в основному і метастабільному (збудженому) станах з магнітним та електричним полем у речовині, це спричиняє зміщення енергетичних рівнів цих станів. Розглянемо основні параметри спектрів:



Рисунок 2.4–
Месбауерівський спектрометр
MS1104Em з криостатом і
джерелом іонізуючого
випромінювання ^{57}Co .

Ширина лінії Γ месбауерівського спектру пов'язана із часом переходу ядра із метастабільного стану в основний, отже співвідношення невизначеності Гейзенберга для енергії та часу можна записати у вигляді : $\Gamma\tau = \hbar$, де τ – середній час життя метастабільного стану ядра, що відповідає невизначеності по часу. Час життя збудженого стану визначається періодом піврозпаду $\tau_{1/2}$, а перехід ядра із метастабільного стану в основний описується рівнянням $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$, де N_t – кількість активних ядер для моменту часу t . Тоді період піврозпаду рівний $0,693\tau$ отже, формулу для обчислення ширини ліній можна записати: $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{0,693\pi}{\tau_{1/2}}$.

Період піврозпаду для Fe^{57} рівний $1,4 \cdot 10^{-9} \text{с}$, тоді ширина лінії приблизно дорівнює $\approx 10^{-7} \text{eV}$. Експериментальне визначення ширини $\Gamma_{\text{експ}}$ лінії лоренцівської форми здійснюється на половині глибини максимуму поглинання.

Ізмерний зсув залежить від різниці енергій γ -кванта при відповідному переході джерела і поглинача та компенсується за допомогою доплерівського зсуву частоти при переміщенні джерела відносно поглинача:

$\delta = \frac{4}{3} \pi c^2 z \frac{\Delta R}{R} R^2 \left[|\psi_{\text{нозл}}(0)|^2 - |\psi_{\text{вунр}}|^2 \right]$, де $\Delta R/R$ – зміна зарядового радіуса ядра, $\left[|\psi_{\text{ноз}}(0)|^2 - |\psi_{\text{вунр}}|^2 \right]$ – атомно-молекулярний параметр. Ізмерний зсув характеризує розподіл електронної густини навколо ядра. Отже, ізмерний зсув залежить від хімічного складу джерела та поглиначя, таким чином значення ізмерного зсуву буде різним для однакових поглиначів при використанні γ -джерел різних станів [72].

Квадрупольне розщеплення відповідає різниці координат центрів ваги ліній дублета та визначає взаємодію електричних квадрупольних моментів ядер з електричним полем всередині кристалу.

Формулу, яка описує взаємодію електричного квадрупольного моменту ядра з градієнтом електричного поля: $E_Q = \frac{e^2 q Q}{4J(2J-1)} [3m_j^2 - J(J+1)] \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$, де $m_j = J, J-1, \dots, -J$ – магнітне квантове число, q – градієнт електричного поля, η – параметр асиметрії.

Магнітне надтонке розщеплення. Величину внутрішнього ефективного магнітного поля ($H_{\text{еф}}$) на резонансних ядрах, можна виміряти за допомогою месбауерівських ліній. Надтонка магнітна структура месбауерівського спектра, яка має у своєму складі декілька спектральних ліній поглинання, виникає внаслідок магнітних взаємодій. Величина внутрішнього ефективного поля визначається із різниці положення центрів ваги крайніх піків розщеплення: $\Delta E_{6,1} = 2H_{\text{еф}} (\mu^* + \mu_0)$, де $\Delta E_{6,1} = E_6 - E_1$, для Fe^{57} $\mu^* = 0.153 \cdot \mu_B$ – величина магнітних моментів ядра в збудженому стані; $\mu_0 = 0.09 \cdot \mu_B$ – величина магнітних моментів ядра в основному; $\mu_B = e\hbar/2m$ – ядерний магнетон Бора, $H_{\text{еф}}$ – величина внутрішнього магнітного поля на ядрах.

2.3. Метод адсорбційної порометрії для дослідження морфології наноматеріалів

При дослідженні морфологічних параметрів матеріалів (величина питомої поверхні та характеристики пористої структури матеріалів) застосовувався метод адсорбційної порометрії (низькотемпературної адсорбції азоту) з використанням сорбметра NOVA Quantachrome 2200e було отримано ізотерми адсорбції/десорбції (рис.2.5).

За допомогою методу можна описати процеси міжмолекулярної взаємодії та визначити термодинамічні характеристики сорбційної рівноваги та геометричні параметри сорбенту [73]. Виокремлюють три механізми сорбції: 1) сорбція, при якій сорбується мала кількість речовини (рівняння ізотерми Генрі); 2) сорбція, при якій формується щільний моношар молекул (модель Ленгмюра); 3) полімолекулярна сорбція за моделлю Брунауера, Еммета, Теллера (БЕТ).

Ізотерми фізичної адсорбції можна поділити на шість типів, від I до VI (рис.2.6) [74,75]. Ізотерми першого (I) типу зазвичай отримують коли хімічна сорбція обмежена кількома молекулярними шарами. Ізотерми другого (II) типу отримують для випадку непористого або макропористого сорбенту. Точка В це точка перегину і вона означає, що етап формування моношару завершено і розпочинається багатошарова сорбція. Ізотерми третього (III) типу випуклі по осі P/P_0 та не мають точки перегину. Ізотерма четвертого типу (IV) отримують для випадку мезопористих матеріалів. Для даного типу ізотерми



Рисунок 2.5– Сорбметр Quantachrome Nova 2200e

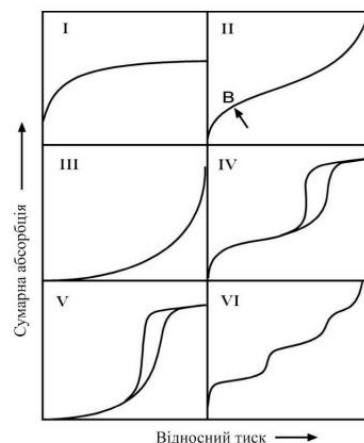


Рисунок 2.6-Основні типи ізотерм адсорбції [74,75]

характерна петля гістерезису. Ізотерми п'ятого (V) типу характеризуються конденсацією пор та гістерезисом. Щодо ізотерм шостого(VI) типу – це випадок коли відбувається ступінчаста багатошарова сорбція на непористій поверхні [73].

Для розрахунку питомої поверхні $S_{\text{пит}}$ використовується рівняння: $S_{\text{пит}} = a_m \cdot \omega \cdot N_A$, де $S_{\text{пит}}$ – питома площа поверхні, a_m – ємність моношару, ω – середня площа, яку займає молекула сорбата в заповненому моношарі, N_A – число Авогадро.

2.4. Дослідження матеріалів методом імпедансної спектроскопії.

Метод імпедансної спектроскопії ґрунтується на вивченні реакції системи після подачі збуджуючого синусоїдального сигналу на досліджувану систему. За допомогою імпедансної спектроскопії можна отримати такі характеристики: провідність, рухливість, коефіцієнти дифузії, швидкість абсорбції. У даній роботі використовувався імпедансний спектрометр Autolab PGSTAT 12/FRA (рис.2.7), який працює в діапазоні частот 10^{-3} Гц – 10^6 Гц. Імпеданс зразка можна записати у комплексному вигляді:

$$Z = Z_0 \cos(\varphi) - i Z_0 \sin(\varphi) = Z' - i Z''$$

Масив даних, який отримується при імпедансній спектроскопії – це дані виміряні при різних частотах, значення фазового кута, та комплексного опору (Z). Дані зручно представляти у вигляді діаграм Найквіста– уявної частини опору від дійсної (рис.2.8).

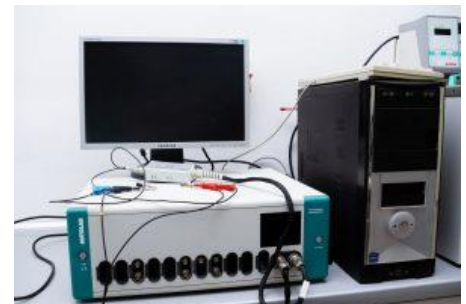


Рисунок 2.7– Імпедансний спектрометр Autolab PGSTAT

При аналізі отриманих імпедансних спектрів потрібно враховувати фізико-хімічні, електрохімічні процеси, які протікають в досліджуваній системі. Для складання еквівалентних схем і опису отриманих спектрів є такі величини, як ємність, імпеданс Варбурга, опір, індуктивність [76]. Електрохімічний імпеданс можна представити як послідовне з'єднання ємності $C(f)$ та омичного опору $R(f)$: $Z = R(f) + \frac{1}{jfC(f)} = \text{Re } Z - j \text{Im } Z$ [77]. За допомогою діаграм Найквіста, визначають частотні залежності провідні та діелектричні характеристики системи.

2.5. Циклічна вольтамперометрія

За допомогою циклічної вольтамперометрії можна отримати інформацію про кінетику та термодинаміку систем. Даний метод полягає у вимірюванні потенціалу при окисленні, а потім, при відновленні на поверхні електрода згідно з рівняннями: $\text{Red} - ne = \text{Ox}^{+n}$, $\text{Ox}^{+n} + ne = \text{Red}$, тобто потенціал вимірюється циклічно.

В результаті отримують вольтаперограму, залежність струму від потенціалу (рис. 2.9).

Точка А на рис. 2.9 в початковий момент вказує на фонові струми (мала напруга відповідає невисокому значенню струму). При урівноваженні різниці потенціалів з прикладеною напругою між іонами, в точці А струм буде прямо пропорційно збільшуватись із збільшенням швидкості протікання електрохімічних реакцій.

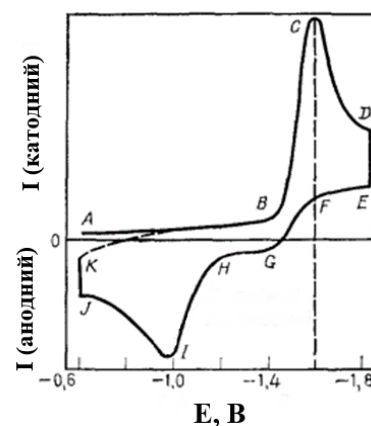


Рисунок 2.9–Типовий вигляд циклічної вольтамперограми



Рисунок 2.8 –Діаграма Найквіста

В точці С струм досягає піку (максимального значення). Ділянка В- D відповідає за відновлення іонів в приелектричному шарі. Ділянка Е- F свідчить про протікання катодного струму. Ділянка G-Н свідчить про протікання залишкового струму. На ділянці Н - I – J проходить процес окислення, що відповідає протіканню анодного струму (завдяки дифузії). В точці J знак потенціалу міняється на протилежний. На ділянці J-K значення струму зростають і повертаються до початкових величин. Питому ємність можна розрахувати за допомогою методу циклічної вольтамперометрії)

$$[78.]: Z = \frac{\int_{U_1}^{U_2} I(U)dU}{(U_2 - U_1)m_{el}s}, \text{ де } s - \text{ швидкість сканування,}$$

$U_2 - U_1$ - потенціальне вікно, m_{el} - маса робочого

електрода, $\int_{U_1}^{U_2} I(U)dU$ - площа під кривою ЦВА.

Характерні ЦВА для оксиду графену та відновленого оксиду графену мають майже прямокутні форми та зображені на рис.2.10.

В даній роботі дослідження електрохімічних процесів на межі розділу електрод/електроліт та отримання ЦВА відбувався за допомогою комплексу для електрохімічних досліджень зображеного на рис 2.11.

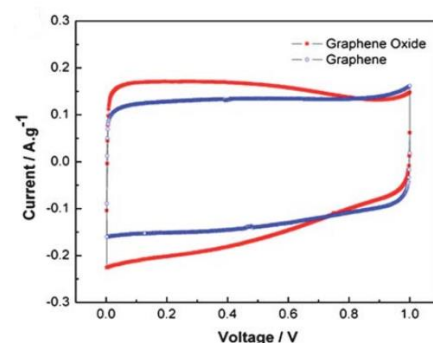


Рисунок 2.10 – Типові циклічні вольтамперограми отримані для оксиду графену та відновленого оксиду графену



Рисунок 2.11 – Комплекс для електрохімічних досліджень

2.6. Метод раманівської спектроскопії

Раманівська спектроскопія дозволяє визначити молекулярну структуру досліджуваного матеріалу. Спектри комбінаційного розсіювання були виміряні за допомогою спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000 (рис.2.12).

Раманівське або комбінаційне розсіювання полягає у непружному розсіюванні світла на молекулах речовини, при цьому відбувається зміна частоти випромінювання. Тобто процес комбінаційного розсіювання складається з двох пов'язаних між собою процесів: поглинання первинного фотона і випромінювання нового фотона. Фотон обмінюється енергією з молекулою в наслідок цього частота розсіяного світла може збільшитись (антистоксове розсіювання) або зменшитись (стоксове розсіювання) (рис.2.13).

Комбінаційне розсіювання можна розглядати як швидкий процес поглинання і випромінювання фотона. При взаємодії падаючого випромінювання кожен атом речовини, який знаходиться в нестабільних збуджених станах (віртуальні стани) з якого випромінюється фотон через короткий час.

При невеликих значеннях температури атоми у кристалі перебувають в основному коливальному стані, населення збуджених енергетичних рівнів не є великою, тому інтенсивність антистоксової компоненти мала. Із зростанням температури населення збуджених енергетичних рівнів зростає, що є наслідком збільшення інтенсивності антистоксових ліній.



Рисунок 2.12– Раманівський спектрометр Horiba Jobin-Yvon T64000

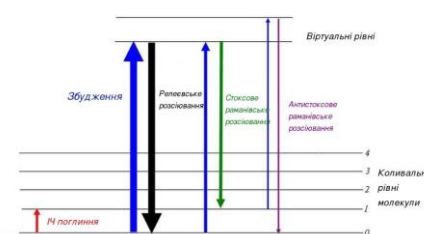


Рисунок 2.13–Переходи між рівнями при раманівському розсіюванні.

При комбінаційному розсіюванні світла у спектрі випромінювання отримуються спектральні лінії, які відсутні у спектрі первинного (збуджуючого) світла. Розташування і кількість ліній, які з'явилися, визначають молекулярною будовою речовини. Відношення інтенсивностей і антистоксової і стоксової ліній комбінаційного розсіювання визначається наступним чином:

$$\frac{I_{\text{антистокс}}}{I_{\text{стокс}}} = \frac{(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})^4}{(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})^4} \exp\left(-\frac{h\nu_{\text{vib}}}{kT}\right)$$

де ν_0 - частота падаючого випромінювання, ν_{vib} - частота збудженої коливальної моди. Характерний спектр комбінаційного розсіювання для GO зображений на рис. 2.14

Отже частота спектру розсіювання може зсуватися вліво або вправо відносно частоти релеєвського розсіювання (частота джерела випромінювання) [80].

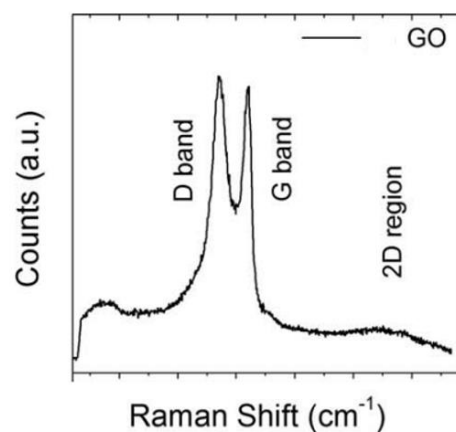


Рис.2.14 – Раманівські спектри для GO [79]

РОЗДІЛ 3. ОКСИД ГРАФЕНУ ТА ВІДНОВЛЕНИЙ ОКСИД ГРАФЕНУ

3.1. Отримання, структурно-морфологічні та електрофізичні властивості оксиду графену та відновленого оксиду графену

Синтез оксиду графену.

Як вже згадувалося в розділі 1 на сьогодні існує три основних методи одержання оксиду графіту. Серед них крім класичного методу Броді-Штауденмайера (Brodie- Staudenmaier), який передбачає обробку графіту KClO_3 в співвідношенні 1:3 з наступною взаємодією з димлячою HNO_3 при $60\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 4 днів. Вдосконалення передбачає заміну двох третин димлячої HNO_3 концентрованою H_2SO_4 із повільним додаванням KClO_3 . Метод Хамерса (Hummers) ґрунтується на взаємодії графіту з сумішшю перманганату калію (KMnO_4) і концентрованою сірчаною кислотою (H_2SO_4) з можливістю варіації ступеня окиснення. Окиснення графіту досягається дією на графіт розчину концентрованої H_2SO_4 в присутності KMnO_4 і NaNO_3 (масовим співвідношення 3:0.5). Перевагами методу Хамерса можна вважати низьку тривалість процесу (декілька годин), заміну KClO_3 на KMnO_4 (дозволило уникнути утворення вибухонебезпечного ClO_2 і підвищити безпеку реакції) та використання NaNO_3 замість димлячої HNO_3 (виключає утворення кислотного туману), що робить протокол Хамерса найбільш поширеним методом отримання оксиду графену. У 2010 році Тоуром було запропоновано новий протокол отримання оксиду графену, який передбачає відмову від нітрату натрію, збільшення кількості перманганату калію і додавання ортофосфорної кислоти. Оксид графену, отриманий за цим протоколом характеризується порівняно більш високим ступенем окиснення в результаті взаємодії графіту з KMnO_4 в суміші концентрованих $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (об'ємне співвідношення 9:1). Однією з найбільших переваг методу відмова від NaNO_3 і, відповідно, уникнення виділення токсичних газів, таких як NO_2 , N_2O_4 або ClO_2 . Важливо і те, що при використанні ортофосфорної кислоти, утворюються менш активні графітові базисні площини і кінцевий вихід продукту є значно вищий, ніж в методі Хамерса. На кінцевому

етапі оксид графіту відділяється шляхом фільтрування, багаторазової промивки з використанням послідовно води, 30 % HCl та етанолу, сушіння у вакуумі.

Синтез оксиду графену методами Хамерса та Тоура

Для синтезу оксиду графену застосовувався методичний підхід за протоколами Хамерса та Тоура [47] який описаний в роботі [81]. В якості вихідної сировини використовувався синтетичний графіт (Aldrich, #282863, CAS 7782-42-5) з розмірами частинок <20 мкм. Дифрактограму вихідного матеріалу представлено на рис.3.1. Дифрактограма містить інтенсивний рефлекс (002) при $2\theta=26,7^\circ$, та слабкий рефлекс (004) при $2\theta=54,9$, без присутності слідів сторонніх фаз.

Протокол приготування оксиду графену за методом Хамерса

Порошок графіту (маса 4 г) додавали до 180 мл H_2SO_4 охолодженої до температури $0^\circ C$ за допомогою льодяної бані при неперервному перемішуванні впродовж 4 годин з введенням 4 г розчину $NaNO_3$ (10-12 мл). До отриманого колоїдного розчину додавали 24 г перманганату калію $KMnO_4$ за умови витримки температури не вище $5^\circ C$ з перемішуванням впродовж 20-25 хв. Отримана суміш нагрівалася до $35-40^\circ C$ впродовж 2 год. На наступному етапі покріпельно додавалися вода (180 мл) та H_2O_2 (30 % водний розчин) в кількості, коли розчин починав змінювати забарвлення на жовтий. В результаті було отримано колоїдний розчин коричнево-жовтого кольору. Вода в кількості 180 мл знову додавалася до розчину. Отриманий колоїд піддавався ультразвуковій обробці впродовж 1 год. Методом центрифугування (3 хв при 1000 об/хв) відділялися частинки графіту мікрометричних розмірів. Отриманий колоїд багатократно (5-7 разів)

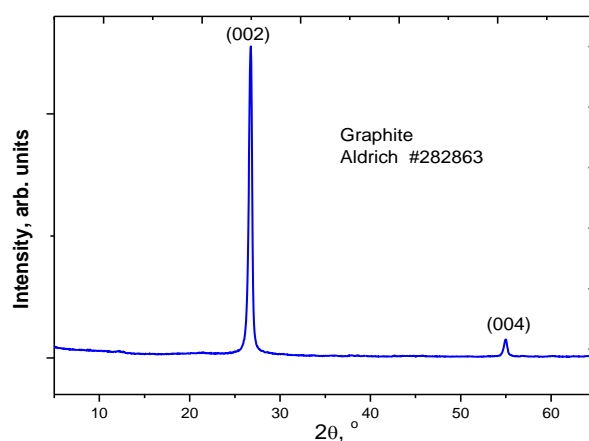


Рисунок 3.1-Рентгенодифрактограма вихідного графітового порошку (Aldrich, #282863)

промивався дистильованою водою, час промивки на кожному етапі становив 3-4 дні. Частково седиментований осад на кожному етапі додатково промивався розчином HCl і етанолу до досягнення рН 6,5-7,0.

Протокол приготування оксиду графену за методом Тоура

Порошок графіту (маса 4 г) додавали до суміші з 150 мл H₂SO₄ та 30 мл H₃PO₄, отриманий колоїд охолоджувався до температури 0°C за допомогою льодяної бані при неперервному перемішуванні впродовж 4 годин. До отриманого колоїдного розчину додавали 24 г перманганату калію KMnO₄ за умови витримки температури не вище 5 °C з перемішуванням впродовж 20-25 хв. Отримана суміш нагрівалася до 35-40 °C впродовж 2 год. На наступному етапі покріпельно додавалися вода (180 мл) та H₂O₂ (30 % водний розчин) до зміни кольору розчину на жовтий. В результаті було отримано колоїдний розчин коричнево-жовтого кольору. Вода в кількості 180 мл знову додавалася до розчину. Отриманий колоїд піддавався ультразвуковій обробці впродовж 1 год. Методом центрифугування (3 хв при 1000 об/хв) відділялися частинки графіту мікрометричних розмірів. Отриманий колоїд багатократно (7-10 разів) промивався дистильованою водою, час промивки на кожному етапі становив 3-4 дні. Частковою седиментований осад на кожному етапі додатково промивався розчином HCl і етанолу до досягнення рН 6,5-7,0.

В результаті було отримано колоїдний розчин коричнево-жовтого кольору. Вода в кількості 180 мл знову додавалася до розчину. Отриманий колоїд піддавався ультразвуковій обробці впродовж 1 год. Методом центрифугування (3 хв при 1000 об/хв) відділялися частинки графіту мікрометричних розмірів. Отриманий колоїд багатократно (7-10 разів) промивався дистильованою водою, час промивки на кожному етапі становив 3-4 дні. Частковою седиментований осад на кожному етапі додатково промивався розчином HCl і етанолу до досягнення рН 6,5-7,0.

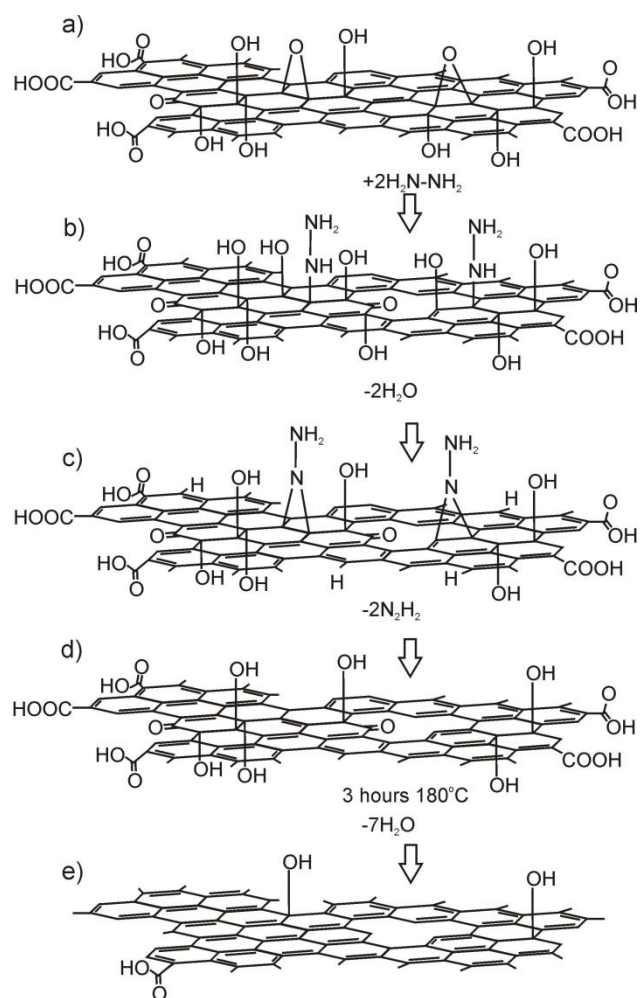


Рисунок 3.2– Етапи процесу відновлення оксиду графену з використанням гідразину відповідно до моделі [81]

Відновлення оксидів графену хімічним та термічно-мікрохвильовим методами

Відновлення оксиду графену проводилося двома методами - хімічним та термічно-мікрохвильовим. Перед відновленням колоїдні розчини піддавалися ультразвуковій обробці впродовж 2 год.

Хімічне відновлення передбачало взаємодію колоїду оксиду графену (об'єм 50 мл) з гідратом гідразину (5 мл) (співвідношення 10:1). Відновний агент $N_2H_4 \cdot H_2O$ додавався по капелю до реакційної суміші з неперервним перемішуванням. Суміш переливали до тefлонового стакану, який розміщували в реактор високого тиску РВД-1-250 (Укроргсинтез, Україна) та піддавали термообробці при $120^\circ C$ протягом 12 год. Зважаючи на відносно невисоку температуру реакційного середовища, можна стверджувати, що було реалізовано хімічний спосіб відновлення оксиду графену.

Хімічне відновлення за участі гідразину передбачає перебіг реакцій цілого ряду, відповідно до схеми, наведеної на рис. 3.2 [81]. Отриманий осад промивали дистильованою водою та етанолом, центрифугували і сушили при $85^\circ C$ до повної дегідратації. Отриманий матеріал мав вигляд дуже дрібного порошку.

Мікрохвильове відновлення здійснювалося витримкою дегідратованого та перетертого оксиду графену в тefлоновому стакані на керамічній підкладці вміщеному в мікрохвильову піч інверторного типу (Panasonic NN-SD382S) при потужності випромінювання 950 Вт (споживана потужність 1150 Вт). Тривалість опромінення складала 5 сесій по 20 секунд з перервами між сесіями 30 с. Отримуваний матеріал мав вигляд високодисперсного порошку з розгалуженими ("пухнастими") агломератами частинок. За органолептичними характеристиками морфологія отриманого матеріалу була близька до пірогенного кремнезему.

Матеріали отримані хімічним та мікрохвильовим відновленням було позначено rGO-H(Chem) та rGO-H(MW), а також rGO-T(Chem) та rGO-T(MW) для випадку використання оксидів графену, синтезованих за протоколами Хамерса та Тоура, відповідно. При підготовці зразків для рентгеноструктурного аналізу кювета-чашка заповнювалася пастою з досліджуваних оксидів графену,

відновлених обома описаними способами. Паста готувалася змішуванням матеріалів з етиловим спиртом (вміст етанолу 96 %, медичне призначення). Матеріали, отримані хімічним відновленням проявляли гідрофільні властивості. Водночас, матеріали отримані термічно-мікрохвильовим способом, за якісною оцінкою, формувалися агломератами гідрофобними частинками.

3.2. Порівняльний аналіз структури оксиду графену, отриманого методами Хамерса та Тоура

Рентгенодифракційні спектри зразків відновленого оксиду графіту отримували на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{Cu K}\alpha$ -випромінюванні ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), монохроматизованому відбиванням від площини (002) монокристала пірографіту, встановленого на дифрагованому пучку. Використовували схему фокусування Бреґга-Брентано (θ - 2θ). Дифрактограми записували в режимі неперервного переміщення детектора з кутовою швидкістю $2^\circ/\text{хв}$. Напруга на рентгенівській трубці $U=26 \text{ кВ}$, анодний струм $I=15 \text{ мА}$. На рентгенівських дифрактограмах оксиду графену (рис.3.3, а), синтезованого за протоколами Хамерса (зразок позначений як GO-H) та Тоура (зразок позначений як GO-T) фіксуються інтенсивні дифракційні рефлекси при значення кута лічильника 2θ близько $10,07$ та $11,28^\circ$, які однозначно можна поставити у відповідність з рефлексом (001) спотвореної ґратки оксиду графіту [82]. Варто зауважити, що для випадку зразка GO-T рефлекс (001) є уширеним та чітко асиметричним, що свідчить про присутність неперервного розподілу значень міжплощинних відстаней в напрямку, перпендикулярному до базальної площини. Свідченням ще однієї суттєвої відмінності між структурами зразків, отриманих за різними протоколами, є відсутність квазідвовірного піку (10) на дифрактограмі зразка GO-H, в той час як для випадку матеріалу, отриманого за протоколом Тоура він чітко спостерігається. Широкий пік на дифрактограмі GO-H в околі кутів лічильника $17\text{-}20^\circ$ можна поставити у відповідність до ймовірно присутньої фракції оксиду графіту яку не було можливості усунути центрифугуванням після процедури соніфікації колоїдного розчину оксиду графену.

Варто зауважити, що сама процедура отримання дифрактограм для оксиду графену передбачає висушування колоїду до стану плівки за умови перебігу процесів агломерації та полімеризації пакетів оксиду графену. Як результат, поява цього рефлексу на дифрактограмі може бути результатом присутності в плівці таких агломератів. Для зразка GO-T також спостерігається незначне за інтенсивністю, проте протяжне підняття фону в кутовому діапазоні 15-30°, що також може бути інтерпретовано з цих же позицій.

Рефлекси (001) дифрактограм зразків GO-H та GO-T було апроксимовано функціями Гауса, причому в обох випадках асиметрія піків передбачала використання двох компонент (рис.3.4), перша з яких (позначено як компонента 1) володіє відносно меншим значенням повної ширини на половині висоти (FWHM, ω) з максимумом при відносно менших значеннях кута лічильника, та друга (позначено як компонента 2) зі значно вищими значеннями ω та максимумом при відносно більших кутах лічильника.

Очевидно, що компоненти 1 та 2 відповідають пористому вуглецю та фракціям оксиду графену з різними середніми значеннями міжплощинної відстані та середнім розміром (товщиною) кристаліту в напрямку перпендикулярному до площини (001). Загалом значення міжплощинної відстані в пакетах оксиду графену залежить від ступеня оксидації, наявності в міжшаровому просторі молекул води, а також латеральних розмірів пакетів та стану поверхні окремих шарів графену [83]. Відстань між базальними площинами для об'ємного графіту становить 0.335 нм [84]. Це значення відповідає експериментальним даним даного дослідження (результат аналізу дифрактограми вихідного графіту Aldrich, #282863).

Формула Шерера $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$, була застосована для визначення середніх

розмірів області когерентного розсіювання в напрямку перпендикулярному до базальної площини для зразка оксиду графену на основі аналізу положення та повної ширини на половині висоти рефлексу (001).

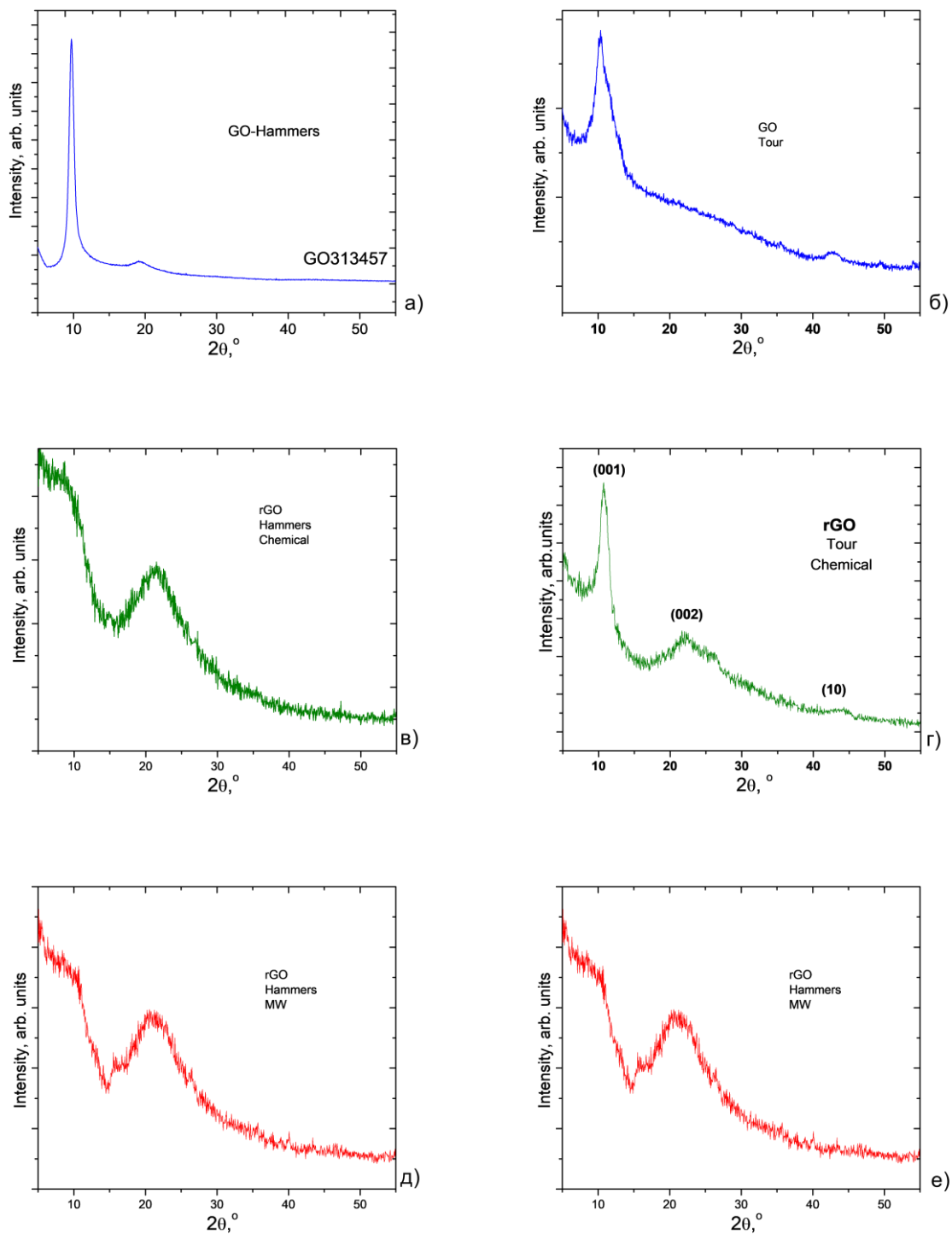


Рисунок 3.3 – Дифрактограми зразків оксиду графену (а-б), синтезованих за протоколами Хамерса та Тоура та дифрактограми матеріалів, отриманих їх відновленням хімічним (в-г) та мікрохвильовим методами (д-е)

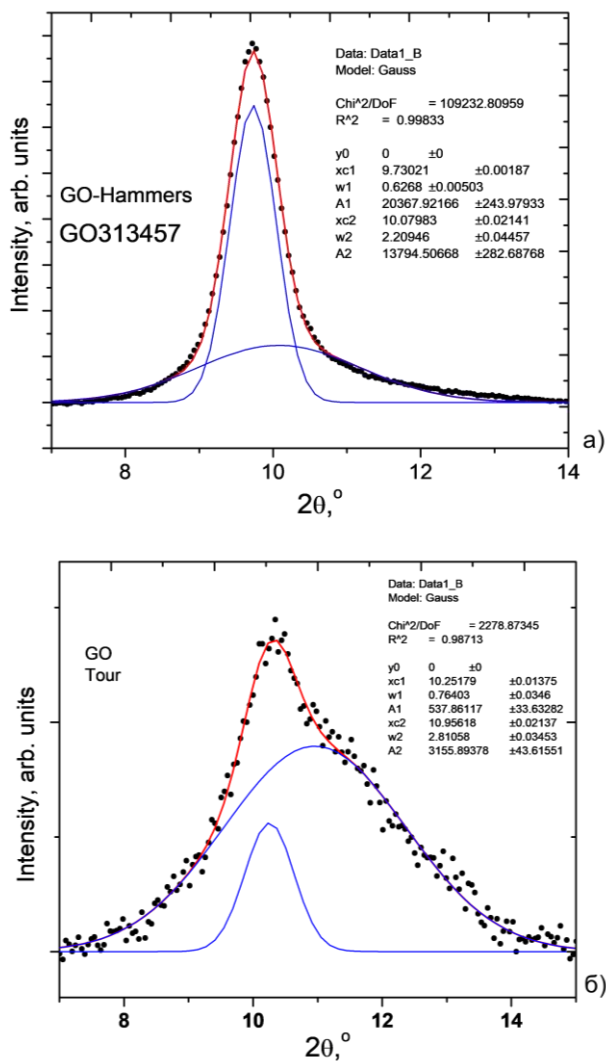


Рисунок 3.4 – Результати апроксимації рефлексів (001) дифрактограм зразків оксиду графену синтезованих за протоколами Хамерса (а) та Тоура (б)

При цьому K – константа рівна 0,89), λ – довжина хвилі (0,15405 нм), β – повна ширина на половині висоти піку в радіанах і 2θ – кутове положення рефлексу. Результати визначення найбільш імовірної міжплощинної відстані для зразків GO-Н та GO-Т узагальнено в таблиці 1.

Таблиця 1- Структурні характеристики зразків оксиду графену отриманих за протоколами Хамерса та Тоура.(d- середнє значення міжплощинної відстані в напрямку нормальному до базальної площини; D- середній розмір кристаліта в напрямку нормальному до базальної площини N- середнє число графенових площин в пакеті)

Компонента	Зразок GO-H				Зразок GO-T			
	d, нм	D, нм	N	Вміст, мол. %	d, нм	D, нм	N	Вміст, мол. %
Компонента 1	0,91	12,52	14-15	59,6	0,86	10,32	13	14,6
Компонента 2	0,88	3,57	5	40,4	0,81	2,81	4-5	85,4

Загалом, для дифрактограми графену виділяють два характерні рефлекси (002) та (100) в околі 43° [85]. Рефлекс (100) деколи позначають (10) та називають двомірним (two-dimensional) піком. Підхід із застосуванням рівняння Шерера відповідно до методики, представленої в роботах [86, 87], було застосовано для оцінки латеральних розмірів пакетів. Метод ґрунтується на аналізі повної ширини на половині висоти двомірного рефлексу (10), за умови коли константа K приймається рівною 1,84. Апроксимація рефлексу (10), спостережуваного на дифрактограмі зразка GO-T аналітичною функцією Гауса (рис.3.5) дозволила розрахувати значення β для цього рефлексу – $1,49^\circ$, що відповідає середнім латеральним розмірам частинок оксиду графену в діапазоні 11-12 нм. Очевидно, що отримані значення стосуються саме частинок матеріалу («компонента 2»), домінуючий вміст якої і зумовлює появу рефлексу (10). Таким чином, для зразка, отриманого за протоколом Тоура частка «товстих» (товщина близько 10 нм) і протяжних в напрямку паралельному до базальної площини є відносно незначною близько 15 %, в той час як основна частина матеріалу формується пакетами з середньою товщиною 2,8 нм з латеральними розмірами 11-12 нм. У випадку зразка оксиду графену, отриманого за методом Хамерса відносний вміст «товстих» (товщина близько 12 нм) пакетів площин складає близько 60%, а решта

матеріалу формується пакетами площин товщиною 3-4 нм, латеральні розміри яких переважають 15 нм (умова зникнення рефлексу (10)).

Дифрактограми отриманих зразків rGO представлено на рис. 3.3, б-в. В усіх випадках на дифрактограмах спостерігається широкий пік в діапазоні кутів $2\theta = 15-35^\circ$ який відповідає рефлексу (002) структури відновленого оксиду графену [88]. Водночас, отримані результати щодо структури зразка rGO-T(Chem) свідчать про неповний характер хімічного відновлення матеріалу – на

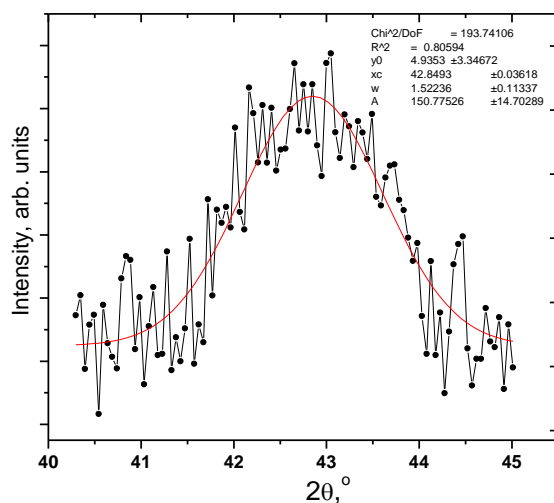


Рисунок 3.5 – Результати апроксимації рефлексу (10) на дифрактограмі зразка GO-T

дифрактограмі чітко спостерігається рефлекс при $2\theta=10,72$ (міжплощинна відстань 0,82 нм), який відповідає структурі оксиду графену. При аналізі результатів рентгенодифрактометричного аналізу для зразків rGO було використано застосований вище методологічний підхід, що передбачає апроксимацію дифракційних рефлексів функціями Гауса (рис.3.6.).

Використовуючи результати апроксимації розраховувалися середні значення міжплощинної відстані та розмірів кристалітів в напрямку нормальному до базальної площини та число графенових площин в пакеті rGO. Отримані результати узагальнено в табл.2.

Таблиця 2 – Структурні характеристики зразків відновленого оксиду графену синтезованого хімічним та мікрохвильовим методами на основі зразків оксиду графену отриманих за протоколами Хамерса та Тоура

Метод відновлення GO	Зразки отримані відновленням GO-H			Зразки отримані відновленням GO-T		
	d, нм	D, нм	N	d, нм	D, нм	N
Хімічне відновлення	0,40	1,44	4-5	0,38	1,27	4-5
Мікрохвильове відновлення	0,41	1,25	4	0,38	1,38	4-5

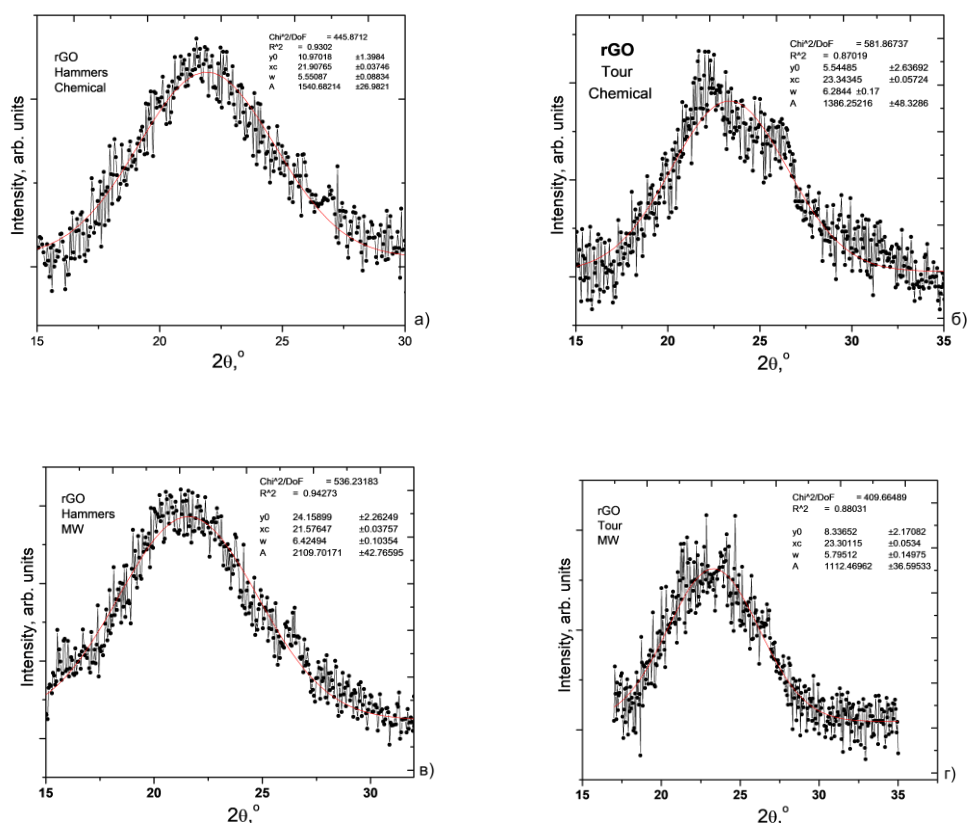


Рисунок 3.6 –Результати апроксимації рефлексів (002) дифрактограм зразків rGO отриманих за протоколами Хамерса та Тоура та відновлених хімічним (а-б) і мікрохвильовим (в-г) методами

Для зразків rGO, синтезованих на основі продукту, отриманого за протоколом Тоура rGO-T(Chem) середні розміри частинок в напрямку

паралельному до базальної площини розраховувалися на основі аналізу рефлексу (10) (рис.3.7). Значення β в цьому випадку рівне $2,13^\circ$, що відповідає середнім латеральним розмірам частинок rGO-T(Chem) близько 8 нм.

Виявлено, що результатом застосування обох протоколів синтезу (Хамерса та Тоура) є відновлений оксид графену, що формується пакетами товщиною 1,3-1,4 нм, які містять 4-5 графенових площин. Матеріал, отриманий відновленням зразків GO-T, загалом характеризується порівняно вищим ступенем відновлення – найбільш імовірна міжплощинна відстань незалежно від методу відновлення рівна 0,38 нм, що перевищує значення міжплощинної відстані для об'ємного графіту на 12-13%.

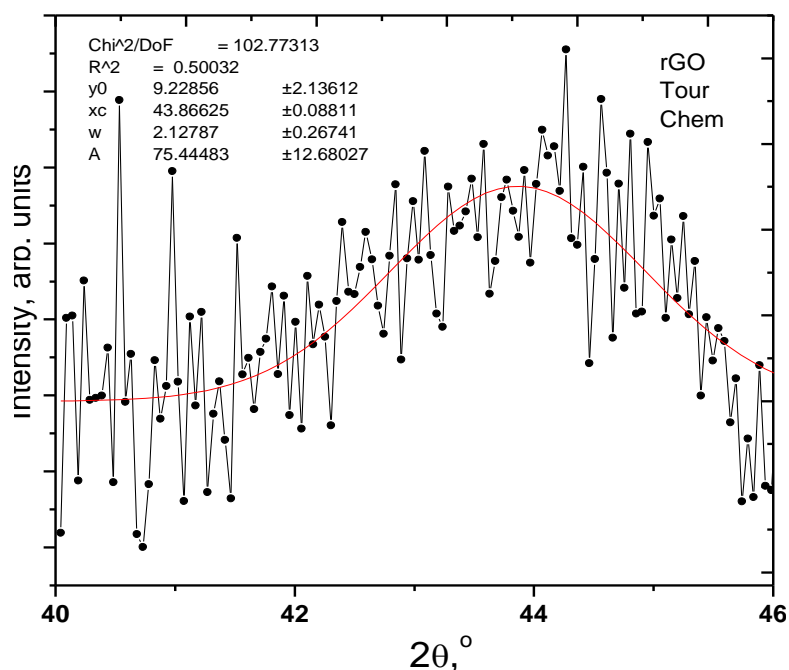


Рисунок 3.7- Результати апроксимації рефлексу (10) дифрактограми зразка rGO-T(Chem)

Водночас, можна стверджувати, що матеріал отриманий за методом Хамерса характеризується відносно вищими значеннями латеральних розмірів частинок порівняно з матеріалом, отриманим методом Тоура, які є відносно більш фрагментованими.

3.3 Дослідження структурного впорядкування зразків оксиду графенів та відновленого оксиду графену методом раманівської спектроскопії

Спектри комбінаційного розсіювання світла (раманівські спектри) отримувалися в геометрії зворотного розсіювання з використанням Ar-Kr газового лазера ($\lambda=488$ нм). На отриманих раманівських спектрах для зразків відновленого оксиду графену (рис. 3.8, рис. 3.9) спостерігається два чітких піки в околі 1580-1590 (G-смуга) та 1340-1360 cm^{-1} (D-смуга).

Графічний аналіз та обробка отриманих експериментальних, здійснені з використанням програмного пакету Origin 8.5, дозволили встановити положення окремих мод та їх відносну інтегральну інтенсивність. Результати апроксимації спектральних ліній з використанням лоренціан наведено на рис. 3.8 і 3.9.

Відповідно до результатів роботи [90] спостерігається лінійна залежність між відношенням інтегральними інтенсивностями D та G смуг та розмірами кристалітів вуглецевого матеріалу відповідно до емпіричного співвідношення::

$$L_a(\text{нм}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}, \text{ де } L_a(\text{нм}) - \text{середній розмір кристалітів, } \lambda(\text{нм}) -$$

довжина хвилі збуджуючого випромінювання при комбінаційному розсіянні світла. Графічне представлення цієї залежності здійснено на рис. Важливо, що ця залежність інтегральних інтенсивностей є розмірно чутливим не залежачи від температури термообробки матеріалу.

Графічне представлення цієї залежності здійснено на рис.3.10. Важливо, що ця залежність інтегральних інтенсивностей є розмірно чутливою не залежачи від температури термообробки матеріалу. Розраховані відношення інтенсивностей D та G смуг раманівських спектрів зразків оксидів графену та відновленого оксиду графену узагальнено в таблиці 3.

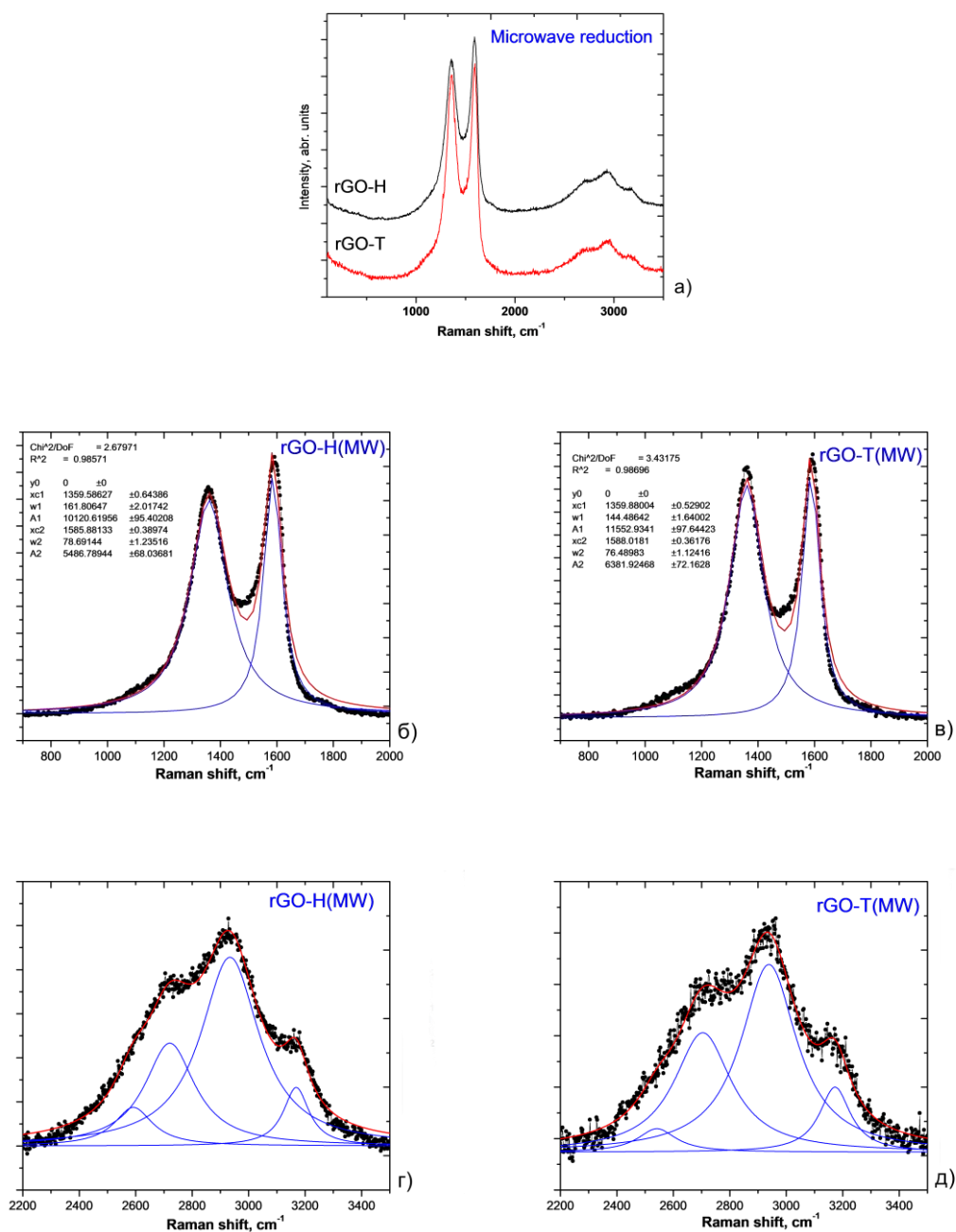


Рисунок 3.8 – Раманівські спектри зразків відновленого мікрохвильовим способом rGO, синтезованих на основі GO (а) за Хамерсом (б,г) та Тоуром (в,д) з апроксимацією областей мод G та D (700-2000 cm^{-1}) і D2 (2200-3400 cm^{-1})

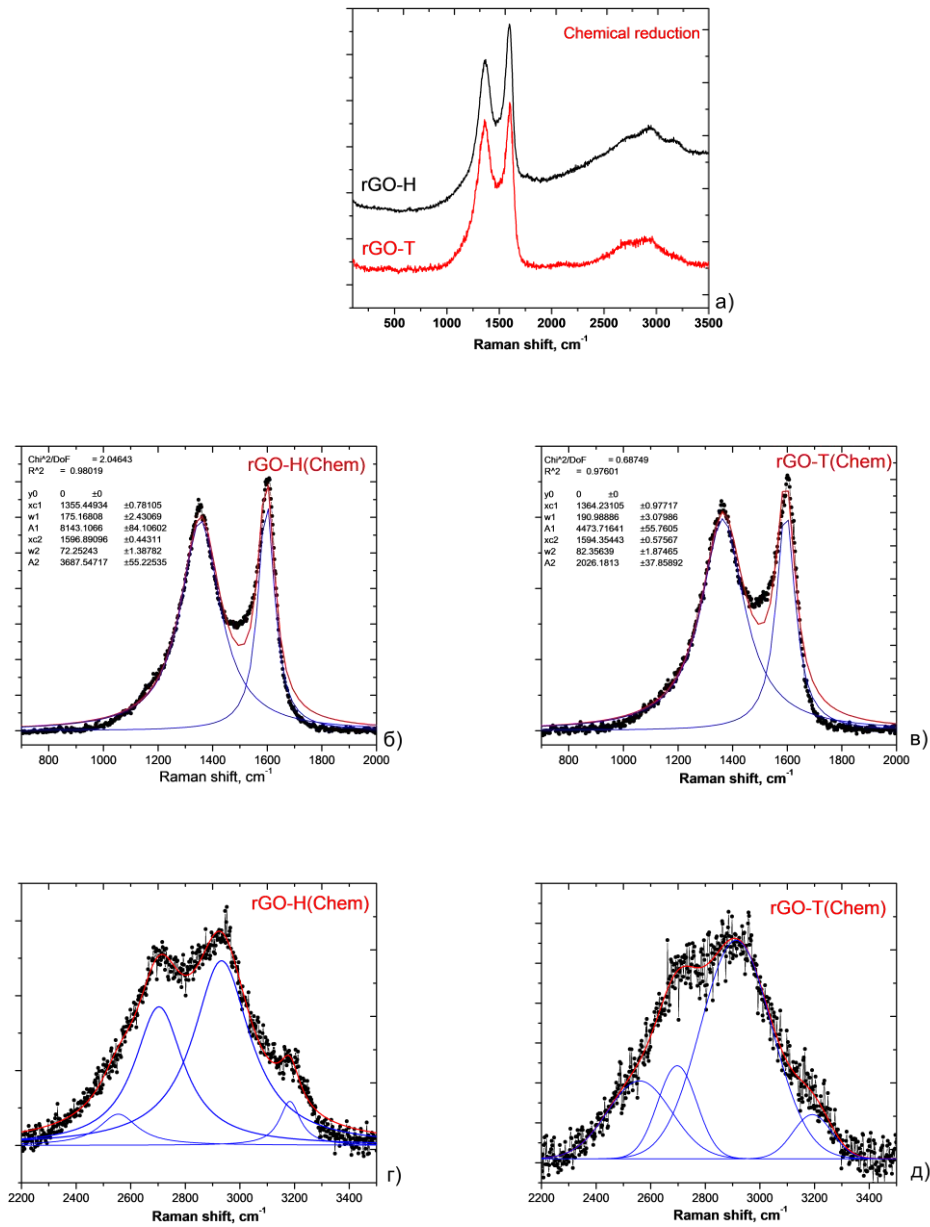


Рисунок 3.9 – Раманівські спектри зразків хімічно відновленого rGO (а), синтезованих на основі GO за Хамерсом (б,г) та Тоуром (в,д) з апроксимацією областей мод G та D (700-2000 cm^{-1}) і D2 (2200-3400 cm^{-1})

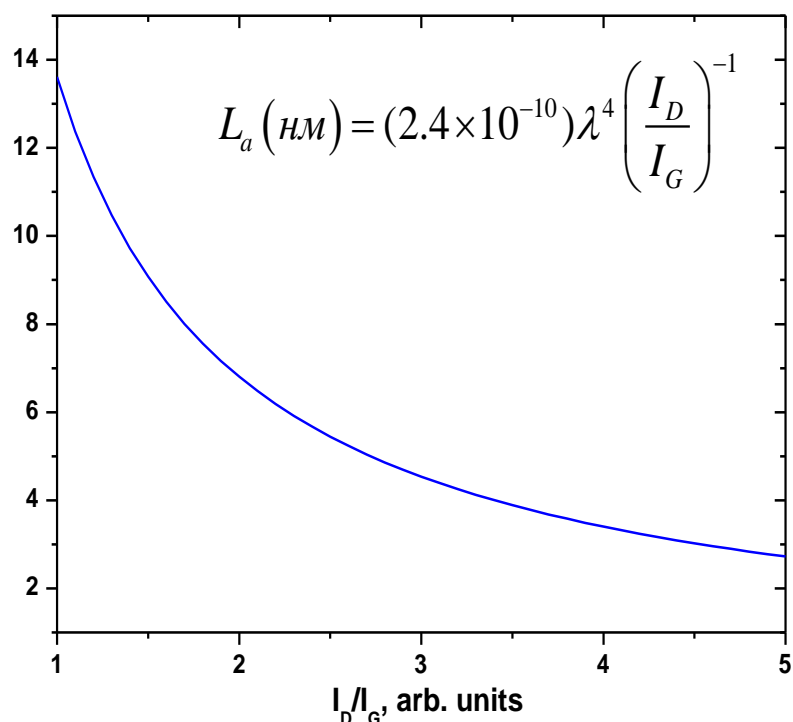


Рисунок 3.10– Середні розміри кристалітів графенового матеріалу як функція відношення інтегральних інтенсивностей D та G смуг раманівського спектру матеріалу

Розраховані на основі цих значень середні розміри частинок матеріалів в базальній площині для зразків GO становлять 7,5-8,0 нм, тоді як процес відновлення спричинює зниження латеральних розмірів, що було також зафіксовано рентгеноструктурним методом. Загалом можна стверджувати про узгодженість даних структурних досліджень зразків графенових матеріалів, отриманими методами рентгенівської дифракції та комбінаційного розсіювання світла.

В ряді робіт, зокрема [91], повідомляється, що 2D-смуга, яка лежить в діапазоні хвильових чисел 2200-3400 см⁻¹ має складну будову, чутливу до кількості графенових шарів в матеріалі. Загалом, можна відзначити, що будова D-смуги визначається характером локальних асиметричних коливних мод – зв'язків у дефектному вуглецевому матеріалі.

Таблиця 3 – Структурні характеристики зразків відновленого оксиду графену отриманого хімічним та мікрохвильовим методами на основі зразків оксиду графену синтезованого за протоколами Хамерса та Тоура, за результатами раманівської спектроскопії

Матеріали, які досліджувались	Метод Хамерса		Метод Тоура	
	I_D/I_G	L_D , nm	I_D/I_G	L_D , nm
Оксид графену	1.70	8.0	1.66	8.2
Хімічне відновлення	2.21	6.2	2.14	6.3
Мікрохвильове відновлення	1.85	7.4	1.81	7.5

Основною причиною при цьому можна вважати розщеплення π та π^* електронних станів атомів карбону. Авторами [92] здійснено широке систематичне узагальнення експериментальних даних, щодо вивчення структури графену та графенових матеріалів методом комбінаційного розсіювання світла. Для моношарового графену D-смуга має синглетну структуру, але вже для матеріалу, в якому присутні два графенові шари D-смуги спостерігається розщеплення на чотири компоненти, тоді як для пакетів з п'яти та більше шарів вона має дублетну будову [93] (рис.3.11). Саме цей варіант спостерігається експериментально в нашому випадку.

Результати апроксимації області D2 смуги ($2200-3400 \text{ cm}^{-1}$) наведено на рис.3.11. Виявлено, що оптимальні результати апроксимації досягаються при використанні 4 компонент. Загалом, аналізуючи дані роботи [92] можна стверджувати, що зменшення числа шарів в пакеті призводить до зсуву положення максимальної за інтенсивністю компоненти 2D-смуги в область менших значень хвильового числа.

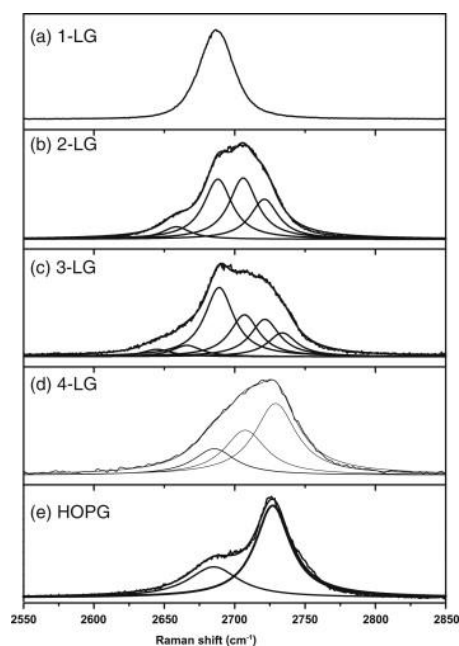


Рисунок 3.11 – Залежність структури D-моди раманівського спектру вуглецевих наноматеріалів від числа графенових шарів в пакеті [92]

3.4 Морфологічні характеристики зразків відновленого оксиду графену, отриманих хімічним та термічно- мікрохвильовим методами

Морфологічні характеристики зразків оксиду графену, відновлених методами хімічним та термічно-мікрохвильовим досліджувалися методом низькотемпературної порометрії. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту, отримані при температурі 77 К представлено на рис. 3.12, а та б. Виявлено, що всі без винятку ізотерми близькі до до IV типу за класифікацією IUPAC [94] що передбачає домінування в цих системах мезопор з відносними розмірами вищими 2 нм. Особливістю ізотерм IV типу, яка відрізняє їх від ізотерм II-го типу і чітко проявляється на експериментальних кривих в нашому випадку є різкий спад значення об'єму десорбованого азоту при значеннях відносного тиску p/p_0 близьких до 0,5.

Водночас для більшості матеріалів спостерігається ріст величини адсорбції азоту при наближенні його тиску до значень тиску насиченої пари (тобто $p/p_0=1$), що пояснюється капілярною конденсацією азоту в мезопорах за перебігу багатократних процесів конденсації - випаровування. Такі особливості ізотерм спостерігалися раніше (зокрема модифікованих алюмосилікатів), були отримані

щілиноподібні пори з плоскопаралельними стінками [95]. Дуже добре це спостерігається на ізотермах адсорбції-десорбції, отриманих для зразків відновленого оксиду графену, отриманих методом дугового розряду авторами [96].

Аналіз отриманих ізотерм адсорбції з метою визначення значень питомої площі поверхні здійснювався в рамках формалізму BET за методикою [97, 98].

Функціональні залежності $1/[a((P_0/P)-1)]=f(P/P_0)$ (де a (моль/г)-молярна кількість адсорбованого азоту, P/P_0 - відносний тиск парів азоту при $T=77$ К) для порошоків відновленого оксиду графену отриманих відновленням дегідратованого оксиду графену з використанням хімічного та мікрохвильового підходів наведено на рис.3.12.

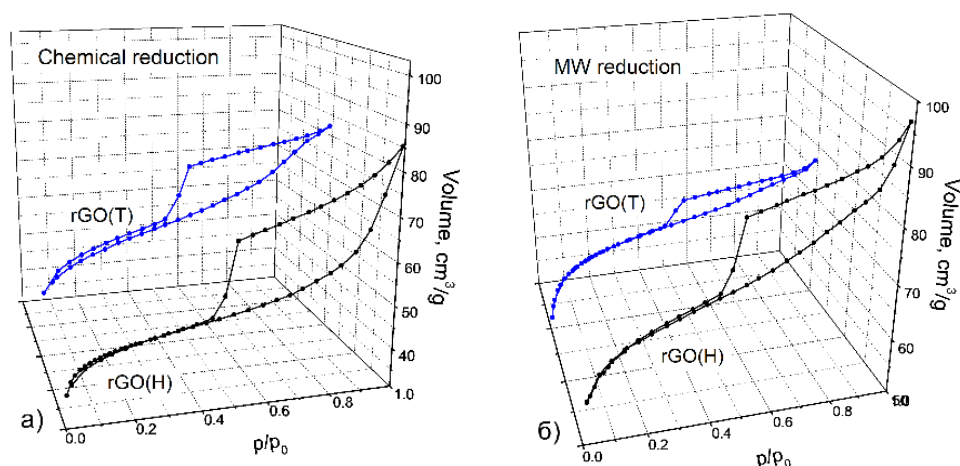


Рисунок 3.12 – Ізотерми адсорбції-десорбції зразків відновленого хімічним (а) та мікрохвильовим (б) rGO, які були синтезовані на основі GO, отриманих за Хамерсом та Тоуром

Значення коефіцієнта детермінації при лінійному наближенні в усіх випадках рівне 0,999-0,998, що свідчить про достовірність отриманих результатів розрахунку величини питомої площі поверхні (рис.3.13 а , б).

Виявлено, що матеріали rGO-Н та rGO-Т, отримані хімічним методом характеризуються значеннями питомої площі поверхні (BET) 172 та 196 м²/г, тоді як мікрохвильове відновлення забезпечує відносно вищі значення – 214 та

243 м²/г, відповідно (рис.3.13 в).Водночас, варто зауважити наступні моменти: підготовка зразків для дослідження методом адсорбційної порометрії передбачає вакуумну дегазацію при температурі 200°С – очевидно, що цей етап впливає на морфологію rGO та ступінь його відновлення.

Відновлений оксид графену, отриманий мікрохвильовим методом є технологічно складним матеріалом внаслідок своєї леткості (подібно до пірогенного кремнезему). Використання rGO в якості компонента композиту передбачає роботу в рідинних середовищах, що в свою чергу вимагає

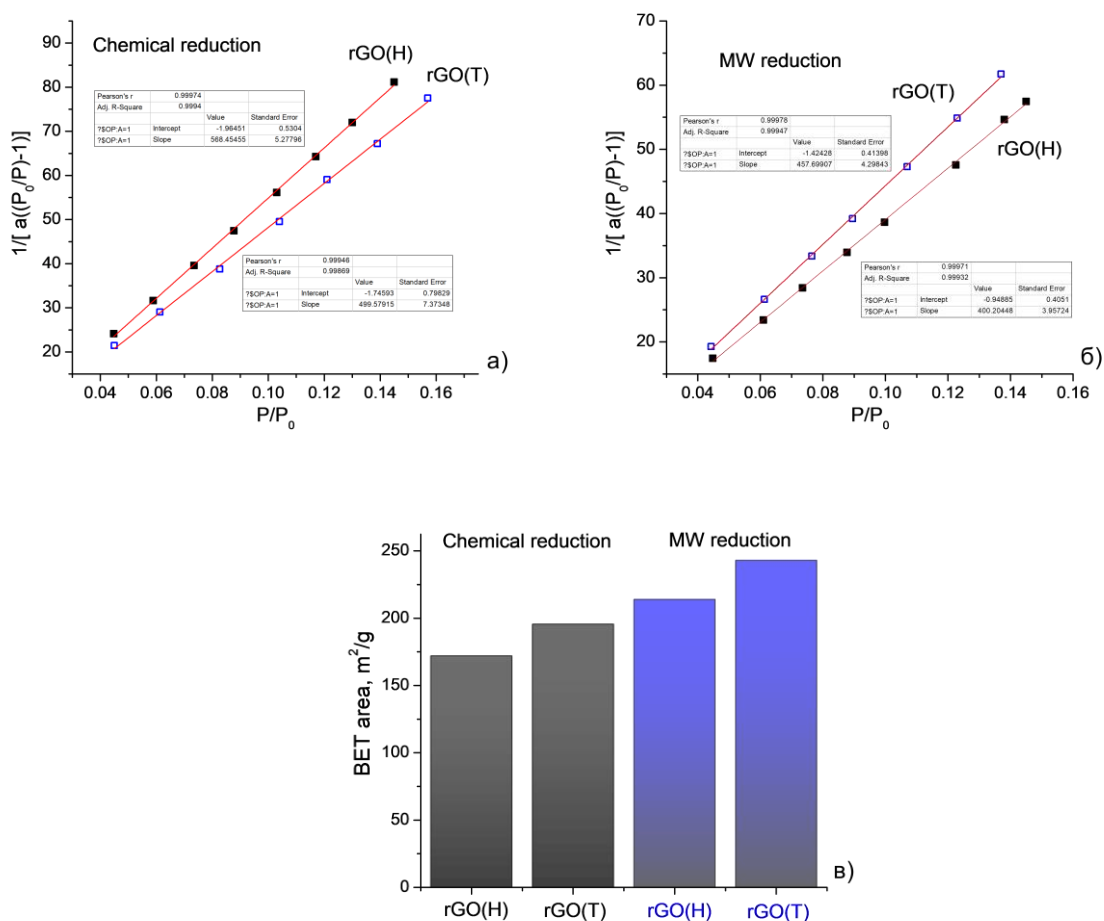


Рисунок 3.13–Залежності $1/[a((P_0/P)-1)]$ як функції відносного тиску парів азоту при $T=77$ К (а-б), а також діаграма що відображає розраховані значення величини питомої площі поверхні для порошків відновленого оксиду графену отриманих хімічним та мікрохвильовим методами (в)

гідрофільних властивостей матеріалу. Отримані при розрахунках результати узагальнено на рис. 3.14.

Отриманий якісний результат про тип пор в досліджуваних матеріалах було використано при аналізі даних адсорбційної порометрії з допомогою формалізму NLDFT [99] в рамках моделі щілиноподібних пор з використанням програмного забезпечення Quantachrome NovaWin 11.0. Загалом, застосований підхід аналогічний до використаного авторами [100].

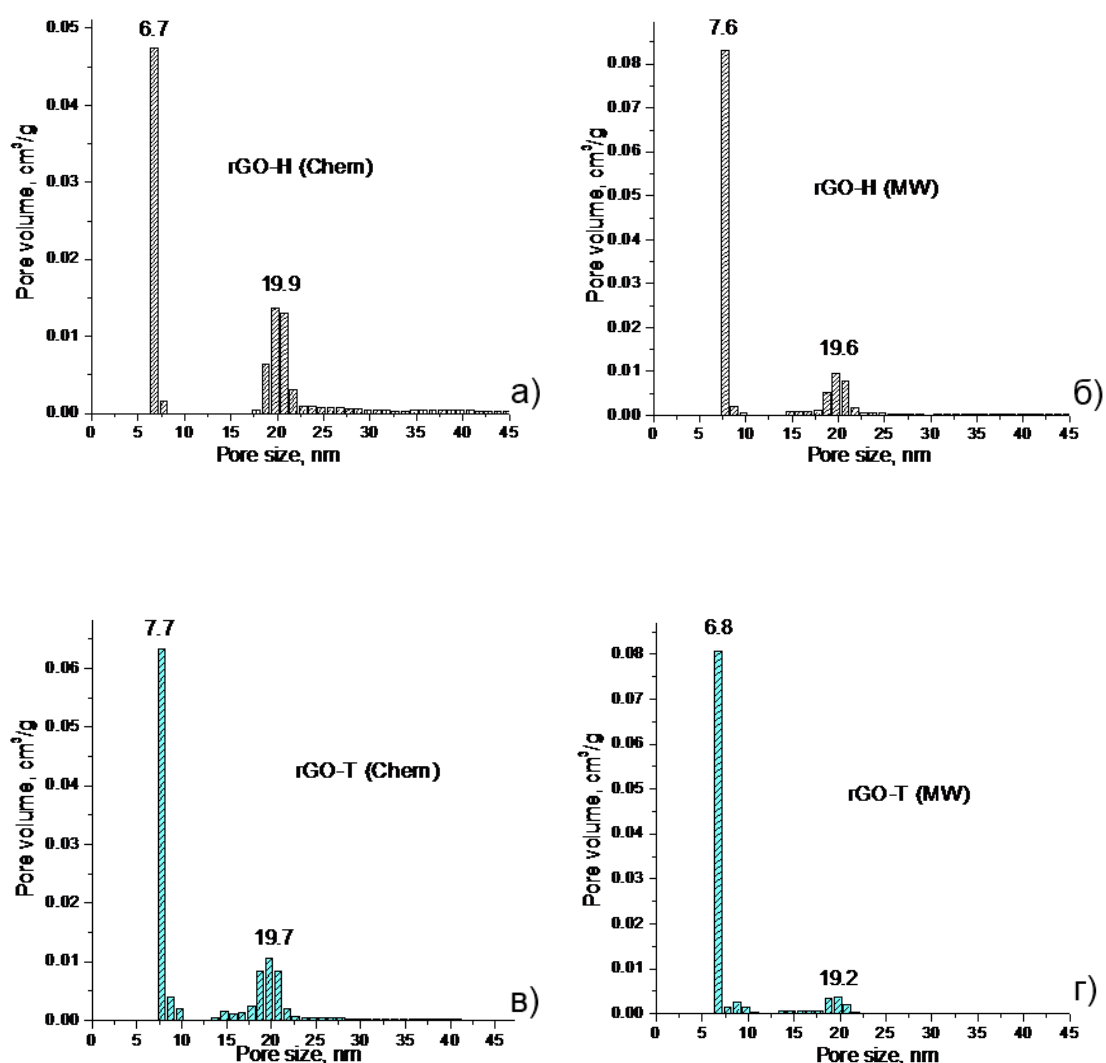


Рисунок 3.14– Розподіли пор за розмірами (NLDFT формалізм, модель щілиноподібних пор), розраховані на основі ізотерм адсорбції-десорбції для зразків rGO, відновленого хімічним (а-б) та мікрохвильовим (в-г) методами, синтезованих на основі GO, отриманого за Хамерсом та Тоуром

Отримані розподіли характеризуються як спільними, так і відмінними рисами. Перш за все, у всіх випадках для всіх зразків можна виділити два характерні розміри пор з максимумами близько 7 та близько 20 нм («малі» та «великі» пори, відповідно). Водночас, тип протоколу походження GO та метод відновлення суттєво впливає на морфологію отриманого матеріалу. Було проаналізовано інтегральні інтенсивності цих двох складових розподілів пор за розмірами (таблиця 4). Таким чином, відносний вміст «малих» пор найменший для зразка rGO-H(Chem), причому для всіх матеріалів, отриманих хімічним відновленням, їх вклад в загальний об'єм пор є меншим чи близьким до вкладу «великих» пор.

Для зразків, отриманих термічно-мікрохвильовим відновленням ситуація протилежна – пори з розмірами в околі 7 нм домінують і для зразка rGO-M(MW) вклад пор з розмірами в околі 20 нм стає мінімальним – близько 17 % від загального об'єму.

Таблиця 4 – Морфологічні характеристики відновленого оксиду графену синтезованого хімічним та мікрохвильовим методами на основі зразків оксиду графену отриманих за протоколами Хамерса та Тоура (за результатами аналізу даних адсорбційної порометрії в рамках NLDFT формалізму)

Метод синтезу	Метод Хамерса		Метод Тоура	
Окіл положення максимуму складової розподілу пор, нм	7	20	7	20
	Відносний вміст компоненти, %			
Хімічне відновлення	34,4	65,6	47,0	53,0
Мікрохвильове відновлення	56,9	43,1	76,5	25,5

Аналізуючи отримані результати, можна припустити, що «малі» пори формуються між пакетами графенових площин, в той час як «великі» пори відповідають об'єму між окремими агрегатами пакетів. Таким чином, максимальною однорідністю, яка передбачає мінімальні розміри агрегатів,

характеризується матеріал, синтезований на основі GO, отриманого за протоколом Тоура з застосуванням мікрохвильового відновлення. Варто зауважити, що в роботі [101] максимум для розподілу пор за розмірами зразків оксиду графену, отриманого з застосуванням в якості відновника борної кислоти у більшості випадків спостерігався в околі 4,5-5,5 нм. Близькі, проте дещо нижчі значення отримано в роботі [85] для оксиду графену за Хамерсом, відновленого аскорбатом натрію.

Зразки оксиду графену, отриманого методом Хамерса та відновленого хімічним і термічно-мікрохвильовим способами було досліджено методами скануючої електронної мікроскопії з елементним аналізом за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Результати представлено на рис.3.15 та рис.3.16.

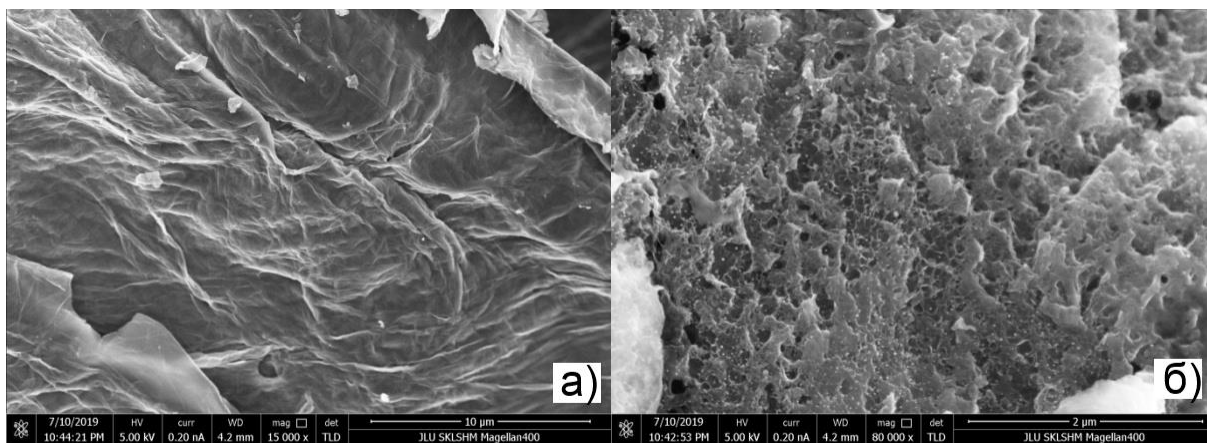
Перш за все варто відмітити різку відмінність між морфологічними характеристиками матеріалами відновлених різними методами– якщо зразок rGO-H(Chem) є порівняно щільний з присутністю циліндричних макропор внаслідок газовиділення (рис.3.15), то матеріал після термічно-мікрохвильового відновлення формується розвпорядкованими пакетами графенових площин, які безпосередньо спостерігаються на SEM зображеннях (рис.3.16).

Встановлено, що атомна концентрація кисню в зразках оксиду графену, відновленого хімічним та термомікрохвильовим методами становить 16 та 14 ат. відсотків, відповідно (рис.3.16). Таким чином, для матеріалів rGO-H(Chem) та rGO-H(MW) відношення атомних вмістів карбону та кисню становить 5,25 та 6,14 відповідно. Для оксиду графіту це відношення атомних вмістів C / O становить 1.62-2.57 [38], тоді як для оксиду графену воно збільшується до 3-4 і вище [102]. Для відновлення оксиду графену відношення атомних концентрацій карбону та кисню лежить в межах 2,8-10,3, причому вміст sp^3 -гібридизованих зв'язків карбоні зменшується до 10–20 ат.% [87], при цьому очікувано зменшується вміст C-O-C і C-O групи, та зростає присутність зв'язків C-OH і C-OOH груп. Саме формування додаткових молекул води при відновленні завдяки

дисоціації кисень-вмісних груп призводить до додаткової ексфоліації графенових шарів, що спостерігається в цьому випадку.

Експериментальні дані про відносно невелику відмінність у відношенні атомних вмістах карбону та кисню для зразків rGO за Хамерсом узгоджується з результатами про структурні особливості цих зразків, які було отримано методами рентгенівської дифрактометрії та раман-спектроскопії.

Мапи елементного складу поверхні досліджуваних матеріалів свідчать про рівномірний характер розподілу кисень-вмісних функціональних груп для відновленого оксиду графену (рис.3.15, 3.16). Загалом, можна зазначити, що значення відношення вмістів C / O визначається як умовами синтезу GO, так і особливостями перебігу процесу окиснення (відносна кількість та склад окиснювача, тривалість та температура процесу окиснення, присутність та характер активуючого впливу), а також особливостями процесу відновлення.



C Kα1_2

O Kα1

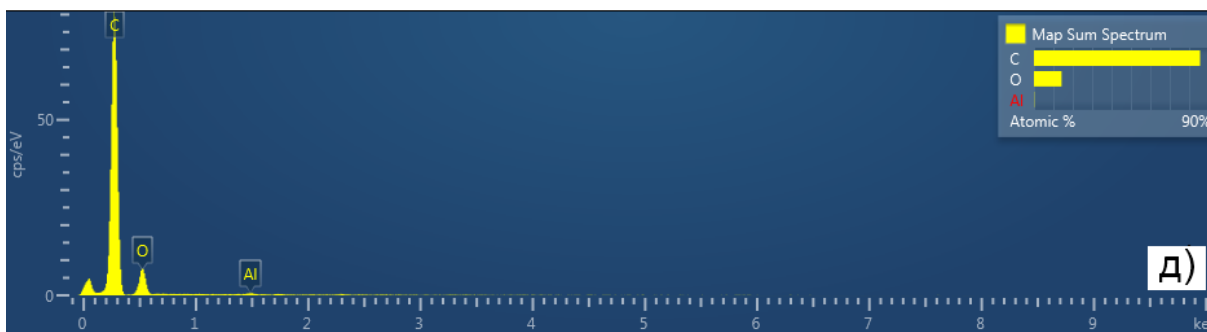
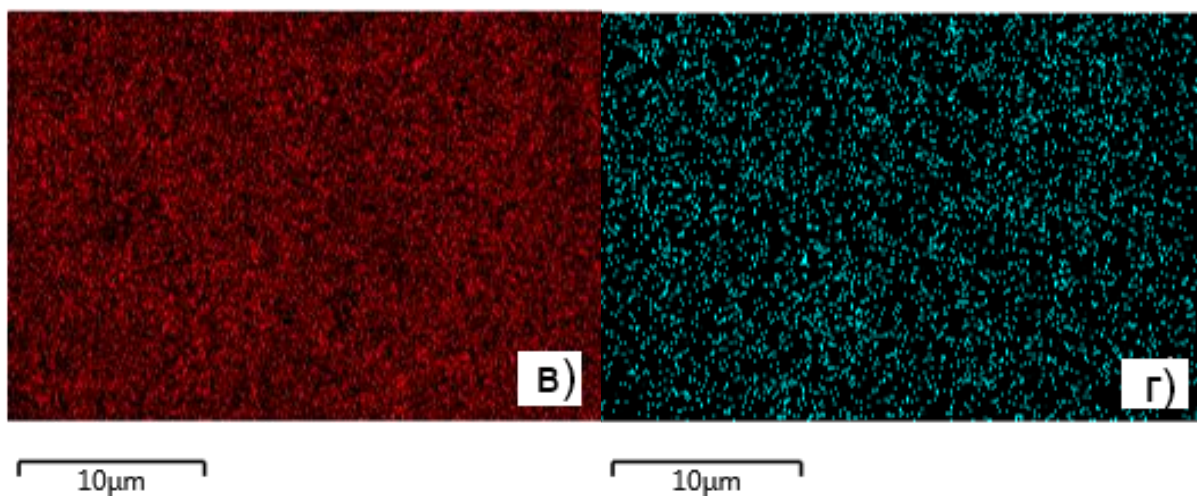
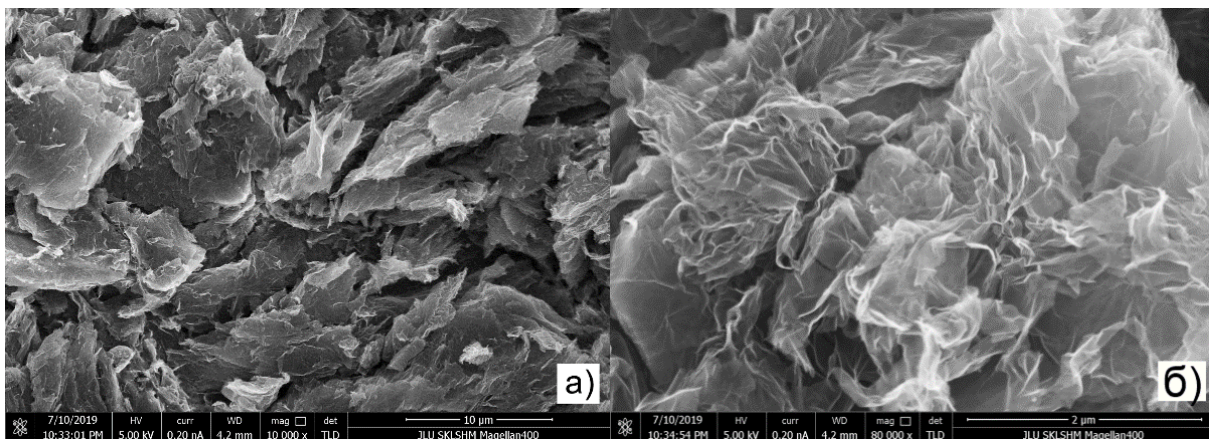


Рисунок 3.15– Результати СЕМ та EDX аналізу зразка оксиду графену, отриманого за методом Хамерса та відновленого хімічним методом з застосуванням гідразину



C K α 1_2

O K α 1

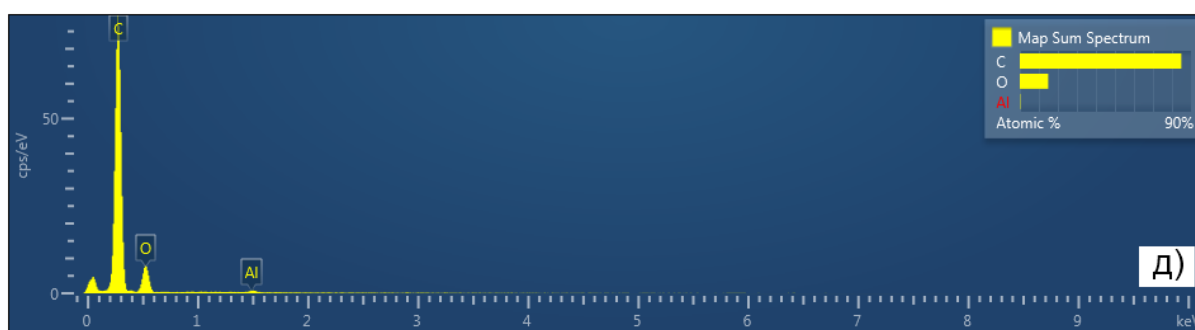
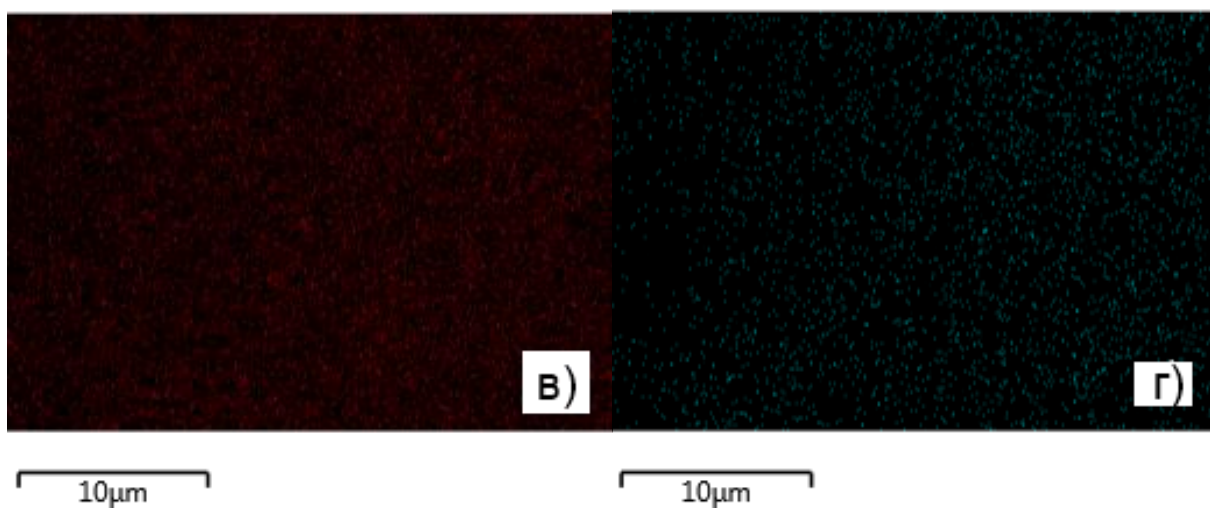


Рисунок 3.16 – Результати СЕМ та EDX аналізу зразка оксиду графену, отриманого за методом Хамерса та відновленого термо-мікрохвильовим методом.

3.5 Електрофізичні властивості графенових матеріалів

Електричні властивості отриманих зразків відновленого оксиду графену є критично важливими для можливості подальшого використання їх в якості компоненти композитного електрода гібридного суперконденсатора, оскільки добра електрична провідність є передумовою реалізації швидких окисно-відновних процесів на поверхні частинок. Водночас, оксид графену, та відновлений оксид графену, завдяки розвиненій поверхні та наявності на цій поверхні іміобілізованих функціональних груп проявляє як ємнісні так і псевдоємнісні властивості. Як результат, очікується кореляція між електрохімічними характеристиками електродних матеріалів та електрофізичними параметрами їх графенової компоненти.

Методика експерименту

Діаграми Найквіста для зразків GO і rGO отримувалися в температурному діапазоні 25-200°C для діапазону частот 0,1 -10⁵ Гц. Для вимірювання, матеріали шляхом пресування (зусилля 0,5-0,6 ГПа, прес П-10) формувалися у вигляд циліндрів з діаметром 25 мм та висотою 0,75-1,00 -мм. З отриманих імпедансних спектрів із врахуванням геометрії зразка розраховувалися значення питомої провідності.

Імпедансні дослідження вихідного графіту

Важливим етапом, без якого є неможливим порівняльний аналіз отриманих результатів, є атестація властивостей вихідних матеріалів. Експериментальні залежності питомої провідності вихідного графіту були отримані в діапазоні частот 10⁻²-10⁵ Гц, та в діапазоні температур 25-200°C з кроком 25°C.

Отримані при різних температурах частотні залежності електричної провідності зразків графіту в області високих частот демонструють зменшення провідності з ростом частоти, що є результатом проявів скін-ефекту. Температурні залежності $\sigma(T)$ було апроксимовано із застосуванням моделі Друде

(рис.3.17): $\sigma(T) = \frac{\sigma_{dc}}{1 + \omega^2 \tau^2(T)}$, де σ_{dc} – провідність при постійному струмі, τ –

середній час релаксації провідності, $\tau = \tau_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$. Отримані результати представлено на рис.3.17, б-в. Виявлено, що спад провідності з ростом температури в досліджуваному діапазоні практично припиняється в інтервалі 100-125°C. Побудова Арреніуса для температурної залежності часів релаксації дозволила розрахувати значення енергії активації процесу

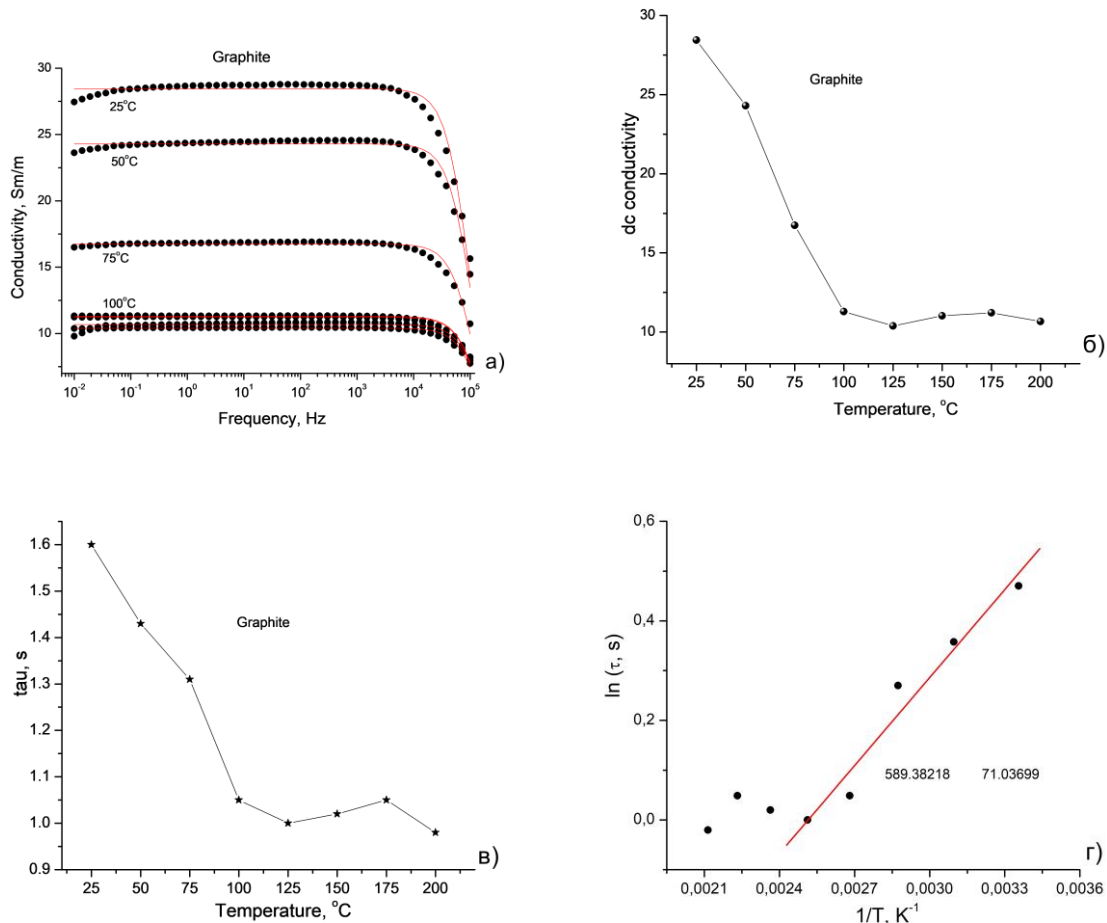


Рисунок 3.17 –Результати температурного-частотних залежностей електричної провідності вихідного графіту для температур в діапазоні 25-200°C(а); температурні залежності σ_{dc} і часу релаксації τ ; (б-в); побудови Арреніуса для σ_{dc} і τ з його лінійним апроксимацією (г)

3.6 Імпедансні дослідження зразків оксиду графену отриманого методами Хамерса та Тоура.

Частотні залежності питомої провідності зразків оксиду графену, отриманих за різними протоколами представлено на рис.3.18. Додатково представлено температурні залежності значень питомої провідності цих матеріалів при різних частотах.

Провідність усіх досліджуваних зразків оксиду графену зростає з наступним різким спадом, причому температура зміни характеру провідності залежить від протоколу отримання зразка. Зокрема, для матеріалу GO-H та GO-T ця зміна відбувається при температурах близько 150°C та 150-175°C, відповідно. Водночас

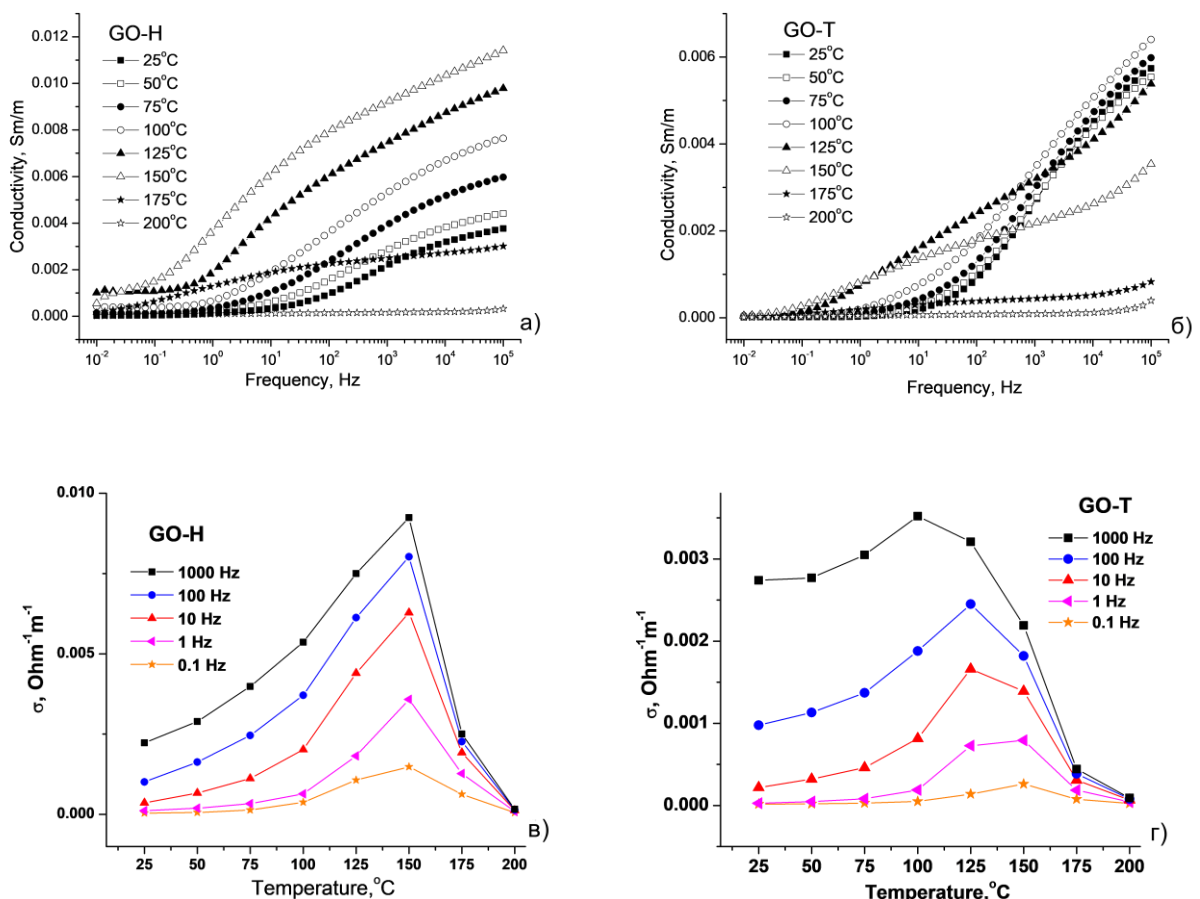


Рисунок 3.18 – Частотно-температурні залежності дійсної частини питомої електричної провідності зразків оксиду графену, отриманими за протоколами Хамерса (а,г), Тоура (б,д)

для матеріалу отриманого за протоколом Тоура це значення близьке до 100°C. Можна зауважити, що для матеріалів GO-T та GO-H спостерігається зсув значення в область нижчих температур з ростом частоти струму, в той час як для випадку температурно-частотної залежності провідності матеріалу, отриманого за протоколом Хамерса такої тенденції не фіксується.

Закономірності можна також виявити і в частотних залежностях питомої провідності від частоти ($\sigma(f)$). Для усіх матеріалів спостерігається монотонний ріст провідності зі збільшенням частоти струму, причому з ростом температури термообробки залежність $\sigma(f)$ набуває виду, характерного для структурно розпорядкованих напівпровідників з перколяційним типом перенесення заряду.

Спостережувані зміни електричної провідності зразків оксидів графену з ростом температури можна інтерпретувати як наслідок проявів протонної провідності. Відомо, що протонна провідність може бути реалізована за посередництвом гідрофільних поверхневих функціональних груп, зокрема -ОН, -COOH, та C-O-C, імобілізованих на поверхні та краях графенових листів, що формують пакети GO [103]. За цих умов зарядовий транспорт можна пояснити перескоковим механізмом провідності Гротгуса [104].

Рядом авторів, зокрема [103], спостерігався ріст електричної провідності оксиду графену зі збільшенням відносного вмісту молекулярної води чи гідроксильних груп у структурі GO. Зокрема, в роботі [105] авторами спостерігалось збільшення питомої електричної провідності одношарового оксиду графену з $6 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ См/м за близьким до лінійного закону при збільшенні вмісту води в матеріалі з 55 до 90 мас.%. Таким чином, зменшення провідності при збільшенні температури пояснюється дегідратацією оксиду графену. Для перевірки наявності присутності незалежного від температури механізму зарядового транспорту реалізується процедура нормування залежностей $\sigma(f)$ до величини σ_{dc} [106]. Відповідно до висновків роботи [107] протонна провідність, що реалізується за схемою Гротгуса може вважатися домінуючим механізмом

зарядового транспорту для гідратованого оксиду графену та відновленого оксиду графену.

В загальному випадку цей механізм передбачає координовані переходи протонів між парами молекул води, що формують розгалужені ланцюги (рис.3.19).

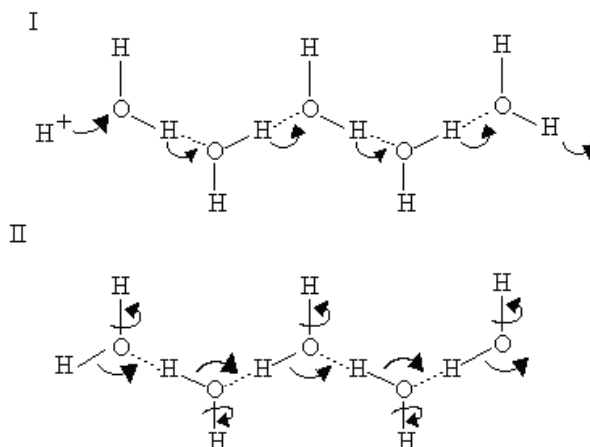


Рисунок 3.19 –Схема протонної провідності за механізмом Гротгуса

Ймовірним є також механізм перенесення заряду через міграцію протонів між епоксидними групами, абсорбованих на листах графену, з можливістю їх переходу з одного листа на інший через пори та дефекти структури, що передбачає важливість поверхневої густини епоксидних груп. Теоретичний опис процесу переносу заряду передбачає формування каналів провідності, опір яких різко зменшується в порівнянні з опором інших частинок матеріалу [108]. Як результат, можна очікувати різку залежність для протонної провідності як від температури, так і від частоти. Провідність за умови перебігу перколяційних активаційно-чутливих процесів зарядового транспорту можна описати, використовуючи співвідношення: $\sigma = \frac{ne^2 d^2 \nu}{kT} \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$ [109], де E_a – енергія активації пересkokів між структурними одиницями, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, $A = \frac{ne^2 d^2 \nu}{kT}$ – коефіцієнт, що є функцією частоти

перескоку частинки (в нашому випадку протона) від відстані між положеннями локалізації (координованими гідроксильними групами, іммобілізованими на поверхні листів оксиду графену).

Для розрахунку енергії активації процесу перколяційного переносу заряду було застосовано аналіз залежностей $\sigma(T)$ для зразків оксидів графену, отриманих за різними протоколами. Побудови Арреніуса в координатах $\ln(\sigma T) - T^{-1}$ апроксимувалися лінійними функціями, результати апроксимації наведено на рис.3.20. За кутовими коефіцієнтами нахилу лінійної частини було розраховано значення енергії перколяційної провідності для оксидів графену отриманих за різними протоколами та їх частотну залежність (рис. 3.20 а, б).

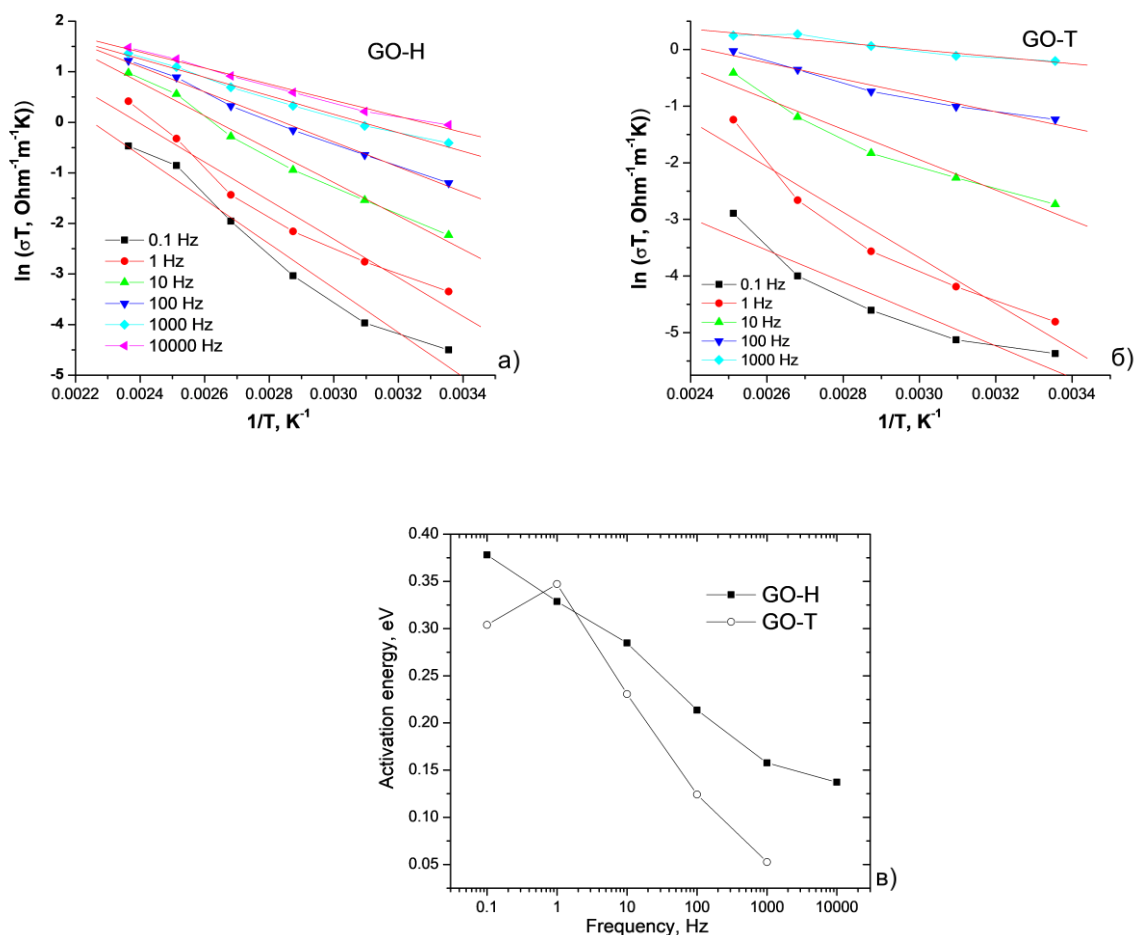


Рисунок 3.20 – Побудови Ареніуса для частотно-температурних залежностей величини протонної провідності зразків оксидів графену, отриманих за протоколами Хамерса та Тоура (а-б), а також частотні залежності величини енергії активації провідності цих матеріалів (в)

Виявлено, для всіх матеріалів ріст частоти викликає зменшення енергії активації провідності. Зразки GO-H та GO-T при низьких частотах володіють близькими значеннями енергії активації протонної провідності – близько 0,30-0,37 eV.

Очевидно, що основну роль в даному випадку відіграють морфологічні відмінності між матеріалами отриманими за різними протоколами (лінійні розміри частинок-пакетів, кількість площин в пакеті) та стан їх поверхні (концентрація та тип функціональних поверхневих груп), які в свою чергу визначатимуть ступінь гідратованості матеріалу.

Водночас, швидкість зменшення E_a з ростом частоти є порівняно вищою для матеріалу GO-T – вона зменшується до 0,05 eV, тоді як для GO-H вона не знижується нижче 0,15 eV. Для матеріалу, отриманого за розробленим протоколом, значення енергії активації змінюється з ростом частоти з найменшим розмахом – від 0,21 до 0,15 eV.

Відповідно до висновків роботи [105] енергія активації процесу міграції протонів між молекулами води, локалізованими між графеновими площинами для багатошарових пакетів оксиду графену може в декілька разів перевищувати значення для одношарових фрагментів матеріалу.

3.7 Електрофізичні властивості оксиду графену отриманого за різними протоколами та відновленого хімічним і мікрохвильовим способами

Як вже згадувалося, провідність GO є порівняно невисокою внаслідок порушення міжатомних зв'язків, що формуються при sp^2 -гібридизації. Ширина забороненої зони для оксиду графену при кімнатній температурі за повідомленням [110] складає близько 1,7 eV, тоді як рухливість носіїв складає близько $0,25 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ [111]. З точки зору зонної теорії оксид графену має властивості широкозонного напівпровідника. Таке відновлення викликає підвищення питомої електропровідності в результаті видалення кисневмісних поверхневих груп. Важливо, що відновлення зменшує та в кінцевому випадку усуває протонну складову гідрофільність з одночасною диспергацією матеріалу.

Провідність матеріалів, отриманих хімічним відновленням оксидів графену є значно вищою (рис.3.21), проте частотні залежності дійсної частини провідності при температурах, менших 125-150°C володіють рисами, характерними для оксиду графену.

Зокрема, для всіх матеріалів в діапазоні частот 100-1000 Гц при температурах нижчих за температуру дегідратації, спостерігається плато, ширина якого зростає з наближенням до температури, при якій протонний механізм провідності перестає бути домінуючим. Після цього, як і для випадку зразків оксиду графену, спостерігається різкий спад провідності, причому спектри провідності отримані для зразків rGO при температурах 175-200°C характеризуються дуже слабкою частотною залежністю (рис.3.22).

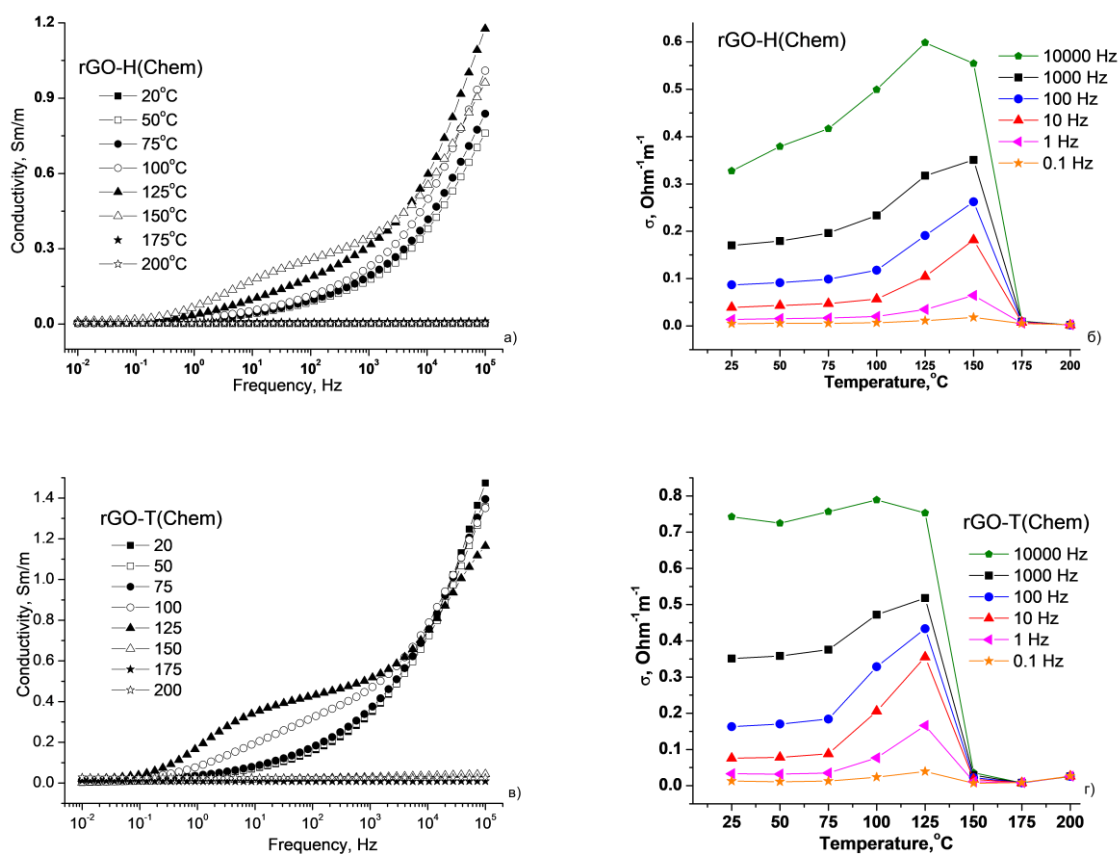


Рисунок 3.21– Частотно-температурні залежності дійсної частини питомої електричної провідності зразків відновленого оксиду графену, синтезованого хімічним методом на основі матеріалів, отриманими за протоколами Хамерса (а-б) та Тоура(г-д)

Застосування побудови Арреніуса дозволило розрахувати значення енергій активації перколяційної провідності та її частотну залежність для зразків відновленого хімічним методом оксиду графену. Результати лінеаризації залежностей $\ln(\sigma T)$ як T^{-1} наведено на рис.3.23 а-б. Розраховані частотні залежності значень енергії активації для rGO, отриманих методом хімічного відновлення зразків GO, володіють рядом характерних особливостей (рис. 3.23 в).

Енергії активації спадали з ростом частоти, в цьому випадку для двох матеріалів спостерігаються максимуми енергій активації в діапазоні частот 1-10 Гц.

Всі зразки незалежно від протоколу синтезу при високих частотах характеризуються приблизно однаковими значеннями енергії активації провідності – близько 0,07-0,08 еВ. Загалом, можна відзначити близькість електричних властивостей матеріалів rGO-H(Chem) та rGO-T (Chem). Можна стверджувати, що незважаючи на зниження ролі механізму провідності Гротгуса,

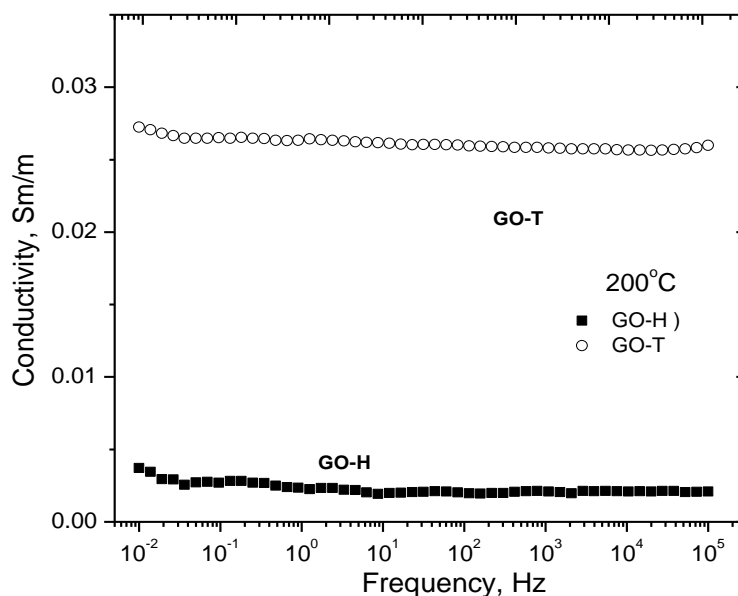


Рисунок 3.22– Частотні залежності дійсної частини електричної провідності відновленого оксиду графену, синтезованого хімічним методом на основі матеріалів, отриманими за протоколами Хамерса та Тоура. Температура зйомки – 200°C.

міграція протонів через мережу водневих зв'язків між інтеркальованими молекулами води продовжує відігравати важливу роль при транспорті заряду в хімічно-відновленому оксиді графену.

Аналогічна схема досліджень була реалізована для зразків rGO, відновлення якого відбувалося мікрохвильовим способом. Варто зауважити, що в такому випадку мікрохвильове опромінення може вважатися фактором ініціації швидкого нагріву (тобто основну роль відіграє потужність опромінення, а не характеристики радіохвиль в сантиметровому діапазоні, наприклад, їх довжина), тому сам метод відновлення правильно було б назвати термічно-мікрохвильовим.

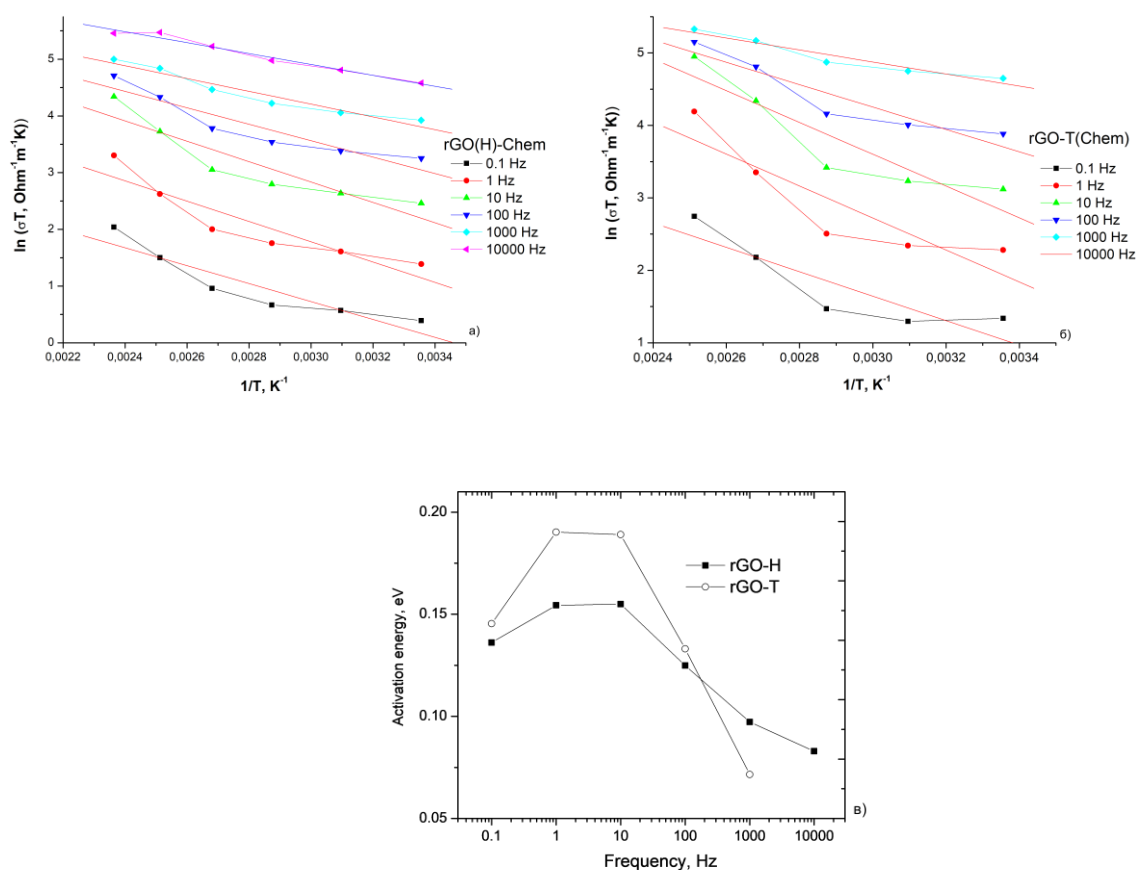


Рисунок 3.23.– Побудови Арреніуса для частотно-температурних залежностей перколяційної провідності зразків відновленого хімічним методом оксиду графену на основі продуктів, отриманих за протоколами Хамерса та Тоура (а-б), а також частотні залежності величини енергії активації провідності цих матеріалів (в)

Частотні залежності питомої електропровідності отриманих матеріалів та температурні залежності провідності при різних частотах для зразків оксидів графену різного походження, відновлених мікрохвильовим нагрівом наведено на рис. 3.24.

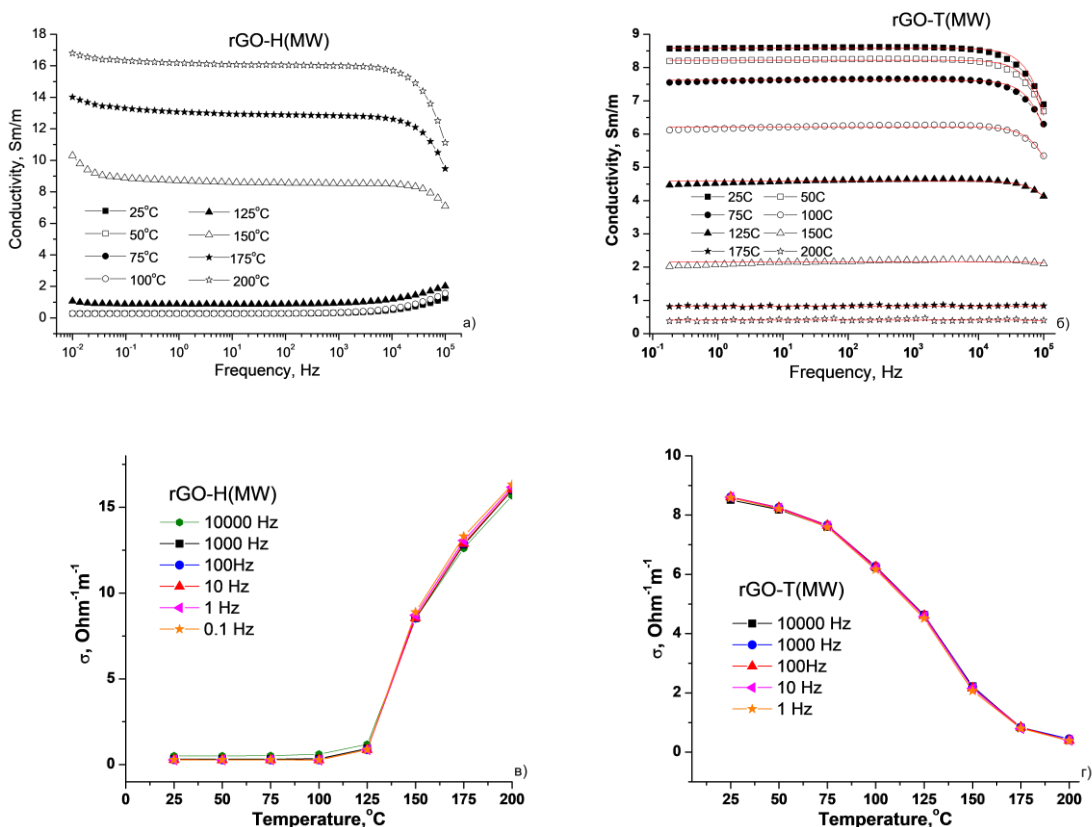


Рисунок 3.24. – Частотні (а-б) температурні (в-г) залежності дійсної частини питомої електричної провідності зразків відновленого оксиду графену, отриманого термічно-мікрохвильовим способом на основі матеріалів, синтезованих за протоколами Хамерса та Тоура

Для зразків відновлених термічно-мікрохвильовим способом спостерігаються відмінні залежності питомої електропровідності з ростом температури, хоча практично у всіх випадках не зафіксовано частотної дисперсії залежності $\sigma(T)$. Для зразка rGO-H(MW) питома провідність практично не змінюється до температури 125 $^{\circ}\text{C}$ з наступним різким зростанням до значень, близько 15 $\text{Ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$.

Частотні залежності отримані при температурах до 125°C характеризуються зростанням провідності в області високих частот (описується формалізмом Джоншера [112]), тоді як для температурного діапазону 150-200°C ця залежність в області високих частот є типовою для випадку проявів скін-ефекту (описується формалізмом Друде).

Водночас для двох інших зразків ця залежність принципово інша. Для матеріалу rGO-T(MW) спостерігається монотонний спад провідності з ростом температури, причому для всіх температур зйомки частотні залежності провідності характеризуються Друде-типом зміни провідності.

Спостережувані експериментально закономірності можна пояснити в рамках наступної моделі. Перш за все, можна однозначно стверджувати, що мікрохвильовий нагрів дозволяє досягнути відносно вищих ступенів відновлення, порівняно з хімічним (в рамках умов експерименту, застосованих в роботі).

Водночас, відмінності в структурному впорядкуванні матеріалів rGO-H (MW) та rGO-T(MW) можуть бути описані з точки зору відсутності на дифрактограмах матеріалу, на основі GO за протоколом Хамерса рефлексу (10) в діапазоні кутів лічильника 42-43°, в той час як для матеріалу за Тоуром цей рефлекс чітко спостерігається. Пік виникає для випадку наявності далекого порядку в розміщенні атомів вуглецю в кристалографічній площині (100) за умови що товщина пакетів таких площин не перевищує 7-10 шарів [113]. Таким чином, матеріал rGO-H(MW) характеризується відсутністю такого порядку або відносно "товстими" пакетами. Зростання провідності з ростом температури в цьому випадку можна пояснити перколяцією носіїв струму між пакетами, за умови відносно високої провідності матеріалу в межах окремого пакету. Можна припустити наявність в частинках GO-H графітового ядра. Відносно менша товщина пакетів та вища дисперсність для матеріалу rGO-T(MW) є причиною вищої концентрації кисневмісних поверхневих груп, яке при цьому створюється кращі умови для їх усунення, що пояснює відносно плавніший спад провідності з ростом температури, зумовлений домінуванням вкладу в транспорт носіїв заряду

саме приповерхневих областей "тонких" кристалітів rGO, що і створює умови, коли вплив скін-ефект стає основним фактором впливу.

Узагальнюючи отримані результати та спираючись на ідеї, висунуті в роботі [81], можна стверджувати, що зразки відновленого оксиду графену для випадку всіх систем складають з агрегованих пакетів графенових площин, розміри яких залежать від застосованого методу синтезу GO. Збільшення міжшарової відстані в цьому випадку можна поставити у відповідність до росту концентрації епоксидних поверхневих груп. Це твердження узгоджується з результатами роботи [47], відповідно до яких виключення з протоколу синтезу NaNO_3 , збільшення відносного вмісту KMnO_4 та зміна співвідношення між сірчаною та ортофосфорною кислотами викликають ріст ефективності процесу окиснення, що супроводжується збільшенням ймовірності отриманням регулярної структури вуглецевого каркасу в межах базальної площини. Відповідно до висновків роботи [81] метод Тоура дозволяє отримати оксид графену з відносно меншою концентрацією дефектів в межах базальної площини порівняно з матеріалами отриманими за Хамерсом. Відповідно до цього, використання протоколу синтезу передбачатиме отримання матеріалу з підвищеною концентрацією епоксидних груп на поверхні та на краях ароматичних кілець, що формують графенові площини всередині пакетів, що очевидно і визначатиме електричні властивості відновленого оксиду графену хімічним методом за участі гідразину [114]. При мікрохвильовому нагріві виділення кисню викликає збільшення міжшарової відстані та призводить до зменшення електропровідності rGO-M(MW) за рахунок руйнування структури sp^2 -вуглецю. Повністю відновлені графенові моношари за умов кімнатної температури володіють значеннями провідності в діапазоні 5-200 Ом/м [115], причому провідність очікувано зростає із збільшенням кількості атомів карбону у sp^2 -гібридизованому стані [116]. Для зразків оксиду графену частково відновленого хімічним методом очевидно реалізуються два механізми провідності– транспорт носіїв заряду в графенових пакетах та стрибкоподібне переміщення носіїв заряду між окремими пакетами. В цьому випадку особливості морфології та структурного впорядкування матеріалів, отриманих різними

способами, матимуть критичний вплив на електрофізичні властивості. Для структурного однорідного rGO-Н домінуватиме міграція заряду у відносно «більших» пакетах матеріалу з дещо нижчими значеннями енергії активації. Порівняльний аналіз значень питомої площі поверхні та питомої провідності в наближенні постійного струму (рис.3.25), виявив, що спостерігається різкий (приблизно на порядок) ріст величини питомої провідності rGO при переході від хімічного до термічно-мікрохвильового методу відновлення. Збільшення величини провідності з ростом питомої площі поверхні матеріалів на перший погляд видається нелогічним.

Ймовірною в даному випадку є конкуренція двох процесів- зменшення опору матеріалу внаслідок усунення поверхневих кисневмісних груп з одночасним збільшення вкладу електронного механізму та одночасне збільшення опору матеріалу внаслідок його додаткової диспергації.

Навіть частково відновлений оксид графену внаслідок видалення кисневмісних груп набуває гідрофобних властивостей, тому отримати стійку та наукоємну інформацію про ступінь відновлення оксидів графену, отриманих з

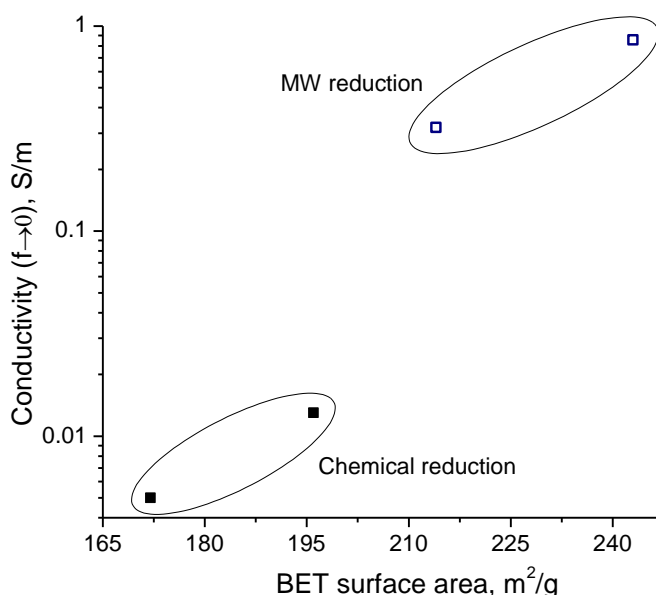


Рисунок 3.25– Залежність між значенням питомої провідності зразків rGO, отриманих хімічним і термічно-мікрохвильовим методами на основі GO, синтезованого за протоколами Хамерса та Тоура та величинами питомої площі поверхні цих матеріалів

використанням хімічного та термічно-мікрохвильового методів за допомогою оптичної спектроскопії після кількох спроб не вдалося.

3.8. Дослідження електрохімічних властивостей відновленого оксиду графену методом циклічної вольтамперометрії

Електрохімічні властивості отриманих матеріалів тестувалися методами вольтамперометричного циклювання з використанням стенду Tionit P.2.2. Півелементи для досліджень формувалися на основі оксиду графену, синтезованих за протоколами Хамерса та Тоура і відновленого хімічним та термічно-мікрохвильовим методами.

Електродна композиція складалася з графенового матеріалу (85 мас. %), струмопровідної добавки– ацетиленової сажі Linyi Gelon LIB Co., Ltd (10 мас. %) та PVDF (5 мас. %) в ролі зв'язуючого агента. Електродна композиція представляла собою гомогенну пасту на основі N-метил-піролідону, яка механічним способом наносилася на попередньо очищену та зневоднену нікелеву сітку. Електрод сушили при 90°C впродовж 6 годин. Як електроліт застосовувався 33 мас. % водний розчин *KOH*. Тестування здійснювалися в трьохелектродних комірках з платиновим протиелектродом (ЕВП-0.8) та хлор-срібним електродом порівняння (ЕВЛ-1М3.1).

Потенціодинамічне циклювання здійснювалося при значеннях швидкостей сканування потенціалу 5, 10, 20, 30, 40 та 50 мВ/с. Циклічні вольтамперограми для електродів на основі rGO, хімічним та термічно-мікрохвильовим відновленням оксиду графену, синтезованого за протоколом Хамерса представлено на рис. 3.26 а-б.

Для матеріалу, отриманого термічно-мікрохвильовим методом ЦВА-криві загалом мають типовий вигляд, характерний для пористих вуглецевих матеріалів, в той час у випадку матеріалу, отриманого хімічним методом чітко спостерігаються прояви окисно-відновних процесів в широкому діапазоні значень потенціалів. Форма ЦВА кривих в цьому випадку близька до результатів, отриманих в роботі [117].

Аналіз ЦВА кривих дозволив розрахувати значення питомої ємності C використовуючи рівняння: $C = \int_{U_1}^{U_2} I(U)dU/2ms(U_2 - U_1)$, де U_1 і U_2 – границі потенціального вікна, в якому здійснювалося циклювання, $I(U)$ – функція залежності струму від напруги, m – маса електродного матеріалу, s – швидкість сканування потенціалу. Для випадку електродів на основі матеріалі rGO-H, отриманих як хімічним, так і мікрохвильовим методами, спостерігається спад питомої ємності з ростом швидкості сканування потенціалу. Експериментальні залежності питомої ємності від швидкості сканування для електродів на основі матеріалів rGO-H (Chem) та rGO-H(MW) були апроксимовані

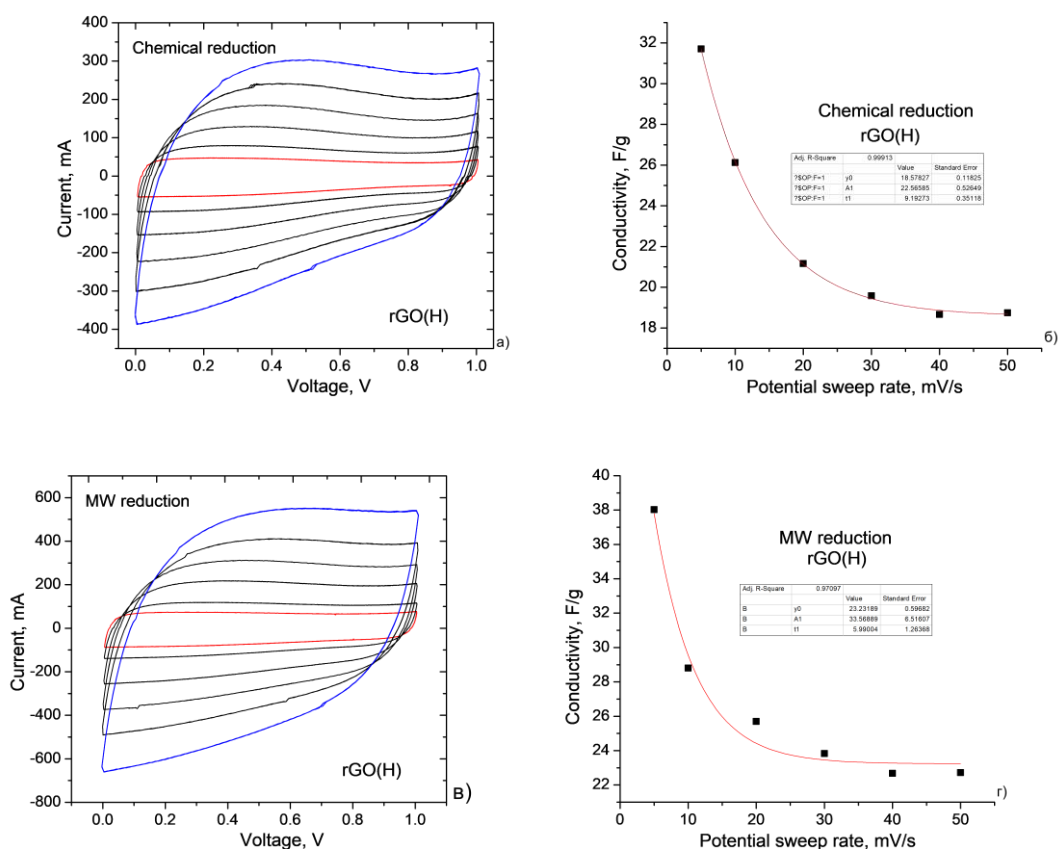


Рисунок 3.26– Циклічні вольтамперограми півелементів на основі з електродами на основі відновленого хімічним (а,в) та термічно-хвильовим способами оксиду графену, отриманого за протоколом Хамерса та залежності питомої ємності від швидкості сканування потенціалу (б,г)

емпіричними (рис. 3.27) функціями $C = C(s \rightarrow \infty) + C(\max) \exp\left[-\frac{s}{K}\right]$. Правомірність використання такого підходу підтверджується значеннями коефіцієнтів детермінації – 0,999 та 0,971, відповідно. Рівноважні значення питомої ємності при $s \rightarrow \infty$ для матеріалів rGO-H (Chem) та rGO-H(MW) рівні 18,6 та 23,2 Ф/г, відповідно.

Зважаючи на те, що час формування ПЕШ значно менший (на порядки) за характерні часи перебігу окисно-відновних реакцій, то отримані значення $C(s \rightarrow \infty)$ можна вважати близькими до значення електростатичної складової ємності.

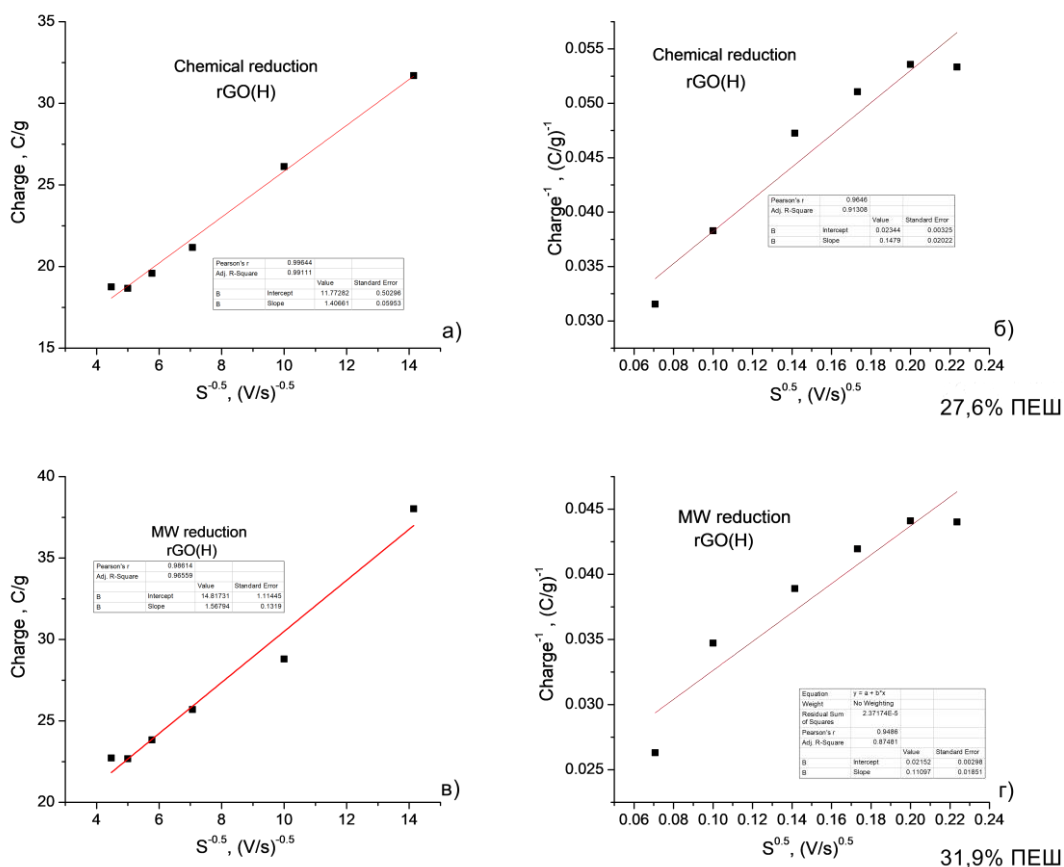


Рисунок 3.27– Залежності $Q(s^{-0.5})$ (а, в) та $Q^{-1}(s^{0.5})$ (б, д) для електродів на основі матеріалів rGO-H, отриманих хімічним та термічно-мікрохвильовим методами відновлення

Ємність подвійного електричного шару та дифузійно-контрольована компонента ємності характеризуються різним типом залежностей від швидкості сканування

потенціалу. Відповідно до [118], повний накопичений за один цикл при скануванні з сталою швидкістю заряд Q залежить від s як $Q = Q_{s=\infty} + \alpha s^{-1/2}$ та $Q^{-1} = Q_{s=0}^{-1} + b s^{1/2}$, де $Q_{s=\infty}$ - заряд подвійного електричного шару і $Q_{s=0}$ - максимальний накопичений заряд, a і b - константи.

Отримані залежності $Q(s^{-0.5})$ та $Q^{-1}(s^{0.5})$ для електродів на основі матеріалів rGO-T, отриманих хімічним та термічно-мікрохвильовим методами відновлення (рис.3.28 в-г) було апроксимовано лінійними функціями та встановлено значення $Q_{s=\infty}$ і $Q_{s=0}$, що в свою чергу дозволило визначити відносний вклад ПЕШ ємності в загальну ємність матеріалів rGO-H (Chem) та rGO-H(MW) – 27,6 та 31,9 %, відповідно.

Особливості компоновки та динаміки трансформації при зростанні швидкості сканування потенціалу ЦВА кривих, отримані за аналогічних експериментальних умов для електродів на основі матеріалів rGO-T (Chem) та rGO-T(MW) близькі до характеристик, спостережуваних для випадку електродів на основі rGO-H (Chem) та rGO-H(MW) (рис.3.29, а-б).

У випадку матеріалу, отриманого хімічним методом на ЦВА залежностях якісно відображається перебіг редокс-процесів, тоді як матеріал отриманий мікрохвильовим відновленням, відносно ближчі до відгуку електродів, на основі пористих вуглеців [119]. Для цих матеріалів також спостерігається експоненційний спад розрахункових значень питомої ємності з ростом швидкості сканування.

Коефіцієнти детермінації при апроксимації спадною експонентою для rGO-T (Chem) та rGO-T(MW) були рівними – 0,994 та 0,993, відповідно при досягнутих рівноважних значеннях $C(s \rightarrow \infty)$, відповідно 20,2 та 25,9 Ф/г. Результати застосування методики відновлення інформації про відносний вклад електростатичних процесів в накопичення ємності (залежності $Q(s^{-0.5})$ та $Q^{-1}(s^{0.5})$ для електродів на основі матеріалів rGO-T, отриманих хімічним та термічно-мікрохвильовим методами відновлення) представлено на рис.3.29.

Відносний вклад ПЕШ складової ємності в загальну ємність матеріалів rGO-T (Chem) та rGO-T(MW) – 27,9 та 34,0 %, відповідно. Порівняльна діаграма значень вкладу ПЕШ ємності (рис.3.30,а) дозволяє стверджувати, про загальну тенденцію до зменшення значення фарадеївських реакцій для матеріалів, отриманих термічно-мікрохвильовим методом. Загалом, можливими є цілий ряд

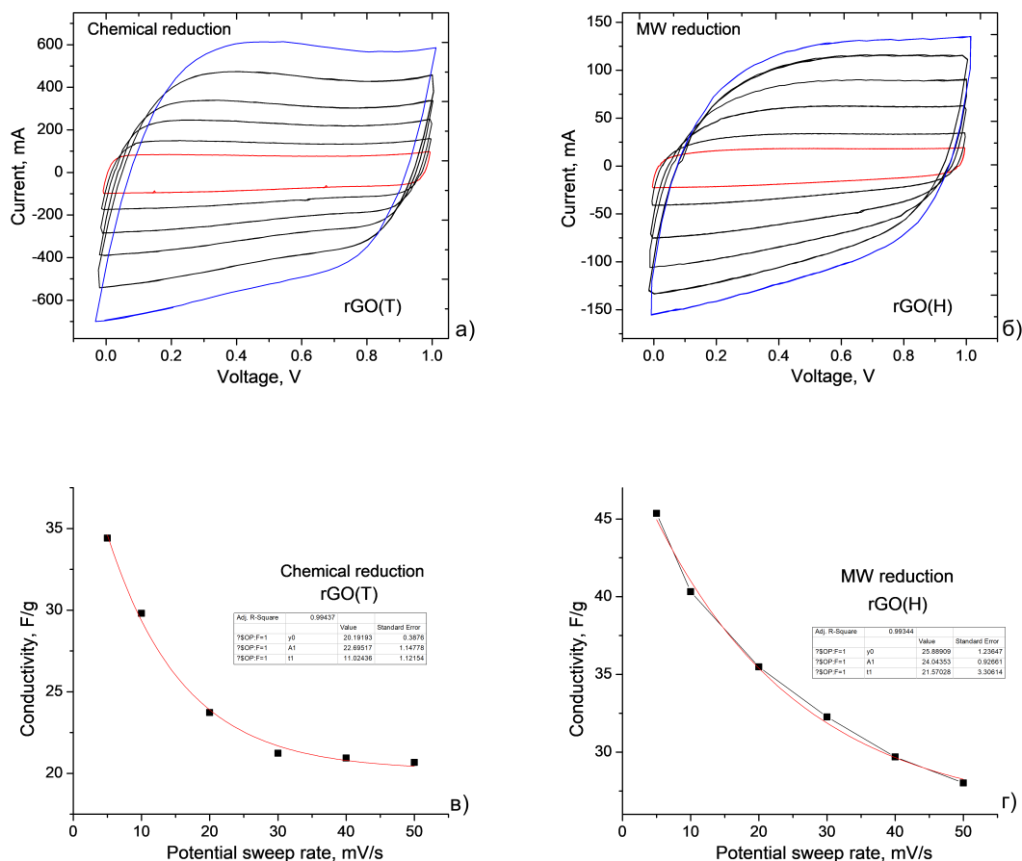
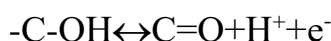


Рисунок 3.28 – Циклічні вольтамперограми півелементів на основі з електродами на основі відновленого хімічним та термічно-хвильовим способами оксиду графену, отриманого за протоколом Тоура (а-б) та залежності питомої ємності від швидкості сканування потенціалу (в-г)

реакцій, які можуть розглядатися причиною виникнення фарадеївської складової при аналізі ємності електродів на основі відновленого (частково відновленого) оксиду графену [120].

Зокрема, можливим є перебіг наступних окисно-відновних реакцій:





Виходячи з отриманих результатів, можна зробити висновок, що для випадку електродів на основі rGO спостерігається присутність обох механізмів накопичення заряду - електростатичного та фарадеївського. Варто зауважити, що матеріал rGO-H(Chem), зважаючи на механізм відновлення гідратом гідразину очікувано характеризується максимальним вмістом карбоксильних груп.

Водночас, термічно - мікрохвильовий метод відновлення дозволяє досягнути відносно вищих рівноважних значень питомої ємності (рис.3.30, б).

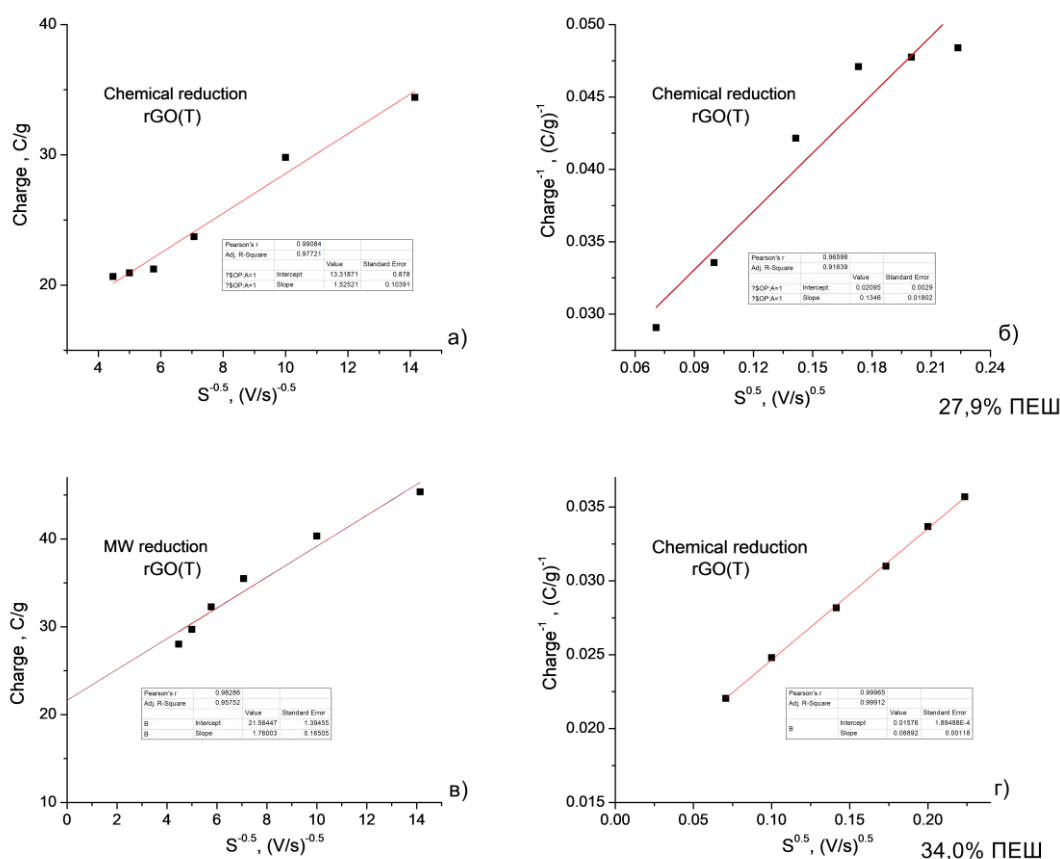


Рисунок 3.29 – Залежності $Q(s^{-0.5})$ (а-б) та $Q^{-1}(s^{0.5})$ (в-г) для електродів на основі матеріалів rGO-T, отриманих хімічним та термічно-мікрохвильовим методами відновлення

Аналіз залежностей рівноважних значень питомої ємності від величини питомої площі поверхні отриманих зразків відновленого оксиду графену виявив наявність сильного позитивного кореляційного зв'язку, при значенні коефіцієнта кореляції Пірсона 0,987 (рис.3.31, а). Сильний позитивний зв'язок спостерігається і для випадку залежності значень питомої ємності, розрахованих при швидкості сканування потенціалу 5мВ/с від величини питомої площі ($r=0.982$), проте ймовірно ця залежність є нелінійною (рис. 3.31, б)

Отриманий результат має методичну цінність і дозволяє прогнозувати стратегію подальшого наукового пошуку при отриманні композитних систем на основі оксидів та гідроксидів перехідних металів та відновленого оксиду графену.

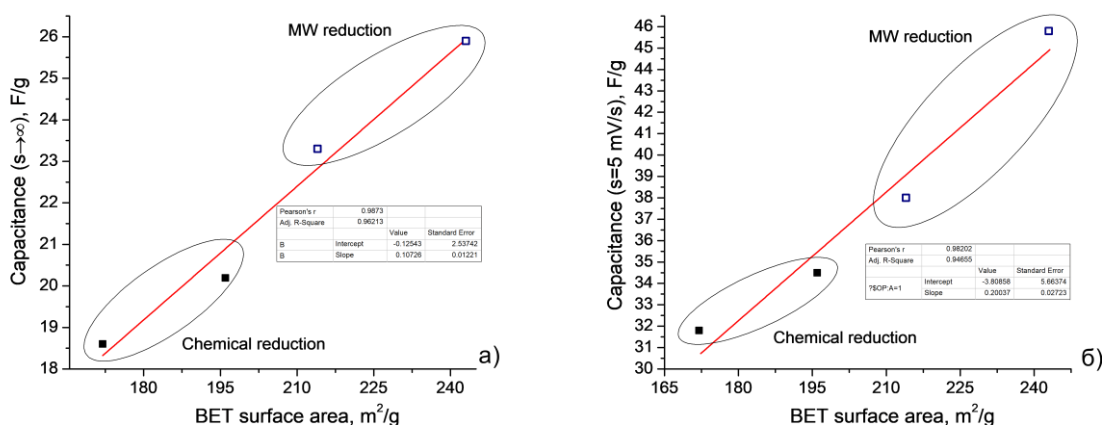


Рисунок 3.31 – Поле кореляції між рівноважними значеннями питомої ємності при $s \rightarrow \infty$ (а), значеннями ємності при $s=5$ мВ/с (б) електродів на основі rGO, отриманого хімічним і термічно-мікрохвильовим методами на основі GO, синтезованого за протоколами Хамерса та Тоура й величинами питомої площі поверхні цих матеріалів

РОЗДІЛ 4. ОКСИДИ ЗАЛІЗА ТА НІКЕЛЮ ТА ЇХ КОМПОЗИТИ З ВІДНОВЛЕНИМ ОКСИДОМ ГРАФЕНУ ЯК ОСНОВА ЕЛЕКТРОДІВ ГІБРИДНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ.

Функціональні матеріали на основі нанодисперсних складних оксидів заліза та нікелю, зокрема зі структурою шпінелі, знаходять сьогодні нові варіанти практичного застосування в електрохімічній енергетиці. На основі таких матеріалів створюються електроди літєвих [121] та натрієвих джерел струму, причому у більшості випадків використовуються саме композити з вмістом окрім оксидної компоненти вуглецевої складової [122], [123]. Значна увага приділяється і електродам гібридних суперконденсаторів на основі цих систем, і в цьому випадку на передній план виходить контроль властивостей, зокрема морфологічних [124]. Окремим важливим напрямком є оптимізація комплексу характеристик шпінельних електродів гібридних електрохімічних конденсаторів з точки зору їх роботи у водних електролітах [125] на основі нанодисперсних сполук заліза. Можна стверджувати, що ефективне застосування складних оксидів заліза та нікелю в електрохімічній енергетиці передбачає контроль їх морфологічних та електрофізичних властивостей, за умови врахування впливу розмірних ефектів, стану поверхні і складу композиту, що відкриває широкі можливості цілеспрямованої зміни функціональних характеристик матеріалу.

Гібридні електрохімічні конденсатори, які дозволяють реалізацію ПЕШ-механізму накопичення заряду на аноді та перебіг швидких окисно - відновних реакцій (електросорбція та швидке окислення поверхні) на поверхні катода, мають великі комерційні перспективи. Очікується, що гібридні системи з високою питомою енергією та потужністю заповнять пробіл між літій-йонними акумуляторами та симетричними суперконденсаторами на діаграмі Рагоне [126]. Продуктивність гібридних систем визначається електрохімічною активністю, електронною та йонною провідністю, морфологією, структурною та механічною стійкістю та циклювальною здатністю електродних матеріалів. Перспективним способом підвищення ефективності гібридних систем є використання

ультрадисперсних оксидів перехідних металів в якості основи фарадеївського електрода (катода) [78]. Критерії вибору катодного матеріалу ґрунтуються на технологічних, економічних та екологічних аспектах. Оксиди перехідних металів зі структурою шпінелі є одним з найбільш перспективних матеріалів для електрохімічних конденсаторів з механізмом накопичення заряду на основі швидкого оборотного окислювально - відновного процесу (також відомого як псевдоємність). Складний оксид NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі має відповідно кращу електропровідність та вищу електрохімічну активність, ніж оксид нікелю [127]. Подальше підвищення ефективності транспорту зарядів та морфологічних характеристик NiFe_2O_4 можливе завдяки одержанню композитних на основі оксидної та вуглецевої компонент. Як вуглецеву складову використовують різні типи вуглецевих наноструктур (мікро- та мезопористий вуглець, оксид графену, відновлений оксид графену) [128].

Потенціал застосування нікель-залізних шпінелей в таких технологічних напрямках, як електродні композиції суперконденсаторів та літєвих батарей, визначається їх окисно-відновною активністю та псевдоємнісною поведінкою і може бути модифікований шляхом застосування ультрадисперсних частинок матеріалу [129]. Загалом хімічні методи синтезу дозволяють отримання наночастинок шпінелі розмірами 15-25 нм [130], причому процеси агломерації та агрегації роблять проблемним отримання стабільних частинок з середніми розмірами < 10 нм.

Як було показано в попередніх розділах, серед основних вимог до ефективного електродного матеріалу гібридного суперконденсатора можна виокремити високу редокс-активність у поєднанні з високими значеннями електропровідності, питомої площі поверхні та доброю хімічною стійкістю. В цьому плані інтерес представляють композитні матеріали на основі оксидів 3d-перехідних металів (зокрема, зі структурою шпінелі) та вуглецевих наноструктур [131, 132]. При застосуванні відновленого оксиду графену чи пористого вуглецю, як компоненти такої композиції, фрагменти rGO формують містки провідності між частинками оксиду, що забезпечує провідність системи в цілому при

збереженні можливостей перебігу поверхневих редокс-реакцій та залученні у псевдоємнісному механізмі накопичення заряду максимальної кількості активних центрів (поверхневих іонів нікелю та заліза) [133]. Системи нікелевий ферит/rGO поєднують в собі переваги обох функціональних матеріалів, тому вивчення впливу умов синтезу на структурні, морфологічні та електричні властивості композиту $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ для отримання високопродуктивного електродного матеріалу має вирішальне значення. Саме встановленню загальних закономірностей впливу умов отримання та морфологічних характеристик на транспорт носіїв струму в ультрадисперсних композитах оксидів нікелю та заліза та вуглецевих наноматеріалів присвячено цю частину роботи.

4.1 Композити $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ синтезовані гідротермальним методом: будова, морфологія та електропровідність

Вплив термічної обробки на структурне впорядкування та розподіл пор за розміром для композиційних матеріалів NiFe_2O_4 / відновленого оксиду графену (rGO) досліджувався за допомогою рентгенівської дифрактометрії, методу месбауерівської спектроскопії та методу низькотемпературної адсорбції / десорбції азоту. Композиційні матеріали були отримані методом сумісного гідротермального синтезу із використанням колоїдного розчину оксиду графену, отриманого модифікованим методом Тоура. Електричні властивості композитних матеріалів, а також чистих компонентів досліджували в діапазоні частот від 0,1 Гц до 1 МГц та інтервалі температур від 25 до 175°C за допомогою імпедансної спектроскопії. Встановлено синергетичне збільшення електропровідності композитних матеріалів у порівнянні з чистими компонентами. Енергії активації міжчастинкових стрибків носіїв заряду розраховували за допомогою графіків провідності типу Ареніуса.

Фазовий склад та структурні характеристики синтезованих зразків аналізували методом порошкової рентгенівської дифракції (XRD, DRON-3M) на випромінюванні CuK_α ($\lambda = 0,15405$ нм) в кутовому діапазоні 20-80°. Середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) розраховували за рівнянням

Шеррера. Питома площа поверхні зразків була виміряна за допомогою порозиметра для адсорбції азоту (Quantachrome Autosorb Nova 2200e) при 77 К. Розміри пор та їх розподіл розраховували за допомогою моделі щілиноподібних пор методом NL-DFT. Месбауерівські спектри отримувалися при кімнатній температурі на спектрометрі MS1104Em з джерелом випромінювання ^{57}Co . Калібрування ізомерного зсуву здійснювалася відносно металічного $\alpha\text{-Fe}$. Роздільна здатність реєстрації швидкості руху зразка становила близько 0,01 мм/с на канал. Частотні залежності електропровідності вимірювали методом імпедансної спектроскопії (прилад Autolab PG-STAT 12/FRA-2) у діапазоні температур 20-200°C. Зразки для тестування електропровідності мали форму циліндричних пелет діаметром 15 мм і товщиною 0,1 мм, отриманих під тиском близько 30-35 МПа при кімнатній температурі. Хімічний склад отриманих матеріалів досліджували за допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізу (прилад Expert 3L, не менше 0,01 мас. %).

4.2. Синтез матеріалів NiFe_2O_4 /rGO гідротермальним методом

Оксид графену (GO) було синтезовано модифікованим методом Тоура [134] з використанням як вихідного матеріалу синтетичного графіту (Aldrich, # 282863). Отриманий колоїдний розчин GO використовувався при подальшому синтезі композитів. Вміст GO в колоїдному розчині, оцінений після його висушування при температурі 90°C до припинення втрати маси, становив 0,57 г на 10 мл колоїду. Вихідними матеріалами, використаними в цьому дослідженні для отримання фаз шпінелі, були нітрат нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та нітрат заліза ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich, 98%), гідроксид натрію (NaOH), Merck). У процедурі синтезу 2,25 г нітрату заліза розчиняли у 5 мл дистильованої води, а 0,87 г нітрату нікелю розчиняли у 3 мл дистильованої води. Після цього отримані розчини при магнітному перемішуванні витримували протягом 1 години. До суміші по краплях додавали 6 М водний розчин NaOH, поки рН суспензії не досягне значень 10,0-10,5. До отриманого розчину повільно додавали колоїдний розчин GO при магнітному перемішуванні. Суспензію переносили в автоклав з нержавіючої сталі,

з тefлоновою вставкою, з наступною витримкою при температурі 180°C протягом 5 годин, при швидкості нагріву 2°C /хв за умови неперервного перемішування при 150 об/хв. Отриманий декантацією темний преципітат кількаразово промивався деіонізованою водою та етиловим спиртом для видалення залишків NaOH до досягнення рівня рН=5,0-5,5. Отриманий матеріал висушувався при 90°C до припинення втрати маси. Синтезовані порошкоподібні зразки відпалювали при температурах 200, 400 та 600°C протягом 1 години в потоці аргону. Два варіанти композитів (позначених як N1 та N2) отримано з використанням аналогічної процедури синтезу з різними значеннями очікуваного масового співвідношення фаз шпінелі та rGO – 3: 1 та 3: 2, відповідно. Окремо аналогічним протоколом отримувалася шпінель без присутності вуглецевого компонента (зразок N0). Гідротермічну обробку колоїдного розчину GO проводили в тих же експериментальних умовах з очікуваним процесом відновлення. Отриманий підготовлений чорний порошок після промивання та сушіння був позначений як зразок rGO.

4.3 Структурні дослідження композитів NiFe₂O₄/rGO, отриманих гідротермальним методом

Рентгенівські дифрактограми, отримані для зразків rGO та N0, а також композитів серій N1 та N2, отриманих гідротермальним методом, представлено на рис. 4.1. Основний пік, що фіксується для зразка rGO при $2\theta = 19,77^\circ$ відповідає міжплощинній відстані 4,49 Å і однозначно може бути поставленим у відповідність рефлексу (002) відновленої структури графену (рис. 4.1, а). Спостережуване значення d набагато більше, ніж відстань між шарами (002) графіту (близько 3,37 Å), що свідчить про неповне видалення кисневмісних функціональних груп, іммобілізованих на поверхні графенових листів під час гідротермальної обробки [135]. Додаткова термообробка повинна призвести до продовження процесу відновлення [136].

Дифрактограма зразка N0 відповідає JCPDS 10-0325, що свідчить про формування при синтезі структури шпінелі NiFe₂O₄ (просторова група Fd-3m)

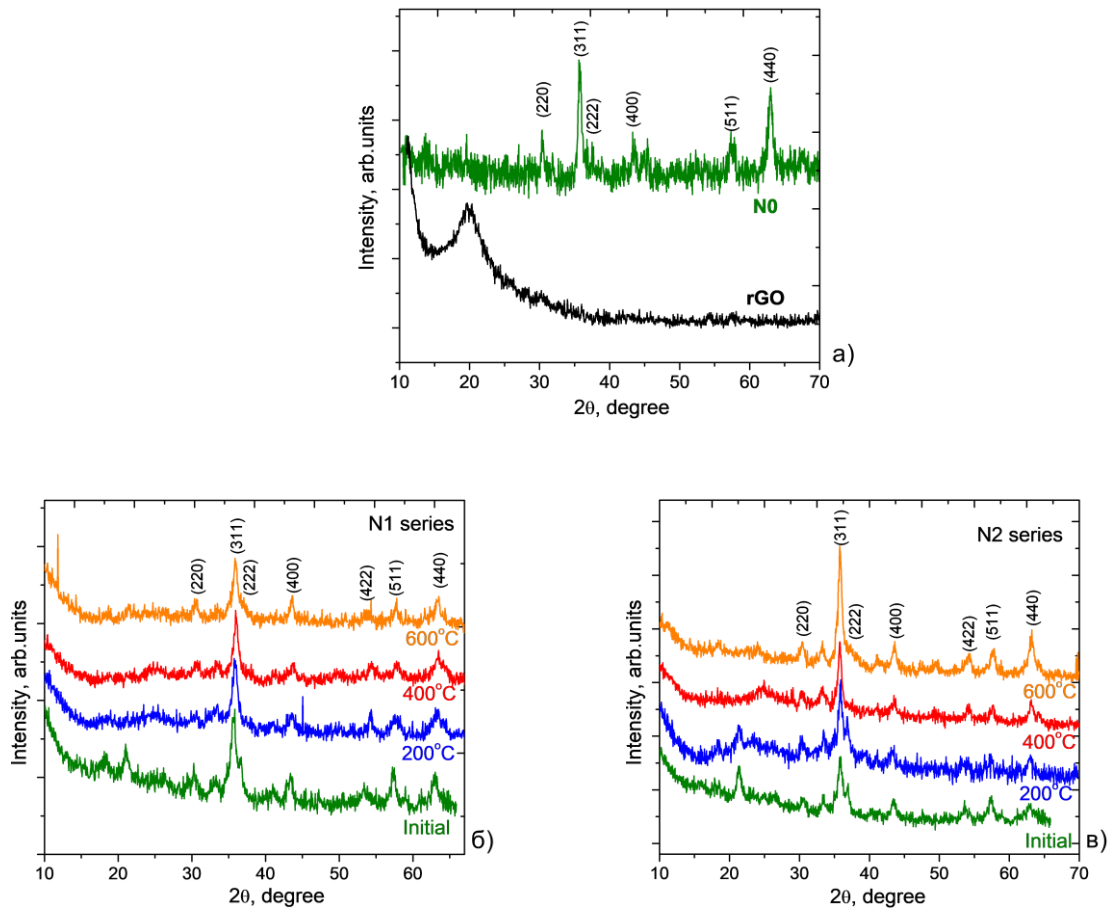


Рисунок 4.1 – Рентгенівські дифрактограми матеріалів N0 і rGO(a), композитів N1 (б) та N2 (в) серій

(рис.4.1). Спостережувані піки при $2\theta = 30,4, 35,6, 43,3, 57,5$ та $62,9^\circ$ відповідають дифракції на площинах (220), (311), (400), (511) та (440) кубічної ґратки. Середній розмір частинок розраховувався за допомогою рівняння Шеррера: $D = K\lambda / \beta \cos\theta$, де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання ($\lambda = 0,15406$ нм), $K = 0,89$ – константа, яка залежить від форми кристала, β – повна ширина на половині висоти найбільш інтенсивного рефлексу (311), розрахована з використанням апроксимації рефлексів дифрактограм лоренціанами, θ – кут Бреґа. Інтегральна ширина (повна ширина на половині максимуму висоти) (311) рефлексу становить $(0,547 \pm 0,038)^\circ$, що відповідає середньому розміру кристалітів близько 15 нм.

Відповідно до результатів рентгенівської дифракції, для матеріалів серій N1 та N2 (рис.4.1, б-в) домінуючою є кубічна фаза шпінелі з одночасною

присутністю гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Сталі гратки шпінельної фази для систем N1 та N2 відрізняються незначно, проте термообробка впливає на цю характеристику. Збільшення інтегральної ширини фази шпінелі зі збільшенням температури прожарювання (чітко спостерігається для (222) рефлексів) відповідає диспергації матеріалу внаслідок випаровування газоподібних продуктів реакції відновлення оксиду графену. Точний розрахунок вмісту гематиту проблемний, проте він не перевищує 10-15 об.%. Піки частково відновленого оксиду графену чітко спостерігаються на рентгенограмах вихідних зразків N1 та N2 при $2\theta \approx 21^\circ$. Водночас матеріал N1-200 демонструє уширення піку rGO та його зсув приблизно до $2\theta \approx 25^\circ$, що відповідає зменшенню міжплощинної відстані через завершення процесу відновлення. Для зразка N1-400 спостерігається зменшення інтегральної ширини піку, що відповідає базальній площині (002) rGO. Структурні зміни зразків серії N2 характеризуються подібною еволюцією. Спостережуване перекриття піків при 21° та дуже широкого піку з максимумами близько 23° для зразка N2-200 відображає динаміку процесу відновлення. Завершення відновлення оксиду графену для обох серій відбувається після термообробки при 400°C . Зменшення інтенсивності рефлексу (002) на дифрактограмах зразків, відпалених при 600°C , свідчить про ймовірність вигорання графенової компоненти під час прожарювання на повітрі.

Месбауерівська спектроскопія дає незалежну інформацію про залізовмісні фази, навіть за умови низької кристалічності матеріалу (рис. 4.2). Кристалічна гратка NiFe_2O_4 характеризується оберненою структурою шпінелі, яку можна описати як $(\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Fe}^{3+}_x)[\text{Ni}^{2+}_x \text{Fe}^{3+}_{2-x}]\text{O}_4$ [137]. Параметр x – ступінь оберненості, його значення знаходиться в діапазоні $0 \leq x \leq 1$, для повністю оберненої шпінелі $x=1$. Аналіз спектрів та їх математичну обробку здійснювали за допомогою програмного забезпечення UnivemMs 701. Месбауерівські спектри зразка N0 складаються з двох розділених секстетних компонент, що відповідають іонам Fe^{3+} у тетраедричних (A) та октаедричних (B) позиціях кристалічної структури (рис.4.2, а). Ізомерний зсув для іонів заліза, розташованих в A-позиціях, типowo

має порівняно менші значення унаслідок більш міцних ковалентних зв'язків Fe_A-O, що дозволяє чітко ідентифікувати тетраедрично- та октаедрично координовані йони Fe³⁺ (таблиця 5).

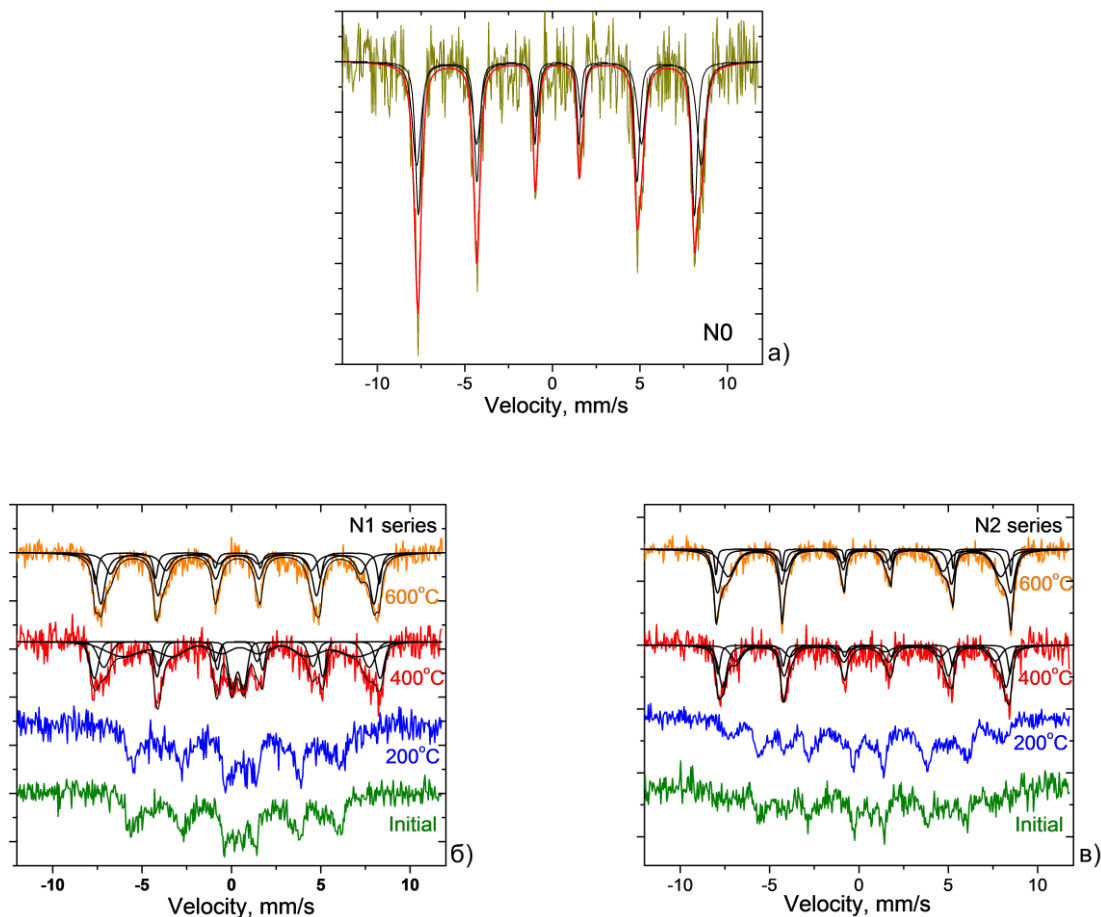


Рисунок 4.2 – Месбауєрівські спектри «чистого» матеріалу N0 (а), а також композитів N1(б) та N2 (в), вихідних та відпалених при температурах 200, 400 і 600 °С

Частка тетраедрично координованих катіонів Fe³⁺ (ступінь інверсії) визначається співвідношенням відносних інтенсивностей відповідних компонентів спектрів S_A і S_B: $\frac{S_A}{S_B} = \frac{f_A}{f_B} \times \frac{2-x}{x}$, де f_A та f_B - значення ймовірності безінерційного поглинання гамма-квантів ядрами тетраедрично та октаедрично координованих катіонів заліза (III).

Таблиця 5 – Параметри месбауеріських спектрів чистого матеріалу N0, а також композитів N1 та N2, відпалених при температурах 400 і 600°C

Site	Is, mm/s	Qs, mm/s	H, kOe	S, %	G, mm/s
N0					
A	0.24±0.02	-0.03±0.02	449±3	49.5	0.38±0.02
B	0.34±0.02	-0.01±0.02	505±2	50.5	0.57±0.04
N1-400					
H	0.40±0.02	-0.16±0.01	496±2	17.4	0.56±0.04
A	0.28±0.03	0.02±0.02	407±3	28.6	0.78±0.07
B	0.48±0.02	0.01±0.02	460±3	35.6	2.33±0.12
D	0.35±0.03	0.64±0.05	–	12.4	0.51±0.04
N1-600					
H	0.39±0.02	-0.16±0.02	488±3	16.5	0.30±0.05
A	0.36±0.02	0.00±0.02	430±3	34.3	0.72±0.05
B	0.42±0.03	-0.02±0.03	465±2	49.2	0.86±0.04
N2-400					
H	0.38±0.02	-0.21±0.01	506±2	18.4	0.40±0.04
A	0.32±0.03	0.01±0.02	450±4	38.0	0.38±0.07
B	0.36±0.03	-0.07±0.03	491±3	43.6	0.38±0.07
N2-600					
H	0.37±0.02	-0.23±0.02	511±2	9.0	0.29±0.04
A	0.29±0.02	0.01±0.02	472±3	42.6	0.72±0.05
B	0.35±0.03	-0.04±0.04	508±2	48.4	0.86±0.04

Відповідно до [138] відношення f_B/f_A для NiFe_2O_4 при кімнатній температурі складає 1.09 ± 0.01 . У нашому випадку $S_A/S_B = 0.98$, що відповідає $x = 0,97$; таким чином розподіл катіонів за підґратками відповідає рівнянню

$(\text{Ni}_{0.03}\text{Fe}_{0.97})[\text{Ni}_{0.97}\text{Fe}_{1.03}]\text{O}_{4-\delta}$. Месбауерівські спектри вихідних зразків систем N1 та N2, а також матеріалів N1-200 та N2-200 свідчать про їх нестехіометрію та наявність спектру кристалографічно-нееквівалентних позицій Fe^{3+} (рис. 4.2, б-в). Для месбауерівських спектрів матеріалів, прожарених при 400°C , спостерігається уширення компонентів. Наявність іонів Fe^{3+} в парамагнітному стані є результатом розвпорядкування структури та зменшення розмірів частинок з можливою появою суперпарамагнітної релаксації [139], і спостерігається тільки для матеріалу N1-400 та відсутнє для зразків N2 серії, відпалених при тих же умовах. Відносний вміст фази гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) становить 17,4 та 18,4 мас. % для зразків N1-200 та N2-200, відповідно. Незначне зменшення вмісту гематиту у зразках після прожарювання при 600°C пов'язане з повною кристалізацією аморфної компоненти. Розрахункові значення ступеня інверсії складають 1,06 і 1,02 для зразків N1-400 та N2-400, що передбачає можливість утворення нестехіометричних матеріалів із надлишком кисню. Іони Ni^{2+} також можуть потрапляти в оксидну сполуку, яка не була ідентифікована методом XRD. У будь-якому випадку, присутність колоїдного розчину GO при гідротермічному синтезі NiFe_2O_4 призводить до утворення $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з одночасним збільшенням нестехіометрії матеріалу та зменшенням середнього розміру оксидних частинок. Розрахункові значення параметра x складають 1,13 та 1,02 для зразків N1-600 та N2-600 відповідно.

4.4 Дослідження морфології композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманих гідротермальним методом

Еволюція ізотерм адсорбції-десорбції, спостережувана для отриманих матеріалів, відображає різкі зміни їх морфологічних характеристик. Вимірювані ізотерми для вихідних зразків N1 та N1-200 (рис. 4.3, а) демонструють особливості, характерні для оборотної адсорбції на мезопористих адсорбентах за полімолекулярним механізмом і близькі до типу IV згідно з класифікацією IUPAC [140].

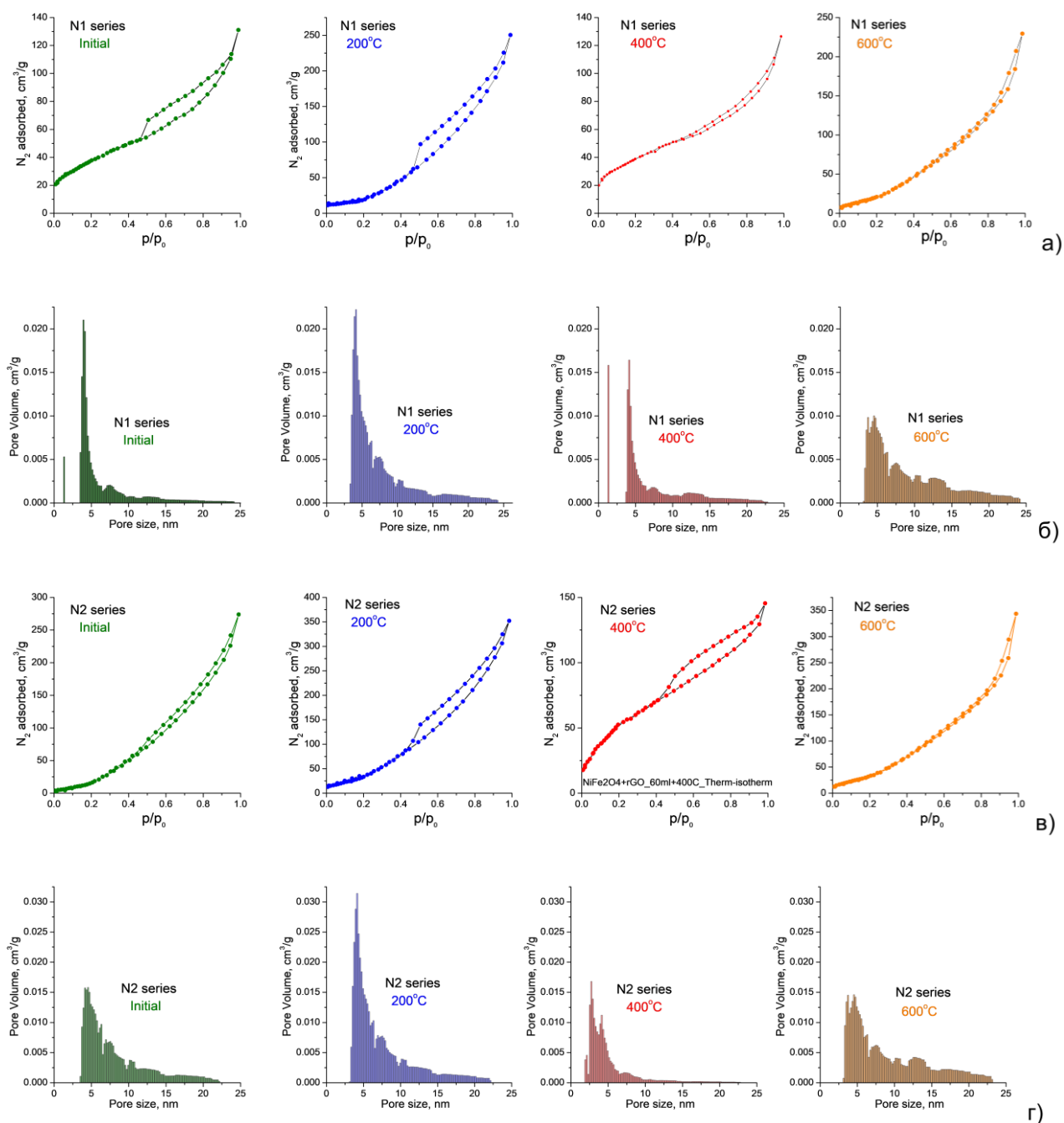


Рисунок 4.3 – Ізотерми адсорбції азоту та відповідні розподіли пор за розмірами (DFT-формалізм розрахунку) для композитів N1(а, в) та N2 (б), вихідних та відпалених при температурах 200, 400 і 600°C (г)

Швидке зростання відносного тиску парів азоту при $p/p_0 > 0,4$ пов'язане з капілярною конденсацією всередині мезопор. Петлі гістерезису типу Н2 вказують на те, що розподіл пор за розміром складний із наявністю як мікро-, так і мезопор

без однорідної форми пор. Можна припустити, що це є наслідком формування просторової мережі, що складається як з щілиноподібних так і з пор, для яких характерними є наявність вузьких горловин при відносно більшому внутрішньому радіусі [141].

Для зразка N1-400 спостерігається поступовий перехід ізотерми від типу IV до типу II з одночасним перетворенням типу петлі гістерезису з H2 на H3. Ізотерма типу II відповідає перебігу комбінованої моношарово-багатошарової адсорбції і асоціюється з мезопористою морфологією матеріалу. Ізотерми для зразка N1-600 демонструють лише ізотерму типу II, що свідчить лише про його низьку пористість та наявність мезопор. Такі ж закономірності спостерігаються в еволюції пористої структури зразків серії N2 (рис. 4.3, в).

Зміна значень питомої площі поверхні BET із збільшенням температури відпалу відображає складні перетворення морфології досліджуваних зразків (рис.4.4). Максимальна площа поверхні спостерігається після термічної обробки композиційних матеріалів N1 та N2 при 200°C. Крім того, збільшення питомої площі поверхні пояснюється диспергацією матеріалу в процесі відновлення з формуванням мезопористої структури, зменшення значень S_{BET} з наступним підвищенням температури, що відповідає окисленню пакетів оксиду графену і супроводжується ущільненням матеріалу.

Отримані результати узгоджуються з результатами розрахунку розподілу пор за розміром з використанням підходу NLDFT у наближенні щілиноподібних пор, що характерно для аналізу матеріалів, отриманих на основі похідних графену (рис. 4.3, б, г) [142]. Усі досліджувані матеріали характеризуються плавним спадним розподілом пор за

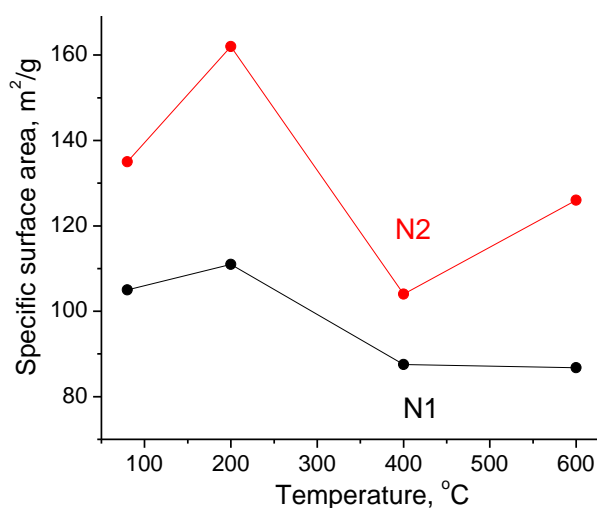


Рисунок 4.4 –Питома площа поверхні BET композитів серій N1 та N2 як функція температури термообробки

розмірами у діапазоні 3-25 нм. Найвищі значення питомої поверхні спостерігаються для композитних зразків N1-200 та N2-200. Підвищення температури відпалу до 400°C призводить до зменшення пористості матеріалів без суттєвої зміни об'ємного співвідношення мезопор більших та менших за 10 нм. Після термічної обробки при 600°C спостерігалось збільшення вмісту мезопор із середнім розміром більше 10 нм.

4.5 Дослідження електрофізичних властивостей композитів NiFe₂O₄/rGO, отриманих гідротермальним методом

Електропровідність σ монотонно зростає зі зміною частоти в діапазоні 10⁻²-10⁵Гц для зразка N0 (рис. 4.5, а). Збільшення σ спостерігається в діапазоні температур 25-100°C, коли, незважаючи на чергове підвищення температури, це можна пояснити розсіюванням носіїв заряду на кордонах зерен. Міжчастинкові стрибки носіїв заряду мають великий вплив на електропровідність порошків шпінелі з відносно низькопровідними кристалітами [143]. Температурну залежність стрибкової провідності в цьому випадку можна виразити як [144]

$$\sigma = \frac{ne^2 d^2 \nu}{kT} \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right],$$
 де E_a -енергія активації стрибкоподібної провідності, k -константа Больцмана, T -абсолютна температура, A -параметр, що є функцією частоти стрибків та відстані, відповідно.

Значення σ на вибраних частотах використовувалися для визначення енергії активації (E_a) міжзеренних стрибків носіїв заряду. Було побудовано та апроксимовано лінійними функціями для діапазону температур 25-75°C залежності Арреніуса $\ln(\sigma T) = f(T^{-1})$, (рис. 4.5, б). Розрахункові значення енергії активації знаходяться в діапазоні 0,065-0,035 еВ. Зменшення E_a зі збільшенням частоти відображає зменшення висоти міжчастинного потенціального бар'єру на високих частотах і відповідає збільшенню швидкості зростання провідності в цій спектральній області (рис.4.5, в).

На відміну від шпінелі NO, для зразка rGO спостерігається стабілізація величини електропровідності у високочастотній області (рис.4.6, а). Збільшення електропровідності зі збільшенням частоти для тримірної просторової мережі пакетів шарів графену з напівпровідниковими властивостями є результатом термічно індукованого збільшення концентрації носіїв заряду. На всіх вибраних частотах спостерігається збільшення провідності з температурою. Значення σ_{ac} як

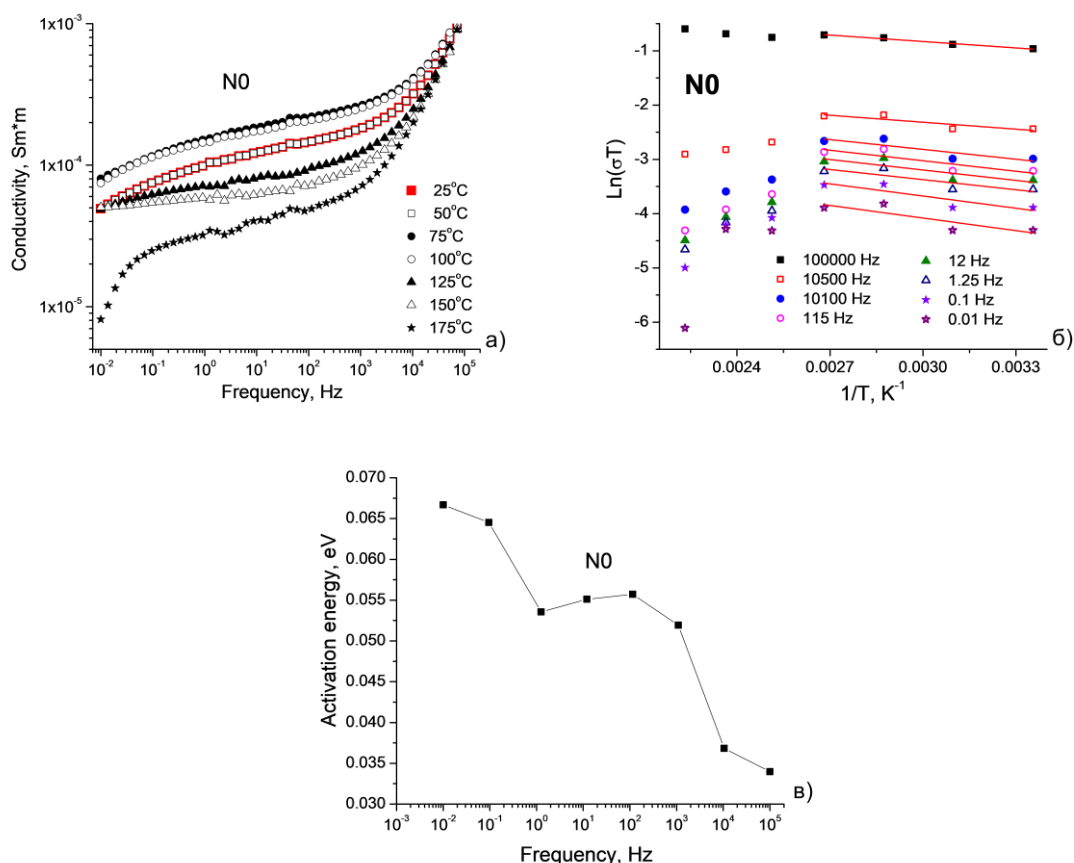


Рисунок 4.5 –Спектри провідності (а), побудови Арреніуса (б) та частотна залежність енергій активації стрибкової провідності (в) для матеріалу NO (ферит нікелю, отриманий гідротермальним методом)

$\sigma_{ac}(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$, де E_a - енергія активації генерації носія заряду, σ_0 - частотно незалежна складова провідності [111].

Спостережуваний спад енергій активації від 0,27 до 0,15 еВ із збільшенням частоти приблизно до 100 Гц з подальшим збільшенням приблизно до 0,21 еВ при $f = 10^5$ Гц відображає вплив ефектів поляризації на високих частотах (рис.4.6, в).

провідності отримувалися з побудови Арреніуса $\ln(\sigma_{dc})(1/T)$ (рис.4.5, б) залежать від температури відповідно до закону.

Спектри провідності зразка N1 демонструють поведінку, характерну для системи добре провідних частинок (низькочастотне плато і різкий спад зі збільшенням частоти вище 10^4 Гц) в результаті скін-ефекту (рис.4.7, а). У цьому випадку знову використовувалася модель Друде-Сміта [145]:

$$\sigma(T, f) = \frac{\sigma_{dc}(T)}{1 + \omega^2 \tau^2(T, f)},$$

де σ_{dc} -провідність постійного струму, τ -час релаксації між двома електрон-фононними зіткненнями.

Підвищення температури вимірювання з 25 до 50°C викликає спад провідності з наступним поступовим зростанням. Значення енергій активації,

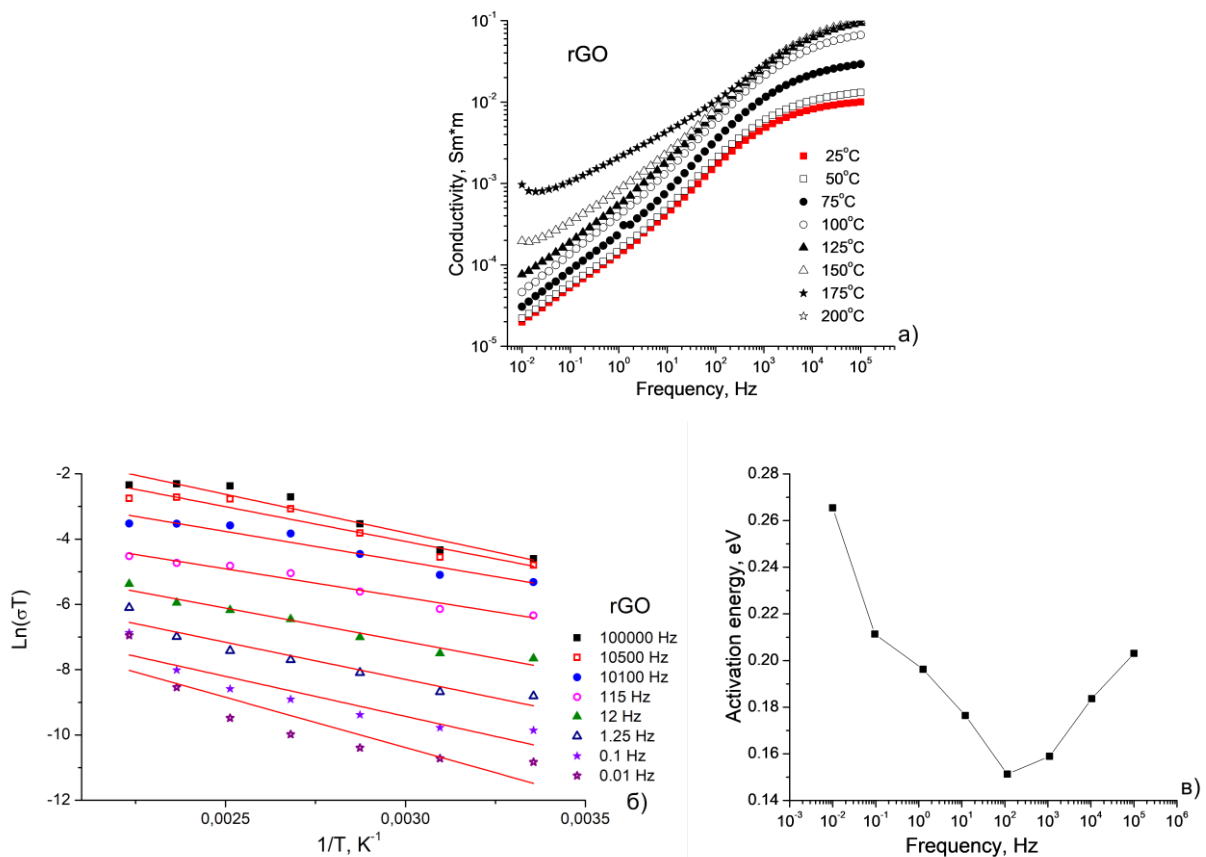


Рисунок 4.6 – Частотно-температурні залежності електропровідності для зразка rGO (GO після гідротермічної обробки) (а); побудови Арреніуса для σ_{ac} на вибраних частотах (суцільні лінії - результати лінійної апроксимації)(б); енергія активації генерації носіїв заряду як функція частоти для зразка rGO(в)

розраховані з використанням побудови Арреніуса, близькі до 0,015 eV для всього діапазону досліджуваних частот, за винятком 10^5 Гц (рис. 4.8, а).

Збільшення вмісту rGO у зразку N2 призводить до зменшення електропровідності (рис. 4.7, б) приблизно у три рази, що можна пояснити більшою дисперсністю композиційного матеріалу. Спостерігається також зміна спектрів провідності відповідно до росту провідності матеріалу, проте діапазон зниження провідності у високочастотній області значно менший. Величина $\sigma_{ac}(T_m)$ зростає з підвищенням температури у всьому досліджуваному температурному діапазоні. Шляхом лінеаризації залежності $\ln(\sigma_{ac})$ як функції T^{-1} були оцінені значення енергій активації. Збільшення енергії активації перенесення заряду пов'язане із погіршенням міжчастинного перенесення заряду через збільшення питомої площі матеріалу. Термічна обробка зразків N1 і N2 при 200°C спричиняє зменшення значень провідності, що пов'язано зі послабленням скін-ефекту та збільшенням значень енергії активації. Збільшення величини питомої поверхні композитних систем також викликає збільшення енергії активації електропровідності (рис.4.8, б). Можна зробити висновок, що утворення композиційних матеріалів NiFe₂O₄/rGO пов'язане з одночасною оптимізацією провідності та питомої площі поверхні.

Здійснено порівняльне дослідження температурних і частотних залежностей електропровідності композиційних матеріалів NiFe₂O₄/відновленого оксиду графену (rGO), синтезованих методом спільного гідротермального синтезу. Застосування колоїдного розчину GO, отриманого методом Тоура, як компоненти при гідротермальному синтезі композиту шпінель / rGO призводить до утворення фази α -Fe₂O₃ (до 20 мол. %), збільшення нестехіометрії матеріалу та зменшення середнього розміру частинок NiFe₂O₄.

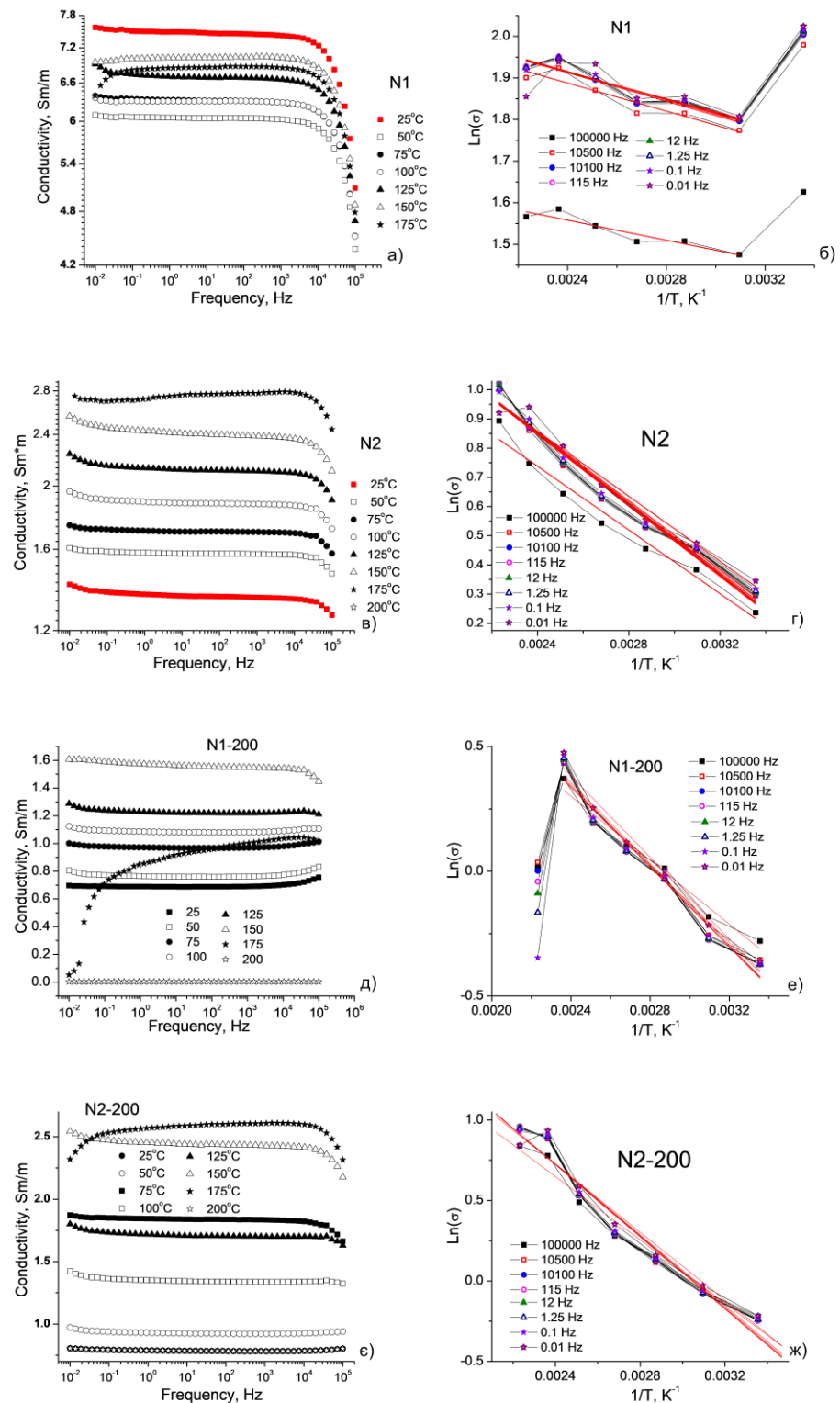


Рисунок 4.7 – Частотні та температурні залежності електропровідності синтезованих гідротермальним методом композитів NiFe₂O₄/ rGO (а, в, д, е) та відповідні побудови Арреніуса на вибраних частотах з апроксимацією лінійної ділянки (б, г, е, ж)

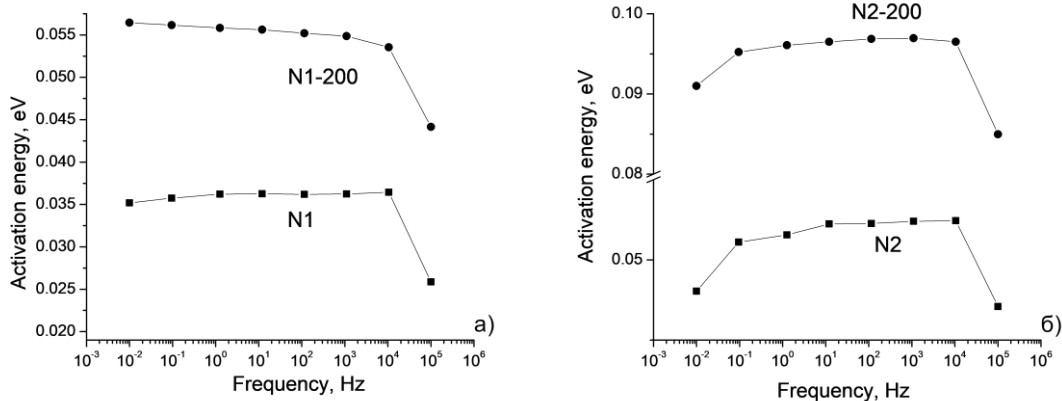


Рисунок 4.8 – Частотні залежності енергії активації генерації носіїв заряду для синтезованих гідротермальним методом композитів серії N1 (а) та N2 (б)

Спостережуване збільшення провідності змінного струму композитних матеріалів щодо чистих компонентів відповідає збільшенню питомої площі поверхні для систем, що містять rGO (рис.4.9). Аналіз експериментальних спектрів провідності показав, що провідність змінного струму в чистому rGO і NiFe_2O_4 в основному пов'язана з механізмом стрибків заряду між випадково пов'язаними напівпровідниковими частинками, тоді як композитні зразки через їх відносно набагато більшу провідність проявляють скін-ефект на частотах вище 10^4 Гц. Збільшення питомої площі поверхні композитних зразків після відпалу при 200°C (до $160 \text{ m}^2/\text{g}$) виявило зростання значень енергії активації для стрибкового транспорту носіїв заряду. Двократне збільшення вмісту графенової складової у композитних зразках призводить до зменшення значень провідності. Залежності електричних властивостей

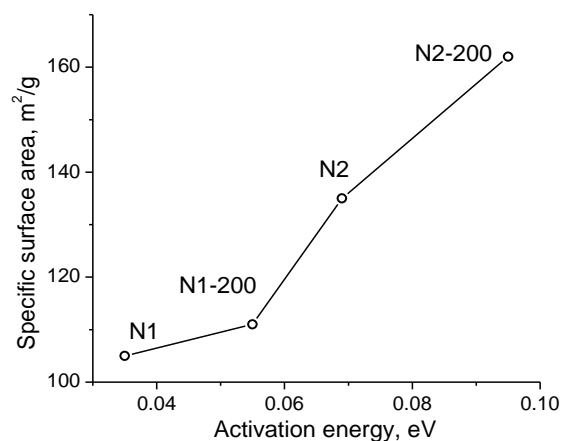
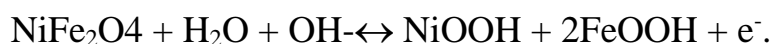


Рисунок 4.9– Поле кореляції між питомою поверхнею композитних матеріалів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ та значеннями енергії активації перколяційної електропровідності, усередненими для діапазону частот 10^{-2} - 10^4 Гц

композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ та їх морфології від умов синтезу та обробки робить ці матеріали перспективними для застосування в гібридних електрохімічних конденсаторах.

Електрохімічні дослідження матеріалу N0 та композитів серій N1 та N2 проводили використовуючи триелектродну схему: робочого електрода - досліджуваний матеріал на нікелевій сітці, порівняльного електрода (Ag / AgCl) та протиелектрода (платинова фольга). Електродну композицію формували з активного матеріалу до якого додавалися декілька крапель водної дисперсії PTFE (Dyneon) без додавання струмопровідної добавки. Компоненти робочого електрода змішували і наносилися на нікелеву сітку механічним способом з наступною прокаткою з допомогою вальцевого пресу та сушінням впродовж 2 год при температурі 80°C . В ролі електроліту використовували 6М водний розчин КОН. Дослідження методом циклічної вольтаперометрії здійснювалися при значеннях швидкості сканування потенціалу в діапазоні $1\text{-}150 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Імпедансні дослідження здійснювали в діапазоні частот $0,01 \text{ Гц} \text{-} 100 \text{ кГц}$.

Результати ЦВА аналізу електрода, сформованого на основі матеріалу N0 (монофазна нікелева шпінель) на катодній та анодній вітках ЦВА-кривих спостерігаються інтенсивні піки, причому активне потенціальне вікно відносно вузьке: $0,0\text{-}0,5 \text{ В}$, відносно Ag / AgCl (рис.4.10, а). Положення піків чітко відповідають результатам, отриманим в роботі [146] (рис.4.10, б), а їх поява є свідченням перебігу на поверхні електрода оборотних фарадеївських реакцій $\text{Ni-O}/\text{Ni-O-OH}$ та $\text{Fe-O}/\text{Fe-O-OH}$. В загальному випадку псевдоємнісні реакції, що відбуваються на поверхні частинок нікелевої шпінелі в лужному електроліті можна описати наступним чином :



Псевдоємність матеріалу N0 як функцію швидкості сканування потенціалу було розраховано як $C = \frac{Q}{m\Delta U} = \frac{A}{ms}$, де Q - загальний заряд накопичений за один цикл при різних швидкостях сканування, A - площа під кривою ЦВА, ΔU - ширина потенціального вікна, m - активна маса електродного матеріалу.

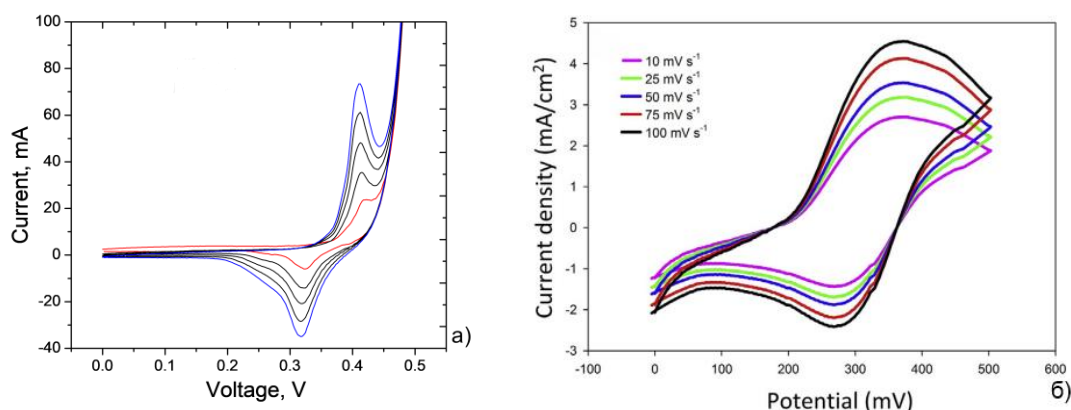


Рисунок 4.10– ЦВА криві (а) матеріалу N0 (монофазна нікелева шпінель) та густини струму від швидкості сканування (б)

Ріст швидкості сканування потенціалу викликає зменшення величини питомої псевдоємності від максимального значення - близько 49 Ф/г при $s=1$ мВ/с (рис.4.11).

Для матеріалів серій N1 та N2 піки ЦВА кривих не ідентифікують, що зумовлюється, як появою ПЕШ складової ємності, так і перебігом редокс-процесів за участю поверхневих груп в широкому діапазоні характеристичних потенціалів, про що свідчить еліптична деформація ЦВА кривих. Вклад в окисно-відновні

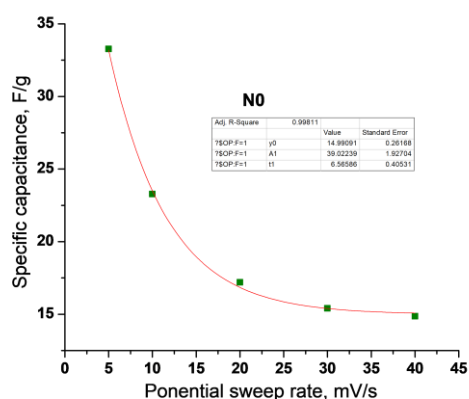
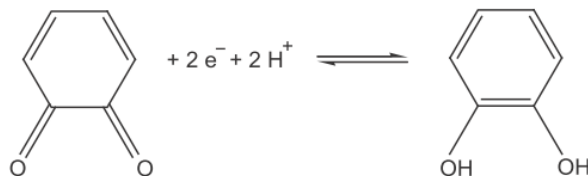


Рисунок 4.11– Залежність питомої псевдоємності електрода на основі матеріалу N0 (нікелева шпінель отримана гідротермальним методом) від швидкості сканування потенціалу за даними ЦВА

процеси на поверхні частинок rGO роблять карбоксильні та гідроксильні функціональні групи [147], проте відповідно до [120], більш імовірним є процес за участі хінонних груп, наявність яких на поверхні відновленого оксиду графену передбачає модель Декані [148]:



Якісне порівняння вигляду вольт-амперних залежностей отриманих для електродів на основі матеріалів N1-200 та N2-200 з літературними даними, зокрема з результатами роботи [120], в якій здійснено порівняльний аналіз вкладів ПЕШ-ємності та псевдоємнісного відгуку на загальну ємність електродів на основі відновленого мікрохвильовим методом оксиду графену (рис.4.12).

Важливо, що для випадку композитного електроду спостерігається збільшення ширини потенціального вікна до 1 В, що передбачає зростання питомої накопиченої енергії. Інтегральна ємність як сума ПЕШ- та редокс-складових розраховувались відповідно до рівняння $C = \int_{U_1}^{U_2} I(U)dU/2ms\Delta U$, отримані результати узагальнено на рис. 4.14.

Виявлено, що максимальні ємнісні характеристики спостерігаються для матеріалів, відпалених при температурі 200°C, а подальший ріст температури термообробки веде до спаду ємнісних властивостей, проте швидкість спаду ємності з ростом швидкості сканування потенціалу має тенденцію до зменшення (рис. 4.12, в- г).

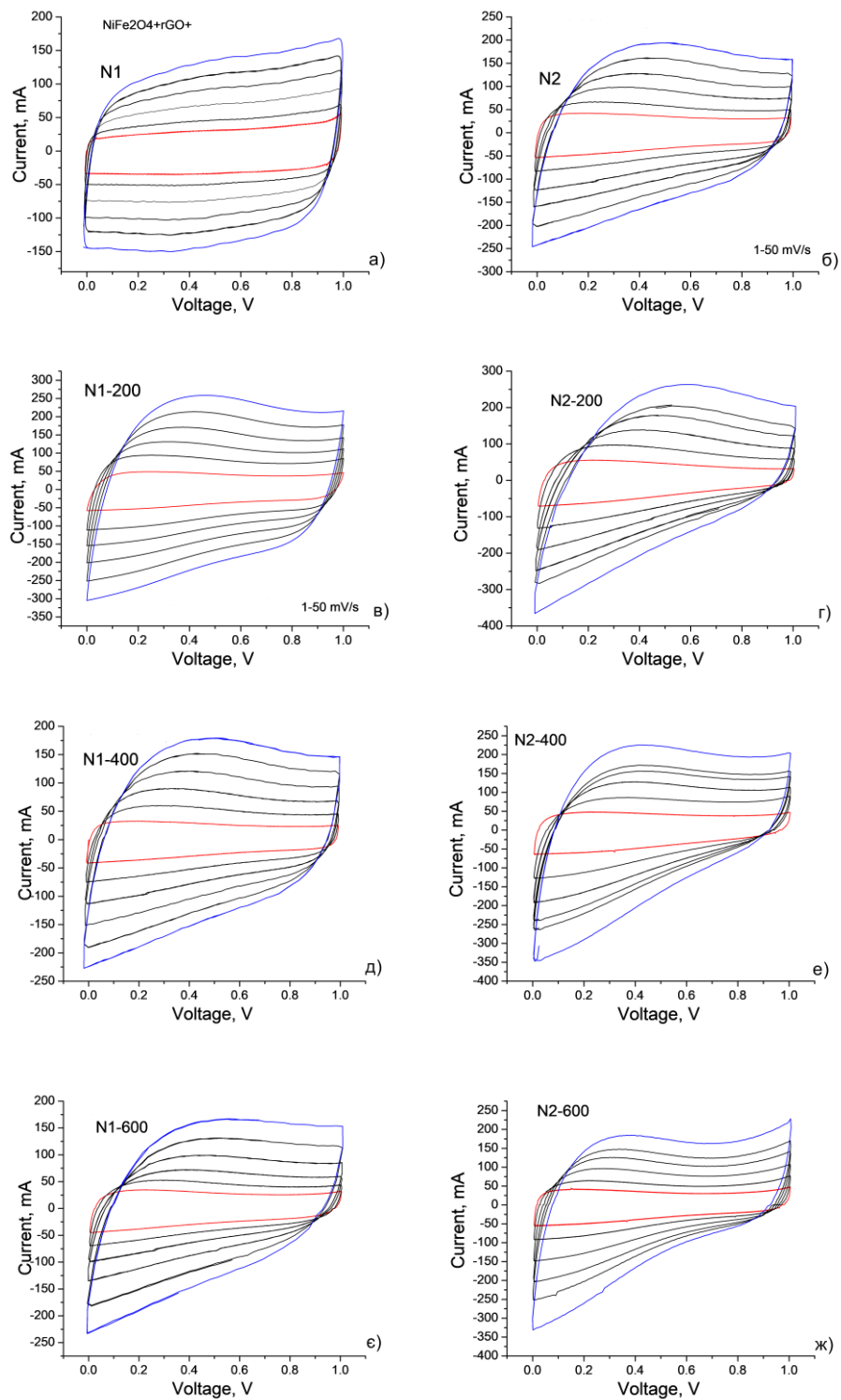


Рисунок 4.12– ЦВА криві отримані для електродів на основі композитів серій N1 (а,в,д,е) та N2 (б,г,е,ж) (триелектродна схема, 6М КОН електроліт)

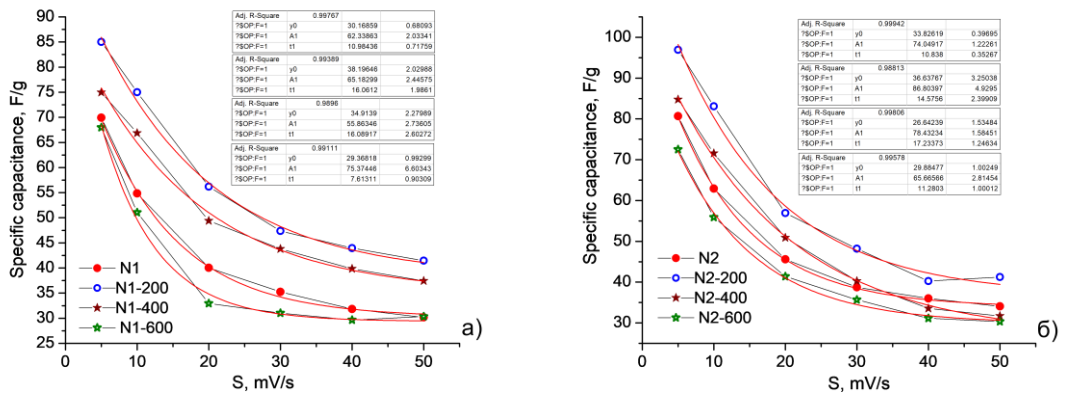


Рисунок 4.14–. Інтегральна питома ємність як функція швидкості сканування потенціалу для електродів на основі матеріалів серій N1 (а) та N2 (б) (розрахунок за даними ЦВА аналізу)

Загалом можна відзначити порівняно невисокі значення питомих ємностей. Експериментальні залежності питої ємності для електродів на основі композитних матеріалів серій N1 та N2 з різним вмістом графенової компоненти

було апроксимовано емпіричними функціями $C = C(s \rightarrow \infty) + C(\max) \exp\left[-\frac{s}{K}\right]$, що дозволило визначити рівноважні значення $C(s \rightarrow \infty)$. Значення коефіцієнтів

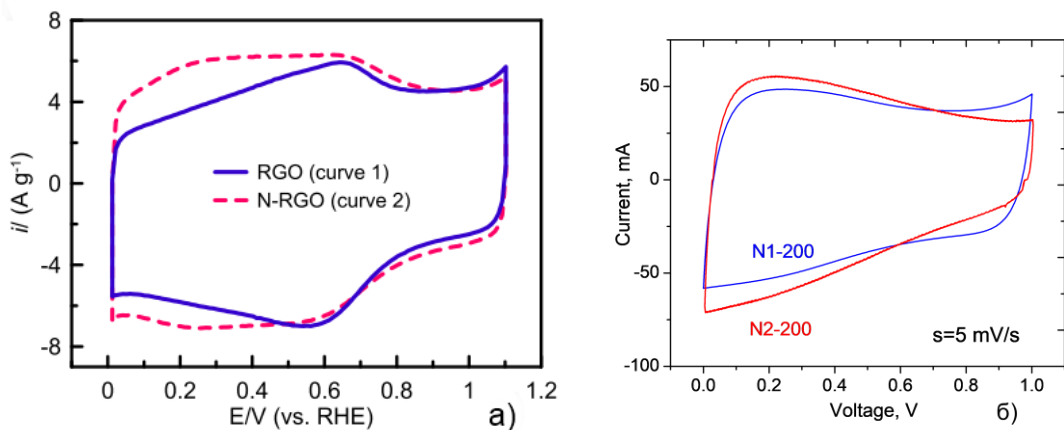


Рисунок 4.13– Типові ЦВА електродів на основі відновленого оксиду графену з проявами псевдоємнісного відгуку (а) [120], та результати ЦВА сканування при s=5 мВ/с для матеріалів N1-200 та N2-200 (б)

детермінації для матеріалів серії N1 знаходяться в діапазоні 0,989-0,998, для

матеріалів серії N2 – в діапазоні 0,988-0,999 (рис.4.15), що доводить достовірність отриманого результату.

Максимальні рівноважні значення питомої ємності при $s \rightarrow \infty$ для матеріалів N1 та N2 серій в обох випадках складають близько 36-38 Ф/г і досягаються для матеріалів відпалених при 200°C .

Лінеаризація функціональних залежностей $Q = f(s^{-\frac{1}{2}})$ та $Q^{-1} = f(s^{\frac{1}{2}})$ (рис.4.16, а-г) дозволила визначити $Q_{s=\infty}$ - заряд подвійного електричного шару і

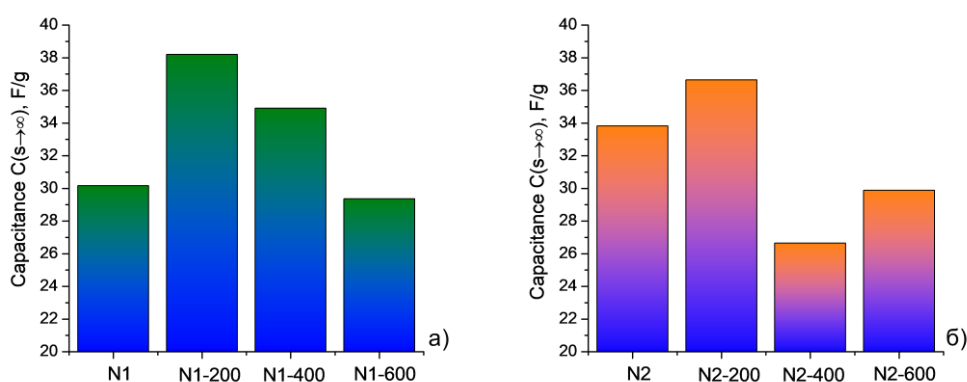


Рисунок 4.15– Відносна частка псевдоємнісної компоненти ємності для електродів на основі матеріалів серій N1 (а) та N2 (б) (розрахунок за даними ЦВА аналізу)

$Q_{s=0}$ - максимальний накопичений заряд та розділити вклади електростатичної та фарадеївської ємності (рис. 4.16, д-е) відповідно до [118], а також [119].

Виявлено, що відносний вклад псевдоємнісної компоненти для матеріалів серії N1 складає від 86 до 94 %, тоді як для матеріалів системи N2 практично вся спостережувана ємність (94-99 %) має фарадеївське походження. Відносно невеликий діапазон відсоткової кількості псевдоємності не дає можливості чітко простежити залежність цього параметра від температури термообробки.

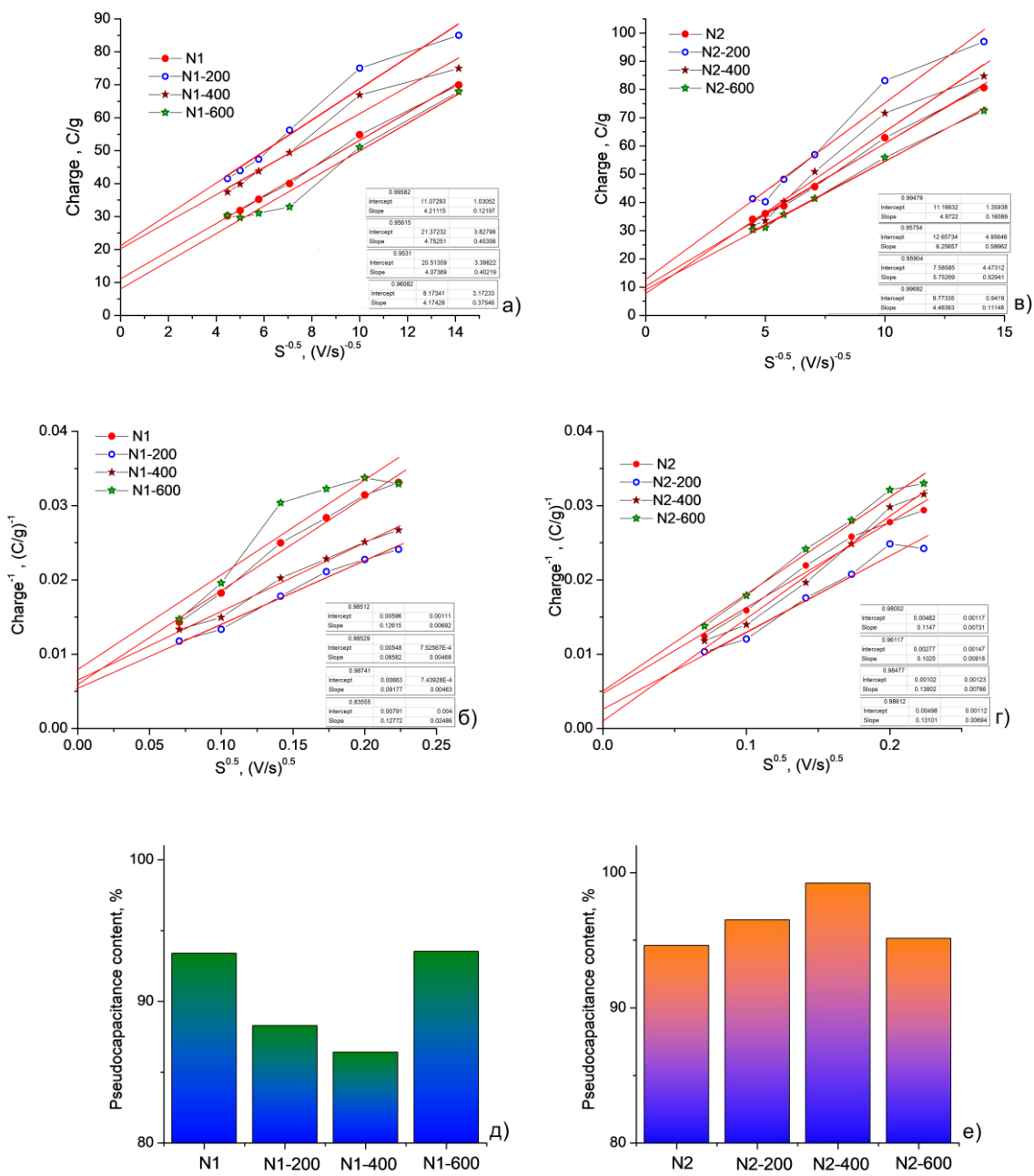


Рисунок 4.16 – Залежності $Q(s^{0.5})$ (а-б) та $Q^{-1}(s^{0.5})$ (в-г) для електродів на основі матеріалів серій N1 та N2 (розрахунок за даними ЦВА аналізу) та розрахована на їх основі відносні частка псевдоємнісної компоненти ємності (д-е)

Тенденція до спаду псевдоємності з ростом температури відпаалу для матеріалів серії N1 та протилежна залежність, зафіксована для матеріалів серії N2, ймовірно, відображає відмінності в електропровідних характеристиках електродних матеріалів.

Цікавий результат отримано при побудові кореляційної залежності між величинами питомої площі поверхні матеріалів серій N1 і N2 та рівноважними значеннями $C(s \rightarrow \infty)$ електродів на їх основі (рис. 4.17). Виявлено, що для N1 серії коефіцієнт кореляції Пірсона складає 0,45, що передбачає слабкий зв'язок, то для N2 серії коефіцієнт кореляції між $C(s \rightarrow \infty)$ та $S_{\text{ВЕТ}}$ складає 0,97. Таким чином, ріст відносного вмісту графенової компоненти в матеріалі викликає збільшення відносного вкладу псевдоємнісної компоненти з одночасною появою кореляції між морфологічними та електрохімічними властивостями матеріалу (рис.4.17).

Для встановлення чисельних характеристик сили зв'язку між рівноважними значеннями електродів на основі композитних матеріалів систем N1 та N2 та

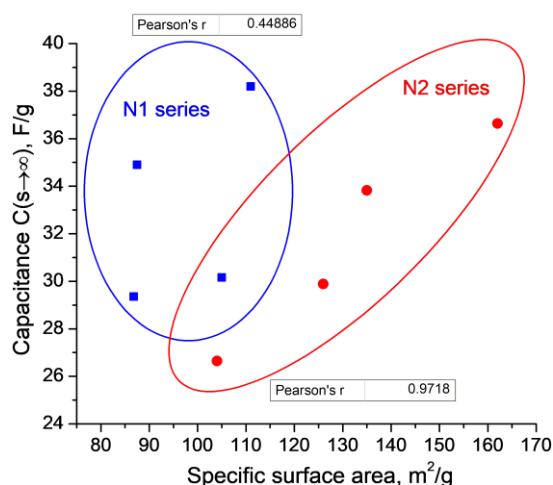


Рисунок 4.17– Поле кореляції між рівноважними значеннями $C(s \rightarrow \infty)$ електродів на основі матеріалів серій N1 та N2 та величинами їх $S_{\text{ВЕТ}}$

фізичними характеристиками цих матеріалів було проведено кореляційний аналіз взаємозв'язків між $C(s \rightarrow \infty)$ (результативна ознака Z) та величинами питомої площі поверхні $S_{\text{пит}}$ і енергії активації провідності E_a (факторні ознаки X та Y). Використовувалася методика, описана в [149]. Вихідні дані представлено в таблиці 6.

Таблиця 6 – Значення питомих ємності і площі поверхні та енергії активації провідності

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	E_a, eV	$C(s \rightarrow \infty), \text{Ф}/\text{г}$
N1	105	0.035	30.16
N1-200	111	0.055	38.20
N2	135	0.069	33.82
N2-200	162	0.095	36.64

Значення множинного коефіцієнта кореляції R_Z становить 0.989, що передбачає сильний зв'язок між результативною та обома факторними ознаками. Коефіцієнт Стюдента в цьому випадку дорівнює 22,95, в той час як для рівня значущості 0,15 критичне значення складає 22,71. Таким чином, отриманий результат є статистично значущим при рівні довіри 85 %.

Часткові коефіцієнти кореляції складають R_{XZ} та R_{YZ} – 0,984 та 0,987, відповідно, проте при порівнянні коефіцієнтів парної кореляції між ознаками X-Z (значення 0,381), Y-Z (значення 0,584) та X-Y (значення 0.972) та частковими коефіцієнтами кореляції очевидно, що через вплив міжфакторної залежності відбувається завищення оцінки тісноти зв'язку між змінними та результативною ознакою. З міркувань логіки, можна було стверджувати, що $C(s \rightarrow \infty)$ пропорційне вкладу ПЕШ і залежить як від величини площі контакту між електродним матеріалом та електролітом (яка залежить від питомої площі поверхні композиту), так і від величини електропровідності композиту. Чисельні оцінки такого зв'язку було вперше здійснено в цій роботі з використанням методів статистичного аналізу.

4.6 Вплив присутності ПАР на структурні, морфологічні а електрохімічні властивості композитів NiFe₂O₄/rGO, отриманих гідротермальним методом

Синтез матеріалів

Заліза (III) нітрат (Fe(NO₃)₃·9H₂O) та нікель (II) нітрат гексагідрат (Ni(NO₃)₂·6H₂O) та цетил-триметиламоній бромід C₁₉H₄₂BrN (СТАВ) були придбані у Сфера Сім (Україна). Усі реагенти, які використовувалися в експериментах, були аналітичної якості. Колоїдний оксид графену готували відповідно до протоколу Тоура [150]. Колоїдний розчин GO обробляли ультразвуком (частота 22,0, 50-55 Вт) протягом 1 год перед використанням у процедурі синтезу. Спочатку готували водні розчини (кожний по 30 мл) шляхом розчинення Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,808 г), Ni(NO₃)₂·6H₂O (0,291 г) у дистильованій воді. Готували водний розчин (30 мл) СТАВ (0,1 г) і вливали його в розчин солей металу при молярному співвідношенні Ni/Fe 1:2. Отриману суміш з рН≈4,0 перемішували протягом 1 години при 70-80°C. На наступному етапі по краплях додавали 1 М водний розчин NaOH при безперервному перемішуванні протягом 0,5 год з досягненням кінцевого розчину прекурсора рН=11. Коричневу суспензію переносили в 250 мл автоклав, який потім герметично закривали і поміщали в піч при температурі 180°C на 10 годин, після чого охолоджували до кімнатної температури. Отримані темно-коричневі дисперсні порошки кілька разів промивали дистильованою водою та етанолом і сушили в сушильній шафі при 85-90°C протягом 2 год. Отриманий матеріал було позначено як L0. Приготування композитних матеріалів проводили за такою ж процедурою, але систему L1 отримували з використанням колоїдного розчину GO (30 мл) замість розчину СТАВ. Система L2 була синтезована з використанням розчинів СТАВ і GO. Гідразин гідрат (1 мл) додавали до суміші прекурсорів перед розчином NaOH для синтезу зразків L1 і L2. Умови синтезу прогнозували масове співвідношення фаз шпінелі та rGO для зразків L1 та L2 2:1. Для всіх отриманих матеріалів

застосовували додатковий відпал в інертній атмосфері при 300, 500 і 700°C впродовж 1 год.

Рентгенівський фазовий аналіз (XRD-7000, Shimadzu) проводили з використанням випромінювання $\text{CuK}\alpha$ в режимі 2θ скануванні в кутовому діапазоні 10-70° при швидкості 2°/хв з кроком 0,02°. Обробку експериментальних рентгенограм проводили за методом Рітвельда (програма Fullproff). Середні розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) розраховували за підходом Шеррера.

Месбауерівські спектри ^{57}Fe отримані за допомогою спектрометра MS1104EM (джерело ^{57}Co в матриці Cr з активністю близько 10 мКі). Калібрування ізомерних зсувів проводилося відносно $\alpha\text{-Fe}$. Аналіз месбауерівських спектрів проводили в програмному забезпеченні Univem.

Морфологічні характеристики отриманих матеріалів (питома площа поверхні та параметри пористості) були отримані з низькотемпературних (77 К) ізотерм сорбції азоту, виміряних за допомогою Nove 2200e (Quantachrome instruments). Розподіл пор за розміром розраховували з ізотерм та використанням нелокальної теорії функціоналу густини (NL-DFT) відповідно до моделі щілинних циліндричних пор.

Частотну залежність електропровідності досліджували методом імпедансної спектроскопії (Autolab PGSTAT 12/FRA-2) в діапазоні частот 0,01-100 кГц і температурному діапазоні 25-175 °С. Циліндричні зразки діаметром 25 мм отримували пресуванням при 20 кН. Електропровідність вимірювали на зразках, стиснутих між двома електродами з нержавіючої сталі в підпружиненому тримачі зразків. Цю збірку поміщали в точну духовку з контрольованою температурою зі швидкістю нагрівання 1 К·хв⁻¹ для встановлення термодинамічної рівноваги.

4.7 Вплив присутності ПАР на структурні, морфологічні властивості композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманих гідротермальним методом

Дифрактогами початкових синтезованих зразків L0, L1 і L2 (після сушіння при 85°C) представлено на рис.4.18. Для зразків L0 та L1 спостерігається широкий

рефлекс приблизно при $2\theta \approx 36^\circ\text{C}$, що передбачає слабку кристалічність цих матеріалів (рис.4.18, а,б). Дифрактограма зразка L2 більш складна, на ній чітко спостерігаються рефлекси (220), (311), (400), (422), (511) і (440), характерні для кубічної структури шпінелі (рис.4.18). Відпал при 300°C викликає швидку кристалізацію зразка L0 з утворенням фази NiFe_2O_4 (JCPDS 10-0325) і ріст середнього розміру частинок приблизно до 16,5 нм. У той же час ріст частинок для матеріалів, що містять rGO, відбувається значно повільніше, середній розмір частинок оксиду у складі композиційних матеріалів L1 і L2, відпалених при 300°C , становить 8,0 і 8,5 нм відповідно.

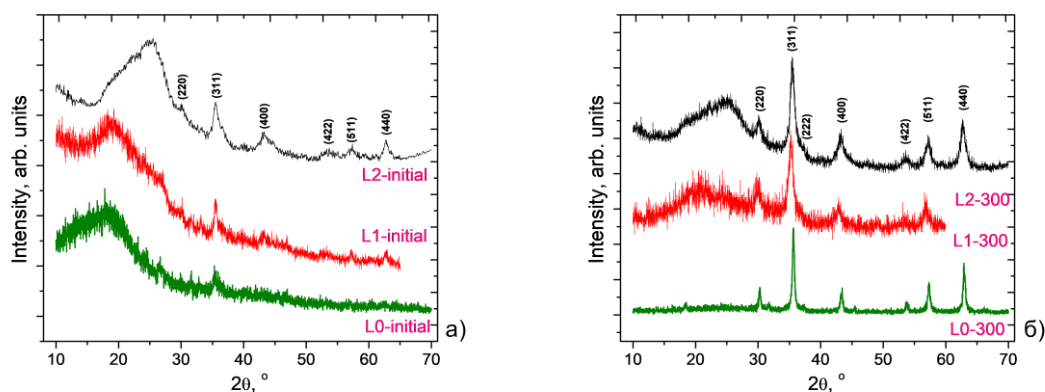


Рисунок 4.18– Дифрактограми вихідного фериту нікелю (зразок L0) і композитів NiFe_2O_4 / rGO (зразки L1 і L2) до (а) та після відпалу при температурі 300°C (б)

Широкі піки в діапазоні $2\theta = 15\text{-}35^\circ$ з максимумами приблизно при $2\theta \approx 26^\circ$, що спостерігаються на дифрактограмах вихідного зразка L2, відповідають рефлексу (002) структури відновленого оксиду графену [150].

На дифрактограмі зразка L1 спостерігається перекриття рефлексу (002) структури rGO та аморфного гало. Можна припустити, що ступінь відновлення rGO для синтезованого композиту L2 є відносно вищий. Компоненти на основі графену спостерігаються на рентгенограмах зразків L1-300 і L2-300. Спостережувані відмінності між зразками визначаються, як варіаціям міжплощинних відстаней rGO, так і наявності аморфної складової. Збільшення

параметра решітки структури кубічної шпінелі, відповідно, спостережене для зразка L1-300, можна пояснити впливом наночастинок rGO в реакційній суміші на стадії нуклеації.

Важливим параметром структури шпінелі є ступінь її інверсії. Кубічна гранецентрована гратка шпінелі утворюється аніонами оксигену, а катіони Ni^{2+} і Fe^{3+} займають дві різні кристалографічні позиції – тетраедричні (A) і октаедричні (B).

Розподіл катіонів можна описати $(Ni_{1-\gamma}Fe_{\gamma}^{3+})_A [Ni_{\gamma}^{2+}Fe_{2-\gamma}^{3+}]_B O_4^{2-}$, де ступінь інверсії γ визначається часткою катіонів Ni^{2+} , розташованих в октаедричних вузлах. У нормальних шпінелях ($\gamma=0$) катіони зі ступенем окиснення +2 займають лише A-позиції, тоді як у обернених шпінелях ($\gamma=1$) усі катіони зі ступенем

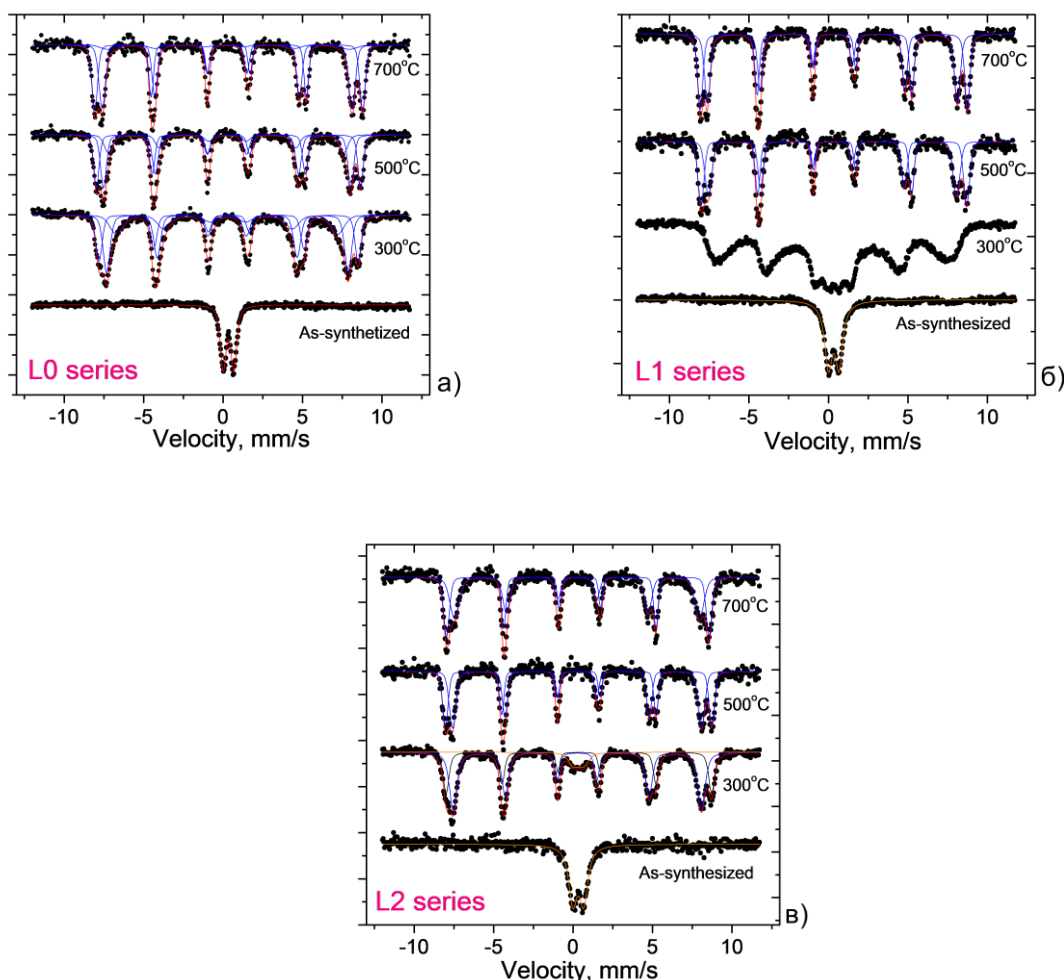


Рисунок 4.19 – Месбауерівські спектри вихідного фериту нікелю (зразок L0) (а) і композитів $NiFe_2O_4 / rGO$ (зразки L1 (б) і L2 (г)) до та після відпалу при температурах 300, 500 та 700°C

окиснення +2 розташовані в В-позиціях. У ряді випадків, спостерігається структура частковооберненої шпінелі ($0 < \gamma < 1$), коли дво- та тривалентні катіони розподілені як на А-, так і на В-позиціях. Нікелевий ферит NiFe_2O_4 типово має властивості оберненої шпінелі, але зменшення розміру частинок і нерівноважні умови синтезу викликають зміни в розподілі катіонів і формування змішаної структури [151].

Для визначення змін ступеня оберненості гратки шпінелі використовували месбауерівську спектроскопію. Месбауерівські спектри всіх вихідних зразків сформовані лише дублетною компонентною, що відповідає перебуванню їх у парамагнітному стані (рис.4.19). Можливою причиною є руйнування або порушення магнітного впорядкування через низьку кристалічність матеріалів, що узгоджується з даними XRD. Відпал призводить до перевпорядкування як кристалічної, так і магнітної структур, а спектри відпалених матеріалів формуються секстетними компонентами. Експериментальні спектри апроксимувалися окремими компонентами, що відповідають іонам Fe^{3+} в А- та В-позиціях з різними координаційними числами магнітних сусідів у першій катіонній координаційній сфері [152].

Порівняно більша ковалентність зв'язків $\text{Fe}_A\text{-O}$ для тетраедрично координованих йонів Fe^{3+} викликають формування відносно менших значень ізомерних зсувів для Fe^{3+} в А-позиціях, що дозволяє здійснити ідентифікацію підспектрів. Аналіз інтегральних інтенсивностей А- і В-підспектрів (S_A і S_B), які відповідають А- і В- координованим Fe^{3+} , дозволяє розрахувати параметр γ :

$\frac{S_A}{S_B} = \frac{f_A}{f_B} \times \frac{\gamma}{2-\gamma}$, де f_A і f_B – ймовірності ефекту Месбауера (поглинання гамма-квантів

ядрами йонів без зміни їх імпульсів) для катіонів Fe^{3+} в тетраедричних і октаедричних позиціях структури фериту NiFe_2O_4 , $\frac{f_B}{f_A} = 1,09 \pm 0,01$ при кімнатній температурі [138].

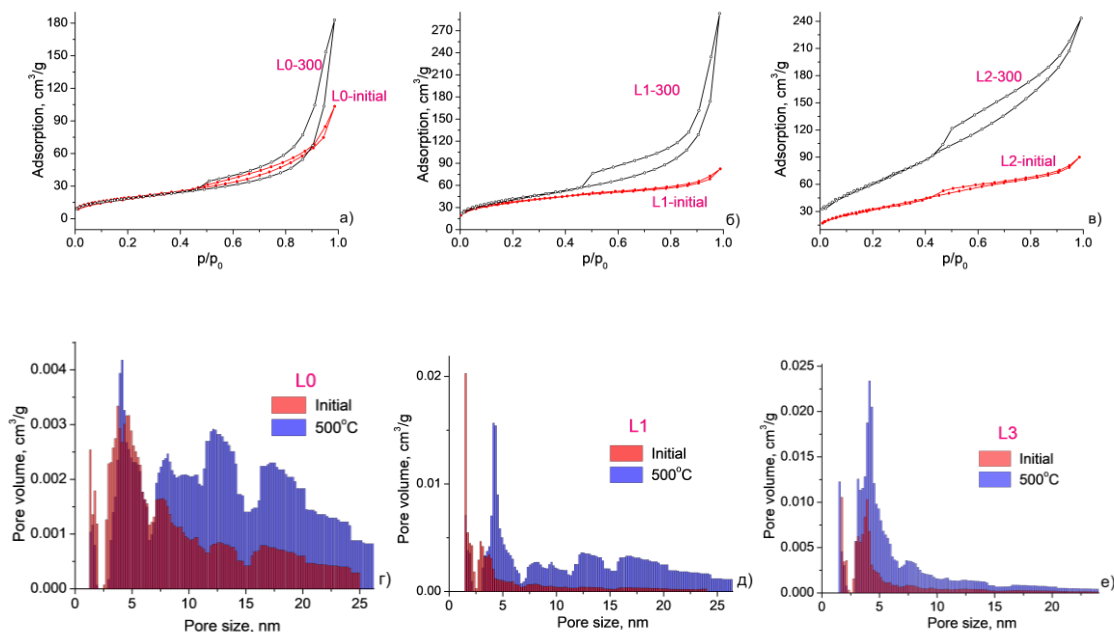


Рисунок 4.20 – Ізотерми адсорбції/десорбції (а-г) та розподіл пор за розміром (д-г) серій зразків L0 (чиста шпінель) і L1, L2 (композити NiFe₂O₄/rGO)

Розрахункові значення ступеня інверсії γ становлять 0,91, 0,89 і 1,00 для зразків серії L0, відпалених при 300, 500 і 700°C, відповідно. Месбауерівські спектри матеріалу L1-300 володіють релаксаційним характером через наявність безперервного ряду магніто нееквівалентних положень Fe³⁺ за умови присутності дублетної складової, що передбачає перехід частини матеріалу в суперпарамагнітний стан. Ступінь інверсії для L1-500 та L1-700 близький до 1,0, тому спостерігається утворення інверсної шпінелі. Особливістю спектрів матеріалу L2-300 можна вважати наявність дублетної складової, що відповідає входженню близько 9% іонів Fe³⁺ у структуру шпінельної складової композиту до складу частинок, які перебувають у стані суперпарамагнітної релаксації. Водночас, уширення секстетних складових магнітоупорядкованої частини спектрів свідчить про наявність розподілу за розмірами для частинок оксидної фази. Для матеріалів L2-300 і L2-500 спостерігається значне переважання інтегральної інтенсивності компоненти з відносно меншим значенням ізомерного зсуву, що свідчить про ріст інтенсивності ковалентних зв'язків Fe_A-O. Можна

припустити, що наявність фрагментів rGO впливає на міцність зв'язків, що призводить до неоднозначності ідентифікації підґраток.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту, отримані як для вихідного «чистого» зразка L0, так і для цього ж матеріалу після відпалу при 300°C (L0-300) належать до типу IV з спостережуваним перегином для адсорбованого об'єму азоту при $p/p_0 \approx 0,45$ (рис.4.20), що відповідає мезопористій структурі матеріалу. Значення питомої поверхні (розрахунок за теорією BET) становили 69 і 64 м²/г. Розподіл пор за розміром, отриманий методом NL-DFT, показує, що для вихідного зразка L0 домінують мезопори, з широким розподілом за розмірами з максимумом вмісту в околі 4 нм (рис. 4.20 д). Відпал при 300°C викликає розвиток мезопор у феритових кластерах за рахунок термічного розкладання поверхнево-активної речовини. Відповідно до СЕМ-зображення (рис.4.21), мезопори утворюються в основному між окремими наночастинками.

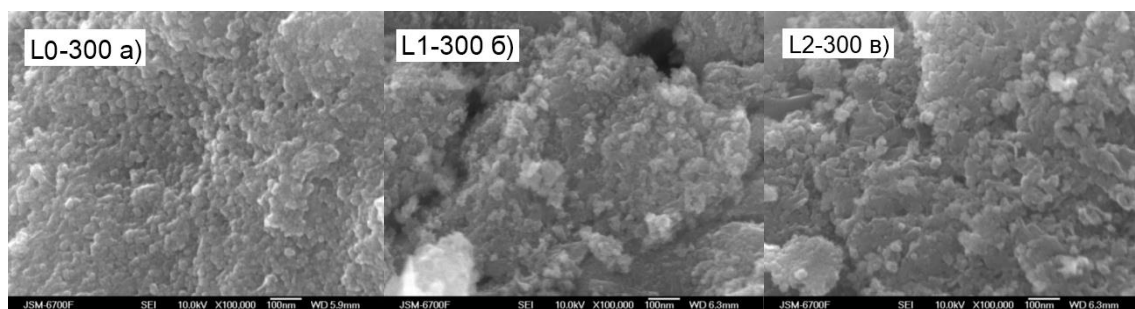


Рисунок 4.21.– СЕМ зображення L0-300 (а), L1-300 (б) та L2-300 (в) зразків

Вузька петля гістерезису на ізотермах адсорбції вихідного зразка L1 (рис.4.20 а) є свідченням наявності мікропор з розміром, близьким до 2 нм (рис. 4.20 г). При цьому спостерігалася наявність дрібних мезопор з найбільш ймовірними розмірами в діапазоні 3,0-3,5 нм.

Відпал при 300°C призводить до значних трансформацій сорбційних кривих типу IV з петлею гістерезису типу H3, що пов'язано з наявністю щілиноподібних пор, утворених пластинчастими агрегатами частинок rGO. Відпал зсуває максимум розподілу мезопор за розміром приблизно до 5 нм з одночасним

зникненням мікропор і утворенням широкого розподілу мезопор. Можна припустити, що вихідний зразок L1 складається з наночастинок фериту нікелю, пори між якими заповнені фрагментами rGO. Відпал призводить до продовження відновлення оксиду графену з одночасним розкладом (вигоранням) поверхнево-активних речовин і диспергуванням матеріалу. Цей процес супроводжується утворенням плям на поверхні матеріалів (рис.4.21). Питома поверхня зразка L1-300 становить 133 м²/г, що лише незначно відрізняється від характеристик матеріалу L1 (145 м²/г).

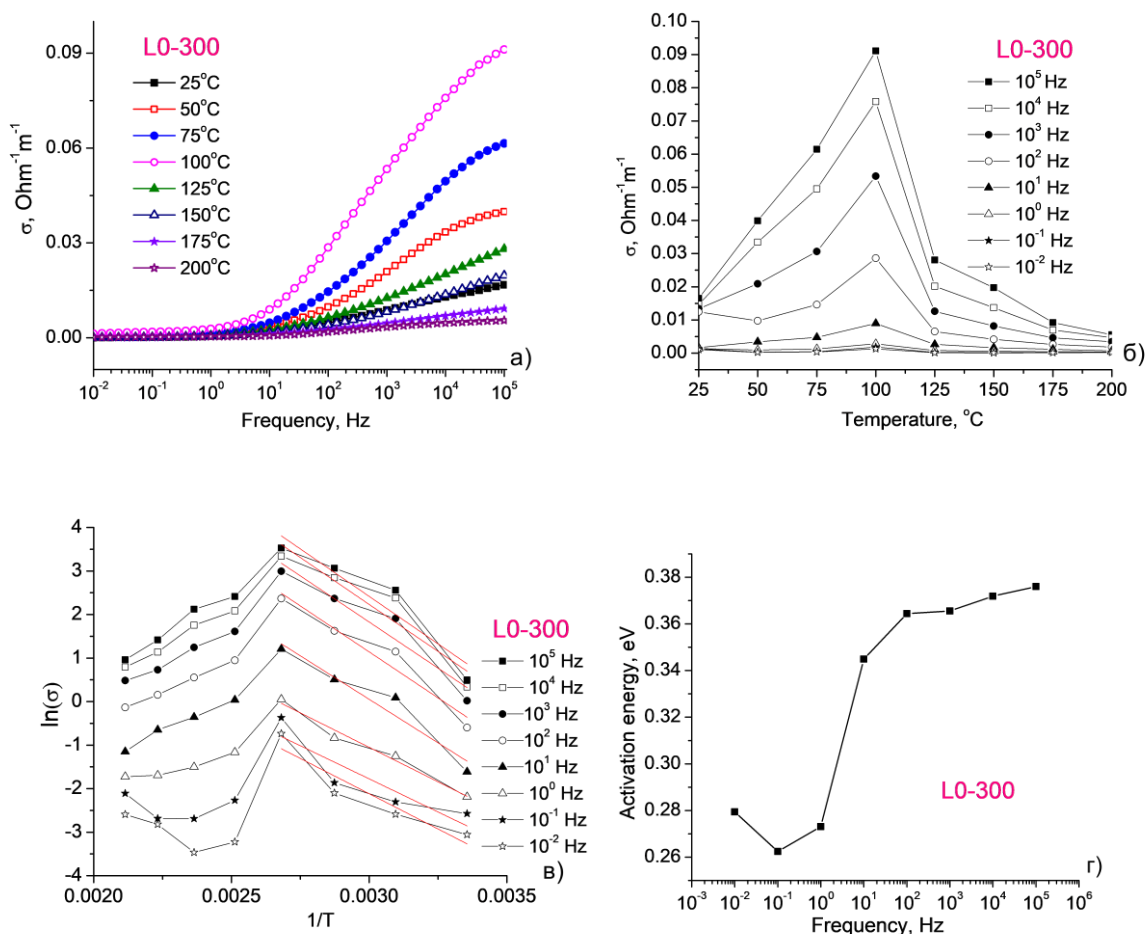


Рисунок 4.21 – (а) Спектри електропровідності (залежності $\sigma(f)$) отримані в діапазоні температур 25-200°C, (б) криві $\sigma(T)$ та (в) відповідні побудови Арреніуса (функції $\ln(\sigma T)$ від $1/T$) на вибраних частотах, (г) частотна залежність енергії активації для матеріалу L0-300 (ультрадисперсний ферит NiFe₂O₄).

Ізотерми адсорбції-десорбції зразків L2 і L2-300 відповідають типу IV за класифікацією IUPAC із петлею гістерезису, подібною до типу H3, що також свідчить про наявність мезопор (рис. 4.20, в). Особливості пористої структури вихідного матеріалу L1 спостерігаються також і для вихідного зразка L2 за умови росту вкладу мезопористої складової (рис. 4.21 д). Основною відмінністю зразка L2-300 є звуження розподілу мезопор із незначним внеском пор розмірами >15 нм. Результати BET-аналізу кривих адсорбції азоту показують ріст питомої поверхні для зразків L2 і L2-300 від 113 до 221 м²/г, відповідно.

Спектри питомої електричної провідності $\sigma(f)$ отримані для «чистого» NiFe₂O₄ (зразок L0-300) в діапазоні температур 25-200°C характеризуються збільшенням провідності з ростом частоти в діапазоні 10⁻²-10⁵ Гц (рис.4.20, а). Важливо, що розрахунок значень електропровідності з даних комплексного імпедансу більш точний порівняно з вимірюваннями σ на фіксованій частоті [153].

Складний характер залежностей $\sigma(f)$ відповідає наявності різних частотно-чутливих механізмів поляризації. Отримані спектри провідності володіють особливостями залежності від частоти, так званого Джоншерівського типу [112], характерного для транспорту заряду в неупорядкованих матеріалах за стрибковим механізмом – відносно слабка зміна провідності в області низьких частот і наступне зростання при $f > 10^3$ -10⁴ Гц [127]. Спостережувана низька зміна $\sigma(f)$ в частотному діапазоні 10⁻²-10¹ Гц пояснюється розсіюванням носіїв заряду на границях зерен. Зростання провідності з підвищенням температури відповідає низькій поляронній провідності, характерній для йонно-ковалентних кристалів [154]. Перескоковий транспорт малих поляронів залежить від їх рухливості (нелінійної функції температури через залежність ефективної маси полярону від концентрації фононів), яка зростає з підвищенням температури.

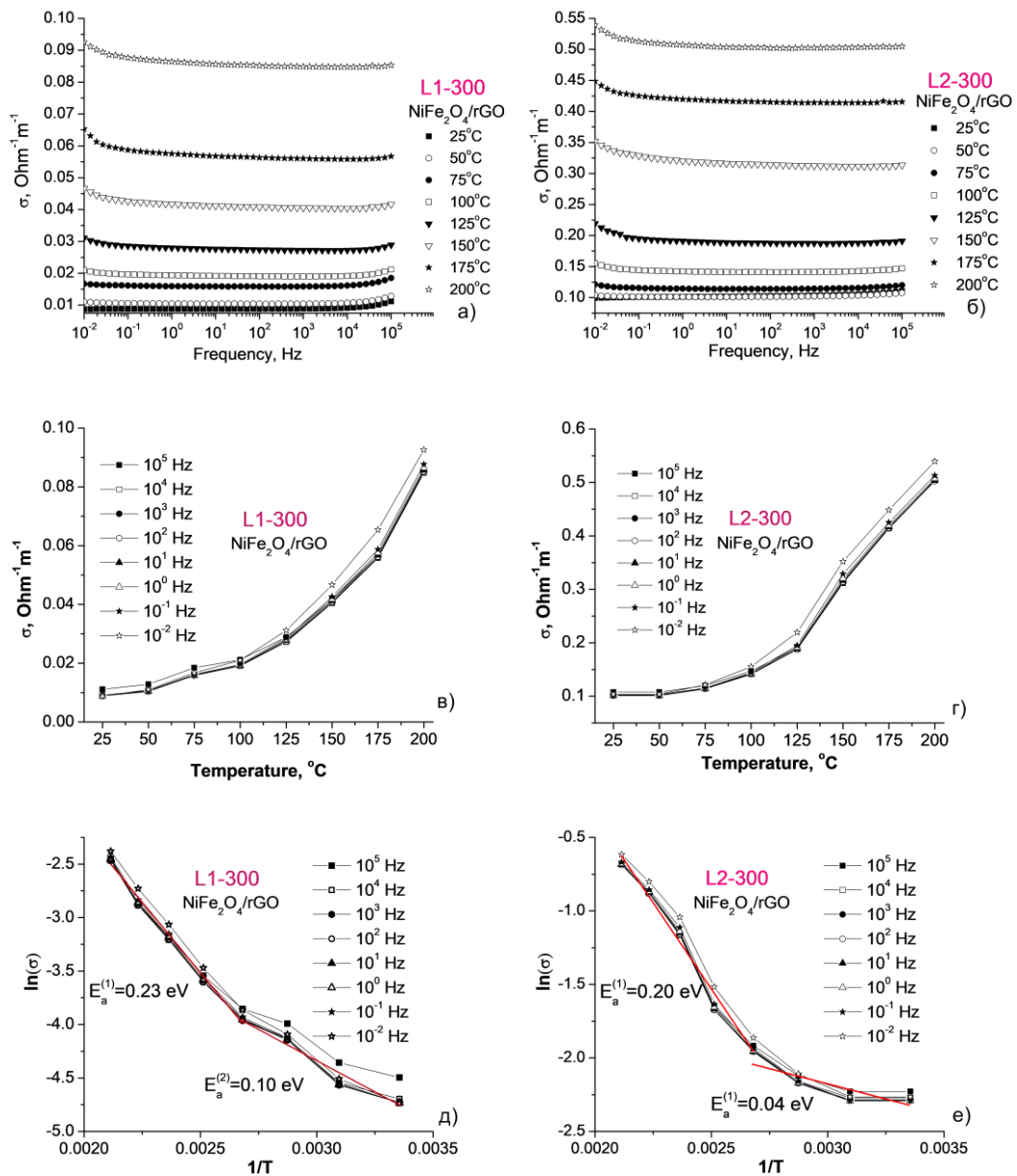


Рисунок 4.22 –Спектри електропровідності(а-б), температурні залежності (в-г)електропровідності на обраних частотах та графіки Арреніуса змінного струму для композитів(д-е)NiFeO4/rGO (зразки L1-300 та L2-300)

Саме ці процеси викликають спостережуваний спад електропровідності при температурах зйомки $>100^{\circ}\text{C}$ (рис.4.22). Температурна залежність стрибкової

поляронної провідності описується як [153] : $\sigma = \frac{ne^2 a^2 \omega_0}{kT} \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$, де n –

концентрація поляронів, a – міжйонна відстань, e – заряд електрона, ω_0 – частота оптичних фононів, E_a – енергія активації переносу поляронів, k – постійна Больцмана, T – температура.

Енергію активації E_a процесу зарядового транспорту було розраховано методом лінійної апроксимації $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ (рис.4.22 в). Частотну залежність енергії активації $E_a(f)$ можна розділити на три області. Для першої (10^{-2} - 10^0 Гц) спостерігається слабка залежність провідності від частоти, на наступній (10^0 - 10^2 Гц) відбувається різке збільшення провідності, з наступним зменшенням швидкості зміни в діапазоні частот 10^2 - 10^5 Гц. Спостережувані залежності можна пояснити транспортом поляронів у феритових частинках, стрибками носіїв заряду через «містки провідності» - області омічного контакту між сусідніми частинками та перколяцією поляронів через провідну сітку, утворену контактуючими провідними частинками (рис.4.22, г). Зростання провідності змінного струму з температурою спричинено збільшенням термічно активованої дрейфової рухливості носіїв заряду відповідно до механізму стрибкової провідності.

Спектри електропровідності (рис.4.23 а, б) і температурні залежності електропровідності (рис. 4.23 в, г) для обох композитів NiFe₂O₄/rGO (зразки L1-300 і L2-300) демонструють низьку залежність електропровідності змінного струму від частоти при $f > 1$ Гц, тому внесок оксидного компонента в загальну провідність невеликий. Збільшення провідності на низьких частотах, що спостерігається для обох композитних зразків, можна пояснити стрибковою протонною провідністю [103]. Електропровідність rGO залежить від співвідношення між відносного вмісту sp^2 - і sp^3 - гібридизованого карбону в матеріалі та ступенем його відновлення [155]. Для rGO можуть бути реалізовані різні механізми транспорту заряду, зокрема при температурах вище 200-250 К провідність rGO термічно активується і може бути охарактеризована

активаційним типом [156]: $\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_g}{kT}\right]$, де E_g – енергія активації провідності,

k_B – стала Больцмана. Побудови Арреніуса (функції залежності $\ln(\sigma)$ від T^{-1} ,

рис.4.23 д, е дозволяють розрахувати значення енергії активації (E_a). Близька до лінійної поведінка залежностей Арреніуса, отриманих для композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ спостерігалася в двох температурних діапазонах – в регіоні 1 (температура менше 100°C) і в регіоні 2 (температура вище або близько до 100°C). Енергія активації для області 1 становить 0,10 і 0,04 еВ для зразків L1-300 і L2-300 відповідно. Підвищення температури з переходом до області 2 призводить до зростання енергій активації до 0,23 і 0,20 еВ відповідно. Можна припустити, що ці дві області відповідають протонній провідності між фізично інтеркальованими молекулами води (область 1) і переносу електронів між частинками оболонки rGO (область 2).

Загалом утворення композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ визначається поєднанням як структурно залежних факторів, так і зовнішніх факторів (вплив молекул ПАР). Концентрація СТАВ у застосовуваних умовах становила приблизно 0,010 М, в той час як критична концентрація міцело утворення для СТАВ становить приблизно 0,001 М [157] тому можливе утворення як сферичних, так і ламелярних міцел. Відомо, що додавання СТАВ впливає як на зменшення розміру частинок шпінелі, так і на фазові склад [158]. Основним механізмом впливу катіонної поверхнево-активної речовини СТАВ на морфологічні характеристики частинок на стадії нуклеації є селективна адсорбція молекул ПАР на зародках шпінельної фази, що обмежує їх ріст та стримує схильність частинок до агломерації. Полярні властивості кристалічної структури шпінелі з наявністю позитивно та негативно заряджених поверхонь дозволяють контролювати розмір і форму наночастинок. Електростатична взаємодія між катіонною групою СТАВ та аніонною поверхнею частинок GO, вкритою кисневмісними функціональними групами на її базальних площинах і краях, ймовірно, може призвести до утримання фрагментів GO у зворотних міцелах. Співставляючи результати XRD та адсорбції порометрії, можна стверджувати, що присутність СТАВ в реакційному середовищі при синтезі композиту $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (система L2) призводить до зменшення розмірів як первинних частинок, та і їх агломератів. При дегідратації матеріалу, як

результат утворюється відносно щільніший матеріал (рис. 4.23, с), що призводить до збільшення електропровідності.

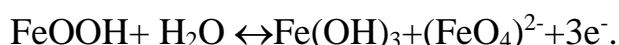
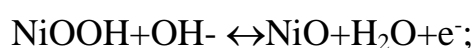
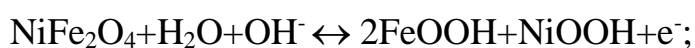
Ультрадисперсний NiFe_2O_4 , а також композиційні матеріали NiFe_2O_4 /відновлений оксид графену (rGO) були успішно отримані гідротермальним синтезом в присутності та відсутності СТАВ. Присутність СТАВ під час синтезу композитів викликає утворення низькоагломерованого мезопористого матеріалу з наявністю мікропор, високою питомою поверхнею (до $221 \text{ м}^2/\text{г}$) і хорошою питомою провідністю (близько $0,1 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$) при кімнатній температурі). Адсорбція катіонних поверхнево-активних речовин на поверхні як частинок нікелевого фериту, так і rGO призводить до утворення більш однорідного та дисперсного нанокompозиту. У той же час СТАВ не впливає на середній розмір частинок оксидної компонент (близько $8,0\text{-}8,5 \text{ нм}$) композитів, запобігає однак процесам агрегації. Електропровідність композитів зумовлена в основному компонентом rGO, але присутність СТАВ призводить до зменшення енергії активації стрибків електронів між окремими частинками rGO. Використаний підхід дозволяє контролювати структурні, морфологічні та електрофізичні властивості композиту NiFe_2O_4 / відновлений оксид графену, що важливо для пошуку ефективних катодних матеріалів для гібридних суперконденсаторів.

4.8 Влив морфологічних та електрофізичних параметрів фериту нікелю та композитів NiFe_2O_4 /rGO отриманих гідротермальним методом з використанням СТАВ на електрохімічні властивості електродів на основі цих матеріалів

Електрохімічні властивості отриманих матеріалів серій L0, L1 та L2 досліджувалися методом циклічної вольтамперометрії. Підготовка матеріалів, формування електродів здійснювалося за протоколом, описаним в пункті 3.8 з використанням триелектродної схеми. Метою досліджень було встановлення взаємозв'язків між величиною морфологічними (питома площа поверхні, особливості пористої структури матеріалів), електрофізичними (величина

електропровідності при сталому струмі, величина енергії активації провідності) та електрохімічними (величина питомої ємності матеріалу при ЦВА циклюванні, відносна частка ПЕШ-ємності в загальній ємності матеріалу) параметрами. Досліджувалися як вихідні матеріали – L0 (нікелевий ферит, синтезований гідротермальним методом за участі ПАР (СТАВ)), L1 (композит NiFe₂O₄ / rGO, отриманий гідротермальним методом без участі ПАР) та L2 (композит NiFe₂O₄ / rGO, отриманий гідротермальним методом за участі ПАР (СТАВ)), так і системи L0-300, L1-300 та L2-300, отримані в результаті відпалу систем L0, L1 та L2 при температурі 300°C в потоці аргону впродовж 1 год. Ідея такого експерименту – дослідження впливу повного видалення ПАР та дегідратації компоненти оксиду графену на електрохімічні властивості матеріалів. Експериментальні ЦВА-криві отримані для електродів на основі матеріалів L0 та L0-300 в потенціальному вікні 0,0-0,5 В в КОН електроліті при значеннях швидкості сканування потенціалу 5, 10, 20, 30, 40 та 50 мВ/с представлено на рис.4.24 , а, б.

В обох випадках на анодній та катодній вітках чітко спостерігаються окисно-відновні піки які можна поставити у відповідність редокс-переходам Fe²⁺/Fe³⁺ та Ni²⁺/Ni³⁺. Відповідно до [159], можна припустити перебіг наступних реакцій:



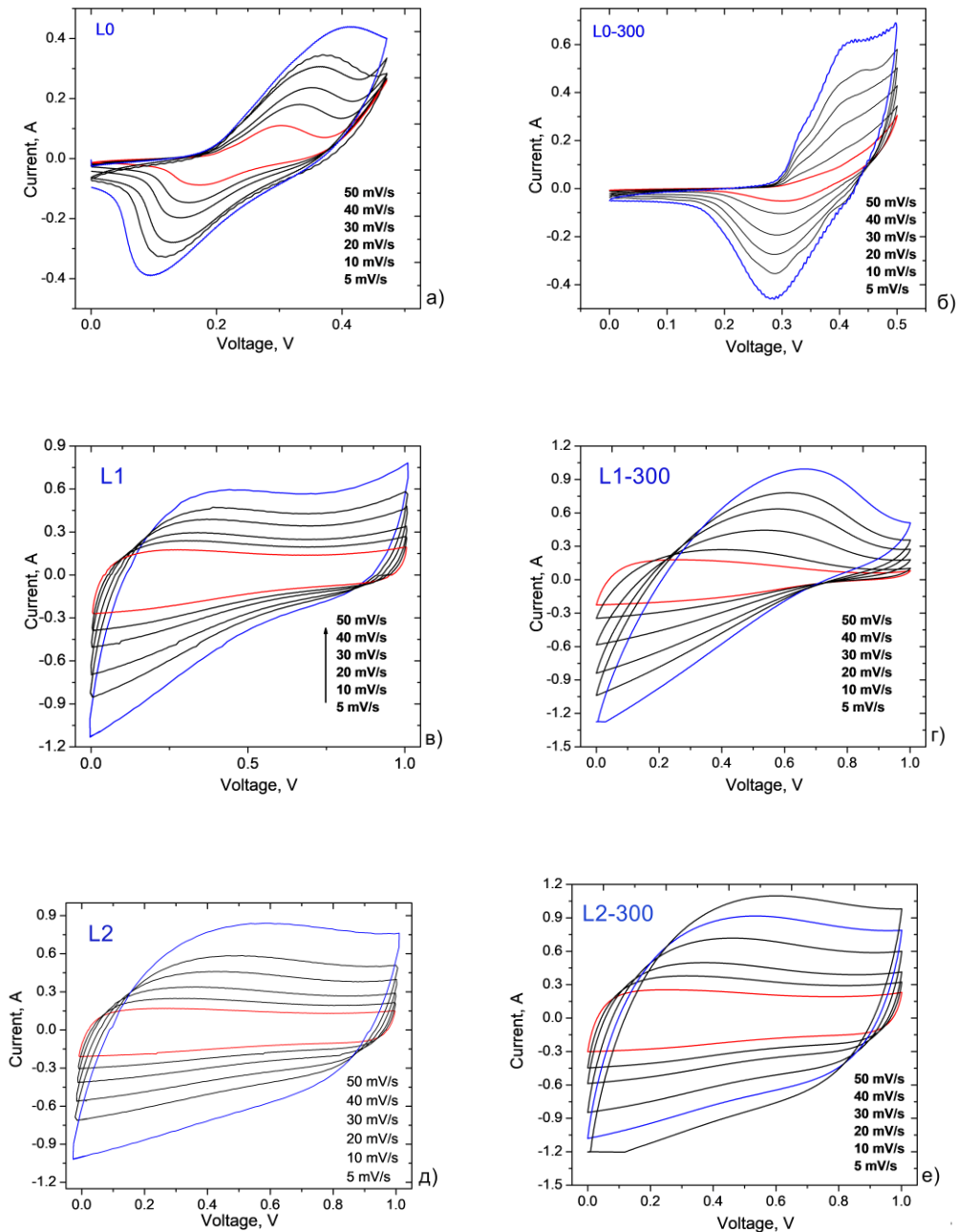


Рисунок 4.23 – ЦВА криві, отримані для електродів на основі матеріалів L0 (нікелевий ферит синтезований за участі СТАВ), L1($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманий без участі ПАР) та L2($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманий за участі СТАВ): вихідні матеріали (а, в, д) та матеріали після відпалу при 300°C (б, г, е)

Водночас ЦВА, отримані для вихідного «чистого» нікелевого фериту та матеріалу після відпалу при 300°C характеризуються принциповими

відмінностями в положенні редокс-піків та характером залежності максимальних значень анодного (окисного) та катодного (відновного) піків від $s^{0.5}$ (рис.4.25).

Виявлено, що залежність пікових значень анодного та катодного струмів від швидкості сканування в степені 0,5 для електрода на основі матеріалу L0 має чітко виражений лінійний характер (значення зваженого коефіцієнта детермінації R^2 становить 0,981 та 0,987 для анодної та катодної віток, відповідно), що передбачає дифузійно-контрольований характер процесу. Таким чином, виконується залежність Рендлса-Шевчика: $i = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A \Delta C D^{1/2} s^{1/2}$ (при 25°C), де i – пікова сила струму, n – число електронів, що приймають участь в електрохімічному процесі ($n = 1$ для реакцій Fe^{2+}/Fe^{3+} та Ni^{2+}/Ni^{3+}), A – площа робочого електрода (cm^2), D – коефіцієнт дифузії ($cm^2 c^{-1}$), C – концентрація іонів у електроліті, s - швидкість сканування (B/c). Таким чином, струм, що проходить через електрод, обмежений дифузією йонів біля поверхні електрода, градієнт концентрації яких залежить від концентрації кількості поверхневих окисно-відновних процесів. При зміні напруги на комірці змінюється кількість редокс-актів на поверхні електрода, причому ріст швидкості сканування потенціалу дає збільшення градієнту концентрації іонів біля поверхні електрода та відповідного нелінійного збільшення струму. Дифузійно-контрольований характер процесів підтверджується і залежностями $\log(I)$ від $\log(s)$ (рис.4.26, б), які дуже добре лінеаризуються (значення R^2 становить 0,989 та 0,991 для анодної та катодної віток, відповідно) при значеннях кутового коефіцієнту нахилу, більших за 0,5 – $0,56 \pm 0,03$ та $0,63 \pm 0,03$ для анодної та катодної віток, відповідно [160].

Аналогічна поведінка для залежності пікового струму анодної та катодної віток від швидкості сканування в степені 0,5 (лінійна характеристика при значеннях R^2 становить 0,965 та 0,964 для анодної та катодної віток, відповідно) спостерігається у випадку електрода на основі матеріалу L0-300, причому виявлено зростання кутового коефіцієнту нахилу (рис.4.25 а,в) приблизно в 1,7 разів, що передбачає відповідне зростання коефіцієнта дифузії редокс-активних частинок в 2,9 рази для випадку матеріалу після термообробки при 300°C. Для

залежностей логарифмів пікових струмів від логарифму швидкості сканування кутовий коефіцієнт нахилу зростає в порівнянні з матеріалом L0 і становить $0,83 \pm 0,04$ та $0,88 \pm 0,03$ для анодної та катодної віток при R^2 становить 0,995 та 0,998, відповідно.

Встановлення відносного вкладу електростатичної складової ємності в загальну ємність матеріалу за побудовами $Q(s^{-0.5})$ та $Q^{-1}(s^{0.5})$ (рис.4.26) виявило, що ПЕШ ємність для випадку матеріалу L0 складає близько 12 %.

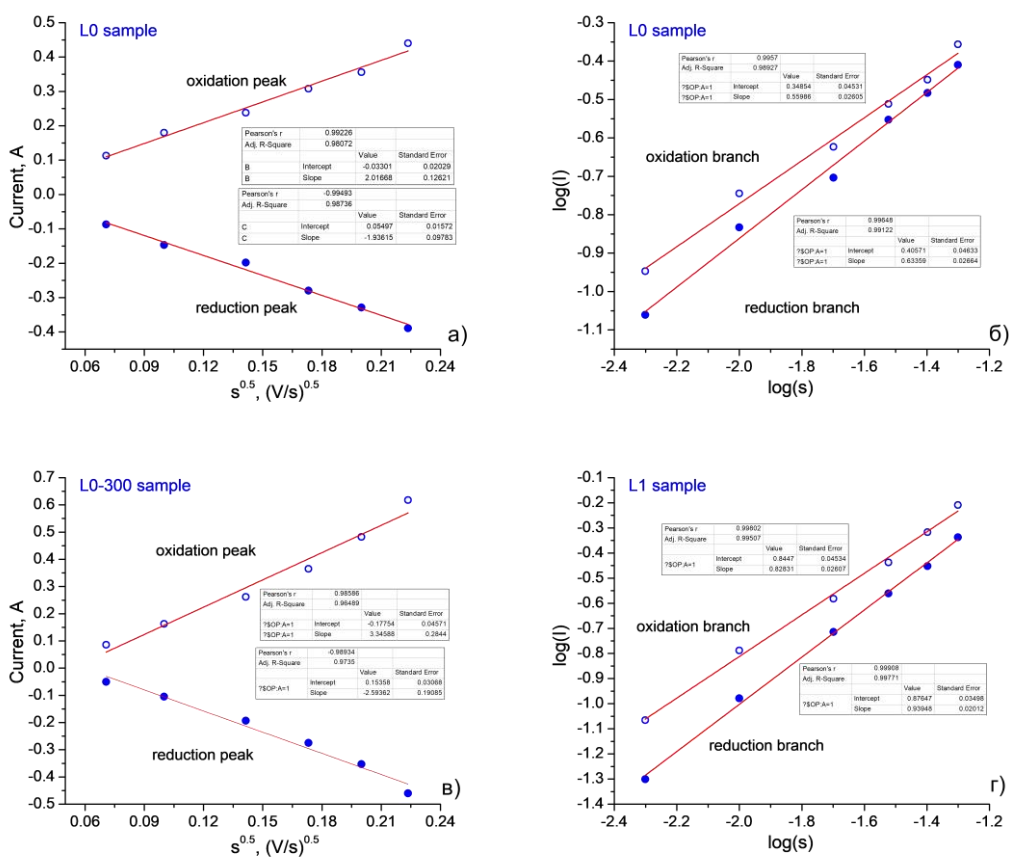


Рисунок 4.24 – Залежності пікового струму анодної та катодної віток від швидкості сканування в степені 0,5 (а,в) та логарифмів пікових струмів від логарифму швидкості сканування (б,г) для електрода на основі матеріалу L0

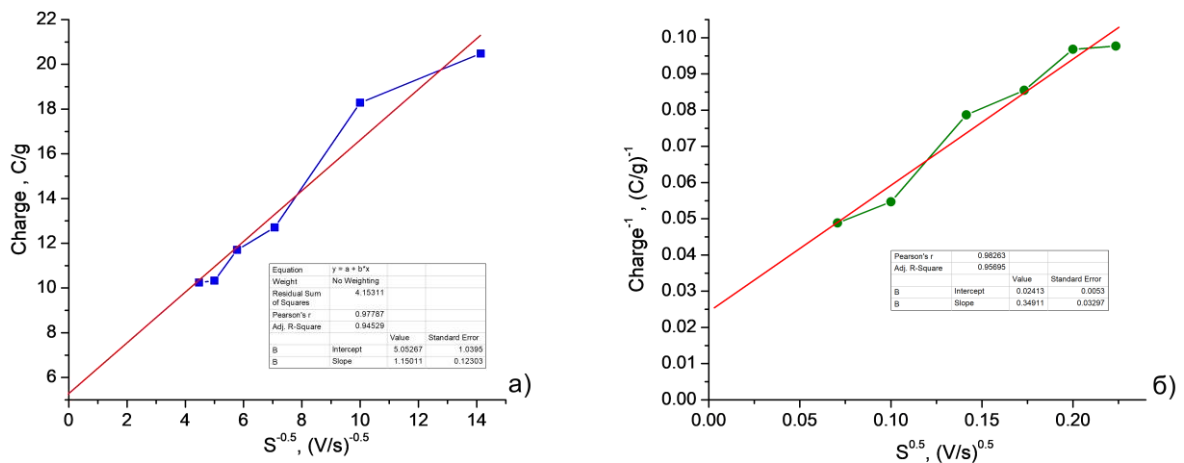


Рисунок 4.25 – Залежності $Q(s^{0.5})$ (а) та $Q^{-1}(s^{0.5})$ (б) для електродів на основі матеріалів L0 та L0-300 (розрахунок за даними ЦВА аналізу)

Для випадку ЦВА залежностей, отриманих для електродів на основі композитних матеріалів L1 та L1-300 (рис.4.25, в-г) редокс-піки чіткіше виражені на анодній вітці. Для випадку матеріалів L2 та L2-300 окисно-відновні процеси відбуваються у відносно широкому діапазоні значень потенціалів, піки на ЦВА-кривих є дуже уширеними, проте самі криві є більш симетричними порівняно з випадком електродів на основі L1 та L1-300, що передбачає відносно вищу оборотність процесів заряду-розряду.

Розрахунок ємності як функції швидкості сканування потенціалу за ЦВА даними для матеріалів L0 та L0-300 (рис.4.26, а) виявив, що при низьких швидкостях сканування обидва матеріали загалом характеризуються близькими значеннями питомої ємності близько 35-40 Ф/г, проте матеріал після термообробки характеризується значно меншою (приблизно вдвічі) швидкістю зменшення $C_{пит}$ при зростанні s , що передбачає в першу чергу оптимізацію праматерів зарядового транспорту.

Для випадку матеріалів L1 та L1-300 спостережувані величини $C_{пит}$ для випадку композиту збільшилися (рис.4.26, б) приблизно в 4-5 разів в порівнянні з «чистим» нікелевим феритом (матеріали L0 та L0-300), причому при малих швидкостях сканування ємність невідпаленого матеріалу L1 є порівняно вищою

(як і у випадку невідпаленого матеріалу L0), проте для композиту відмінності між ємнісними характеристиками «вихідного» та «відпаленого при 300°C» матеріалів знаходяться в межах похибки вимірювань.

Значення величини питомої площі поверхні для L1 та L1-300 близькі, хоча відпал викликає перерозподіл відносного вмісту мезопор зі домінуванням вкладу пор, з розмірами близько 2,5нм.

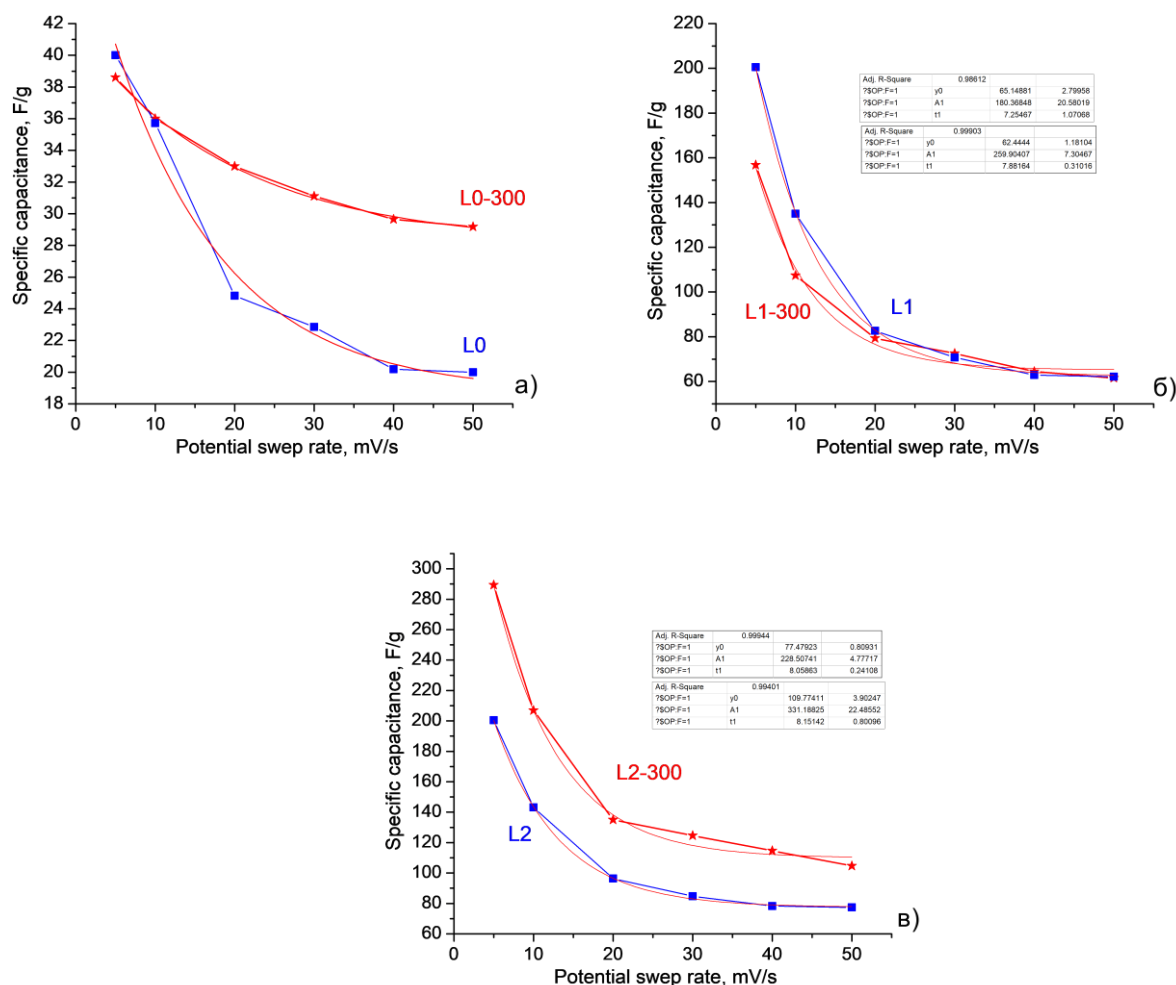


Рисунок 4.26 – Залежності питомої ємності електродів на основі матеріалів L0 (нікелевий ферит синтезований за участі СТАВ) (а), L1(NiFe₂O₄/rGO, отриманий без участі ПАВ)(б) та L2 (NiFe₂O₄/rGO, отриманий за присутності СТАВ) для вихідних матеріалів та після відпалу при 300°C (в)

Застосування методики встановлення відносного вкладу електростатичної ємності (рис.4.27, а.б), виявило несподіваний факт – ПЕШ-ємність для матеріалу

L1 складала близько 5% від загальної ємності матеріалу, а для L1-300 її вміст близький до нуля.

Аналіз даних ЦВА отриманих для випадку використання в якості основи електродного матеріалу композитів L2 та L2-300 виявив, що матеріал L2 характеризується значеннями питомої ємності та поведінкою залежності $C_{\text{пит}}(s)$, близькими до матеріалу L1, проте у випадку системи L2-300 (композит $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманий за участі СТАВ після відпалу при 300°C) спостерігається

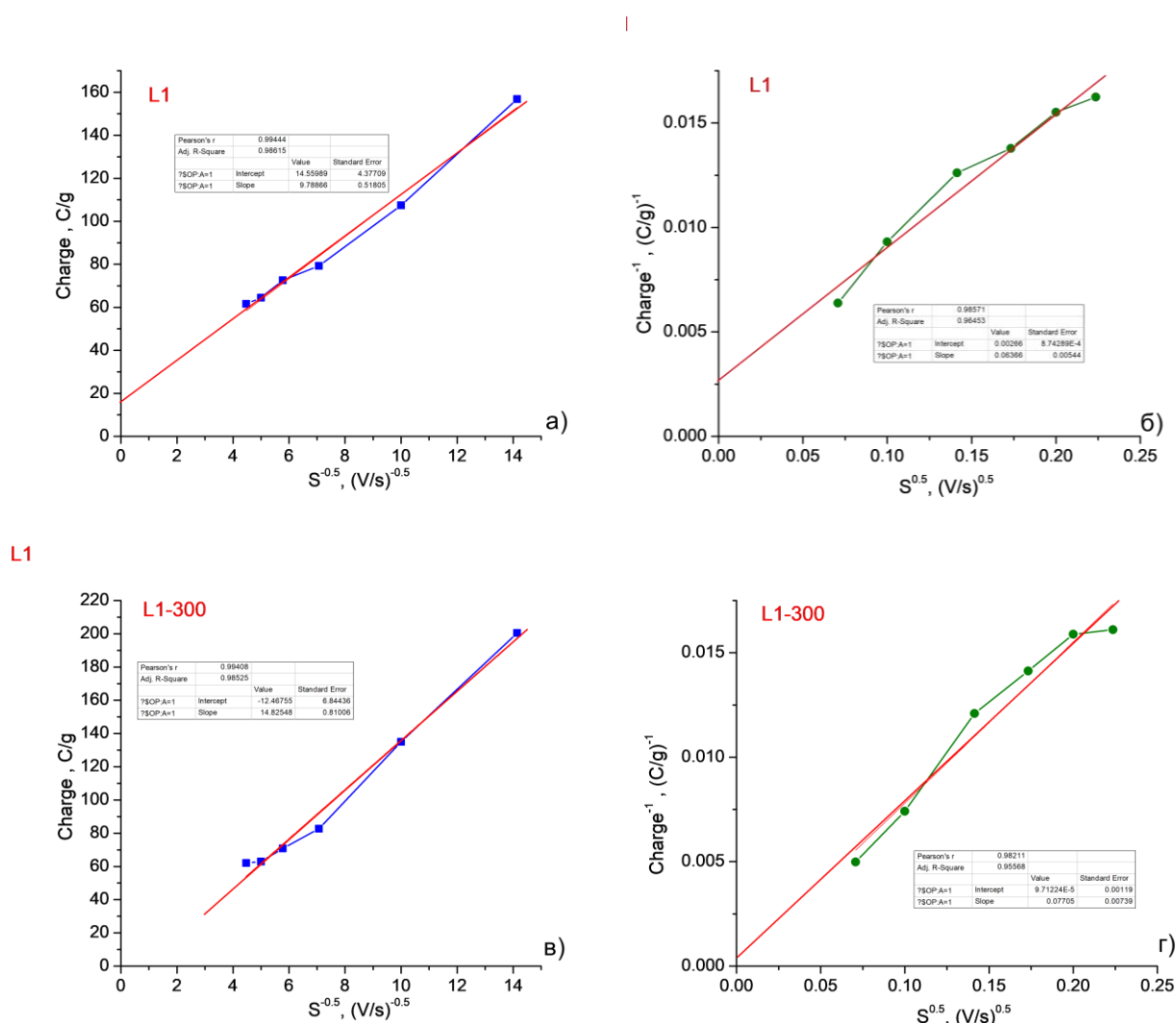


Рисунок 4.27 – Залежності $Q(s^{-0.5})$ (а,в) та $Q^{-1}(s^{0.5})$ (б,г) для електродів на основі матеріалів L1 до та після відпалу при температурі 300°C (розрахунок за даними ЦВА аналізу

систематичне збільшення значень $C_{\text{пит}}$ приблизно на 40% порівняно з

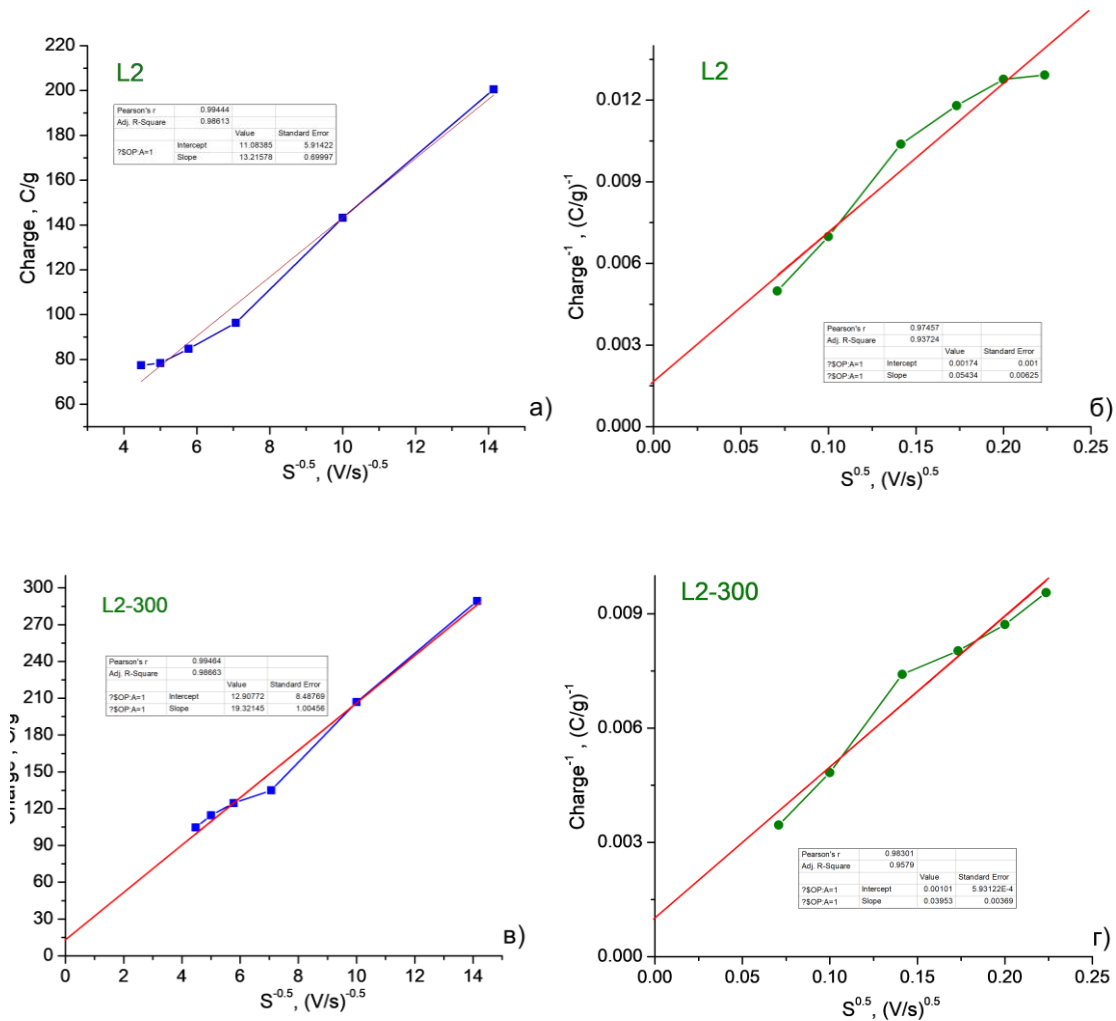


Рисунок 4.28 – Залежності $Q(s^{0.5})$ (а,в) та $Q^{-1}(s^{0.5})$ (б,г) для електродів на основі матеріалів L1 до та після відпалу при температурі 300°C(розрахунок за даними ЦВА аналізу)

характеристиками L2 (рис.4.27, в). Відносний вміст ПЕШ складової в загальнійємності матеріалів L2 та L2-300 (рис.4.27) не перевищує 1-2 %.

Таким чином, для випадку застосування композитних матеріалів $NiFe_2O_4/rGO$, отриманих гідротермальним методом за умови використання колоїдного розвину оксиду графену в якості компонента реакційного середовища, їх питома ємність в лужному електроліті (6 М водний КОН), визначена методом ЦВА визначається практично виключно перебігом поверхневих фарадеївських реакцій тобто включає тільки псевдоємнісну складову.

Експериментальні залежності питомої ємності від швидкості сканування для електродів на основі матеріалів L0-300, L1-300 та L2-300 (рис.4.28, 4.29) були

апроксимовані емпіричними функціями $C = C(s \rightarrow \infty) + C(\max) \exp\left[-\frac{s}{K}\right]$. Правомірність використання такого підходу підтверджується значеннями коефіцієнтів детермінації – 0,998, 0,986 та 0,994, відповідно. Максимальне значення коефіцієнта K ($19,5 \pm 1,5$ с/мВ) спостерігається для випадку матеріалу швидкості L0-300, тоді як для матеріалів L1-300 та L2-300 параметри, що визначають швидкість зменшення $C_{\text{пит}}$ з ростом s становлять $7,2 \pm 1,1$ та $8,2 \pm 0,8$ с/мВ, відповідно. Величини $C(s \rightarrow \infty)$ можна вважати додатковою чисельною характеристикою ефективності функціонування електродного матеріалу за умов наявності домінуючого механізму накопичення заряду (фарадеївський в даному випадку). Здійснювався аналіз взаємозв'язків між розрахованими значеннями $C(s \rightarrow \infty)$, величини питомої площі поверхні матеріалів (ВЕТ - формалізм) та значеннями величини енергії активації електропровідності (апроксимація на область температур близьких до температури отримання ЦВА-кривих 25-30°C) (таблиця 7)

Таблиця 7–Значення питомих ємності і площі поверхні та енергії активації провідності

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{Г}$	E_a, eV	$C(s \rightarrow \infty), \text{Ф}/\text{Г}$
L0-300	66	0.27	$28,1 \pm 0,3$
L1-300	133	0.10	$66,2 \pm 2,8$
L2-300	221	0.05	$109,8 \pm 3,9$

Загалом спостерігається зростання $C(s \rightarrow \infty)$ з ростом питомої площі поверхні електродного матеріалу та зменшенням енергії активації електропровідності (рис.4.30)

Здійснювався кореляційний аналіз взаємозв'язків між $C(s \rightarrow \infty)$ (результативна ознака Z) та величинами питомої площі поверхні $S_{\text{пит}}$ та енергією активації провідності E_a (факторні ознаки X та Y). Якщо вихідні дані представлено в таблиці 7, то кореляційна матриця має вигляд (таблиця 8):

Таблиця 8 – Кореляційна матриця

	$S_{\text{пит}}$	E_a	$C(s \rightarrow \infty)$
$S_{\text{пит}}$	1.000	-0.931	0,999
E_a	-0.931	1.000	-0.941
$C(s \rightarrow \infty)$	0,999	-0.941	1.000

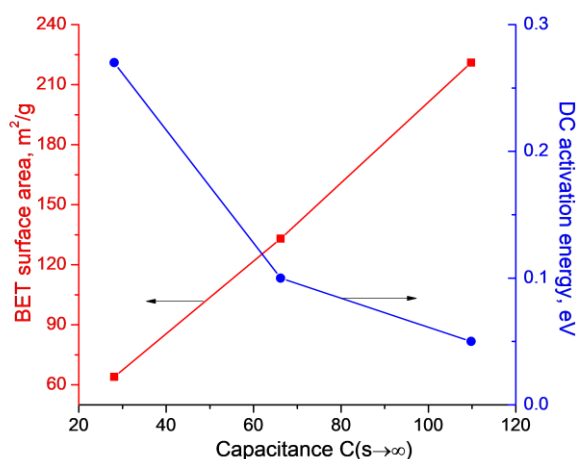


Рисунок – 4.29 –Залежності $C(s \rightarrow \infty)$ від питомої площі поверхні та значеннями величини енергії активації електропровідності для матеріалів L0-300, L1-300 та L2-300

Таким чином, коефіцієнт множинної кореляції дуже близький до 1, причому спостерігається сильний негативний зв'язок між величиною питомої площі поверхні та значеннями енергії активації електропровідності.

4.9 Композити $NiFe_2O_4$ /rGO синтезовані методом автогоріння

Особливості синтезу оксидів заліза та нікелю методом автогоріння

В наступній частині дослідження композитна система ферит нікелю / rGO синтезувалася методом золь-гель-автогоріння з використанням оригінального протоколу. Метод автогоріння (self-combustion) передбачає реалізацію ряду етапів: отримання аквазолю (в абсолютній більшості випадків), в якому присутні сформовані за участі органічних лігандів катіонні комплекси, стадію гелеутворення з наступним дозріванням та старінням гелю, стадію дегідратації,

продуктом якої є ксерогель та початком певного етапу самовільної (в ряді випадків температурно-ініційованої) екзотермічної реакції, тепловий ефект якої стає основним рушійним фактором твердофазної дифузії та формування оксидної фази. Зміна концентрації вихідних компонент дозволяє регулювати ступінь пористості та елементний склад продукту, що особливо важливо при отриманні багатоконцентних матеріалів. В якості переваг золь-гель автогоріння як методу отримання ультрадисперсних оксидів наноматеріалів можна відзначити взаємодію вихідних прекурсорів на рівні гідрокомплексів, гомогенність кінцевого продукту, економічність та продуктивність процесу.

В загальному випадку експериментальна реалізація методу автогоріння передбачає застосування в якості прекурсорів при приготуванні нітратів металів, оскільки вони виступають в якості джерела окислювача NO_3 . Умова формування металоорганічних комплексів у вихідному золі передбачає вибір органічного хелатуючого агента, який в свою чергу визначатиме весь комплекс структурно-фазових та морфологічних властивостей продукту реакції. Саме тип органічного прекурсора впливатиме на температуру екзотермічної реакції та інтенсивність виділення її газоподібних продуктів [161]. Підбір складу реакційного середовища дозволяє варіювати температуру реакції в діапазоні $600\text{-}1350^\circ\text{C}$ при типових значеннях $800\text{-}900^\circ\text{C}$. Інтенсивне газовиділення продуктів реакції горіння навіть за умови відносно високих значень температури її перебігу дозволяє отримати високопористий матеріал (в більшості випадків реальне значення густини не перевищує 50% теоретичної) [162].

Варіація молярного співвідношення комплексоутворювача та нітратів металів дозволяє керувати не тільки температурою реакції синтезу, але активно впливаючи на час реакції, контролювати перебіг фазоутворення, стехіометрію отримуваних складних оксидів, розмір їх частинок та ступінь агломерації. Підтримка реакції горіння передбачає залучення атмосферного кисню, при зростанні відносного вмісту комплексоутворювача в ксерогелі швидкість реакції і її температура залежатиме від інтенсивності процесу газовиділення - вищі концентрації органічної компоненти за умови підтримки високої пористості

дозволяють уникнути агломерації частинок навіть за умови зростання температури та отримати оксиди з високими значеннями питомої площі поверхні. Водночас, при нижчих концентраціях порівняно менш активне газоутворення дозволяє отримати високодисперсний матеріал при відносно нижчих температурах. Таким чином, вибір умов синтезу є важливим фактором, що напряму визначатиме властивості отриманого оксидного матеріалу. Типовими комплексоутворювачами є сечовина ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), лимонна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) і гліцин ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) [163]. Перевагами гліцину можна вважати високу температуру дисоціації та питомої теплоти згоряння (262°C і 3.24 ккал/г, відповідно), порівняно з сечовиною (135°C і 2.98 ккал г^{-1} , відповідно) та лимонною кислотою (175°C і 2.76 ккал/г, відповідно). Для випадку застосування гліцину типовим є зростання розмірів частинок при збільшенні відносного вмісту гліцину, як це спостерігалось для випадку синтезу нікелевого фериту авторами [164]. Водночас авторами [165] відзначалось зменшення середніх розмірів кристалітів нікелевого фериту NiFe_2O_4 в діапазоні 5-30 нм при збільшенні молярного органічного прекурсору при одночасному підвищенні ступеня кристалічності частинок при зміні величини їх питомої площі поверхні в діапазоні 20–55 $\text{м}^2/\text{г}$. Таким чином, синтез шпінелей методом автогоріння навіть за умови росту температури реакційної зони не обов'язково призводить до збільшення розміру часток фериту нікелю чи зменшення величини питомої площі поверхні матеріалу. Можна запропонувати наступне пояснення цього факту. Зменшення вмісту органічного комплексоутворювача веде до збільшення ймовірності локальної нуклеації фази фериту, що передбачає формування багатьох центрів росту. Наступний розвиток реакції передбачає коалесценцію дрібних зародків і формуванням відносно великих частинок з відповідним зменшенням величини питомої площі поверхні. Присутність в матеріалі органіки передбачає можливість формування залишкового вуглецю, який не в повній мірі перейшов в газову фазу. Імобілізація вуглець-вмісних комплексів на поверхні частинок оксидної фази може стати інгібітором процесів агломерації та формуванням в результаті матеріалу з відносно нижчими значеннями розмірів кристалітів. Таким чином,

можна стверджувати, що метод золь-гель автогоріння дозволяє активно впливати на морфологічні та електрофізичні характеристики складних оксидних матеріалів.

Методом золь-гель авто горіння синтезовано ультрадисперсні композити NiFe_2O_4 (T0) і $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$. Наявність rGO в композиті (33 мас. % (T1) або 66 мас. % (T2)) зумовлює зменшення середнього розміру частинок оксидної фази з 16 до 10-11 нм з переходом їх у суперпарамагнітну зі зниженням ступеня інверсії змішаної шпінелі. Значення $S_{\text{ВЕТ}}$ для T1 і T2 становлять 180 і 315 $\text{м}^2/\text{г}$ відповідно, зменшуючись до 78 і 169 $\text{м}^2/\text{г}$ після відпалу в діапазоні температур 200-800°C. Для зразків T2 спостерігаються як мікропори, так і малі мезопори (розміром 2,0-4,5 нм), тоді як зразки T0 і T1 є переважно мезопористими. Для «чистої» шпінелі без компоненти rGO спостерігається малий поляронний механізм електропровідності, коли для композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ переважає стрибковий транспорт заряду електронів. Встановлено, що компонент GO знижує температуру реакції горіння та запобігає агломерації частинок.

4.10 Дослідження структурно-морфологічних властивостей нанокompозитів на основі оксидів нікелю та заліза і відновленого оксиду графену

Золь-гель автогоріння – технологічно простий, одноетапний, швидкий та енергоефективний універсальний метод виробництва ультрадисперсних оксидів металів за допомогою самопідтримуючих екзотермічних реакцій [166]. Метод включає ряд стадій – утворення рідкофазного золю, що містить катіонні комплекси з органічними лігандами, перехід золю в гель, старіння гелю, утворення ксерогелю з початком екзотермічної реакції, яка є рушійним фактором твердофазної дифузії та утворення оксидної фази [161]. Основною перевагою цього методу є можливість швидкого отримання відносно великої кількості матеріалу з великою питомою поверхнею, високою пористістю та структурною однорідністю за рахунок швидкого випаровування газоподібних продуктів при горінні в умовах однорідності та стехіометрії продуктів. Особливості синтезу дозволяють обмежити підвищення температури і запобігти спіканню частинок,

що призводить до утворення дрібнодисперсного порошоків. Зміна параметрів реакції (співвідношення прекурсорів, типу органічного комплексоутворювача, щільності і теплопровідності золю, температури займання, теплоти) дозволяє керувати властивостями матеріалів. Тип і молярне співвідношення комплексоутворювача та солей металів (в основному нітратів) є основними факторами, що визначають час і температуру горіння, а також режим газоутворення. Найбільш вживаними комплексантами є гліцин ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), лимонна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), сечовина ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), які містять карбоксилатні або амінні групи [162]. Перевагами синтезу із застосуванням гліцину є більша ймовірність дифузійно-обмеженої агрегації кластерів на стадії переходу золя в гель, що призводить до утворення відносно менших агрегатів і потенційно спричиняє зменшення середнього розміру частинок. [167]. Умови реакції впливають не тільки на морфологію, але й на кристалічну структуру оксиду, а також на його електрофізичні та магнітні властивості, що є важливим при подальшому використанні отриманих матеріалів. Метод золь-гель автогоріння в нашому випадку був застосований для отримання композитів наночастинок фериту нікелю /rGO з використанням в якості комплексоутворювача гліцину.

Синтез композитів на основі нікелю та заліза і відновленого оксиду графену.

Вихідними речовинами при синтезі були чисті $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Хімреактиви, Україна, хч). В якості комплексуючого використовувалася гліцин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (Хімреактиви, Україна, хч). Суміш розчинів нітратів металів готували шляхом їх розчинення в деіонізованій воді при молярному співвідношенні Ni / Fe 1:2. Контроль молярного співвідношення катіонів здійснювався з використанням прецизійного рентгенофлуорисцентного аналізатора Expert 3L з точністю, що перевищувала 0,1 %. Отримана суміш солей при кімнатній температурі додавалася до водного розчину гліцину при співвідношенні "сума молярного вмісту катіонів" / хелатоутворювач рівному 1:1. Отриманий золь піддавався старінню при температурі 65-70°C за умови

перемішування з видаленням надлишку води. Тривалість старіння складала 48 год. Утворений в'язкий колоїд повільно висушувався при температурі 85-90°C до формування спочатку гелю, а потім ксерогелю. Отриманий ксерогель нагрівали до температури 300°C і витримували до загорання. Таким чином було отримано зразки, марковані як T0.

Композитні матеріали на основі складних оксидів нікелю та заліза шпінельта відновленого оксиду графену отримувалися за умови присутності в реакційному середовищі колоїдного розчину оксиду графену, що отримувався за протоколом, описаним в роботі [150]. Метод Хамерса передбачає взаємодію графітового порошку з концентрованою сірчаною кислотою за умови присутності KMnO_4 та NaNO_3 [168]. Основним недоліком цього методу є випаровування токсичних газів (NO_2 та N_2O_4). Важливі вдосконалення методу Хамерса були запропоновані групою Тоура [47], які усунули NaNO_3 , збільшили кількість KMnO_4 та використали обробку графіт у суміші кислот H_2SO_4 та H_3PO_4 . Підхід дозволяє отримати більш гідрофільний окислений графітовий матеріал з меншою концентрацією дефектів у порівнянні з методом Хамерса [169]. Подальша модифікація методів без участі NaNO_3 передбачає часткову заміну KMnO_4 на K_2FeO_4 та збільшення концентрації окислювачів, що дозволяє отримати більший вихід оксиду графену при кімнатній температурі [170]. Іншим напрямком вдосконалення методу синтезу оксиду графену є використання додаткової кількості окислювачів, зокрема H_2O_2 [171] чи гарячої суміші кислот [172]. Успішне формування оксиду графену залежить від ефективності відшарування графенових пакетів (одно- або багат шарових), яка визначається взаємодією між шарами, а також типом і концентрацією функціональних груп на бічних поверхнях графенових площин [173]. Спроба вдосконалити метод Тоура шляхом включення стадії додавання NaOH на кінцевій стадії окислення графіту, що веде до збільшення концентрації гідроксильних груп на внутрішніх поверхнях шарів графену [174]. Електростатичне відштовхування між зарядженими пакетами призводить до зменшення середнього розміру частинок оксиду графену, зниження ймовірності агломерації та підвищення ефективності окислення. Практичні

застосування вимагають відновлення оксиду графену за умови контрольованості ступеня відновлення. Відновлення полягає як у видаленні поверхневих кисневмісних груп, так і у відновленні кристалічної решітки графіту [102]. Найбільш використовуваними підходами для отримання відновленого оксиду графену (rGO) є хімічні [175], термічні [176], та мікрохвильові [177]. Властивості rGO залежать від характеристик окислення і відновлення графіту і ступеня ексfolіації (розшарування).

Приготування колоїдного оксиду графену передбачало окисну обробку синтетичного графіту з розміром частинок менше 20 мкм (Sigma-Aldrich). Графітовий порошок (4 г) додавали до 180 мл H_2SO_4 (93,6%) та охолоджували до $0^\circ C$ при безперервному перемішуванні протягом 4 годин. На наступному етапі додавали перманганат калію (99,9%) у кількості 24 г при температурі розчину менше $5^\circ C$ при перемішуванні протягом 20-25 хв. Отриману суміш нагрівали до $35-40^\circ C$ протягом 2 годин. Додавали по краплях воду (180 мл) і суміш витримували при кімнатній температурі протягом 2 годин при безперервному перемішуванні.

Знову поступово додавали воду (180 мл), а потім додавали H_2O_2 (30% водний розчин) до зміни кольору розчину на жовтий з подальшим перемішуванням протягом 30 хв. На цьому етапі додавали 30% водний розчин NaOH (8-10 мл) з підвищенням рН до 2,0-2,2, що є основною зміною протоколу синтезу оксиду, розробленого групою Тоура [47]. Можливий ефект можна пояснити адсорбцією аніонів OH⁻ на шарах укладання графену зі збільшенням концентрації діркових дефектів, що призводить до зменшення розміру негативно заряджених частинок з подальшим підвищенням їхньої колоїдної стабільності та ефективності окислення [178]. Надлишок H_2SO_4 може мінімізувати ймовірність адсорбції іонів Na^+ на листах оксиду графену із відновленням відкритих епоксидних поверхневих групи. Отриманий розчин обробляли ультразвуком протягом 1 години, великі частинки відокремлювали центрифугуванням. Матеріал промивали дистильованою водою, розчином HCl та етанолом до досягнення значення рН приблизно рівного 6,5-7,0. Отриманий колоїд

використовувався як компонент реакційного середовища при приготуванні композитів. Для встановлення відносного масового вмісту оксиду графену в колоїді його висушувати в умовах вакуумування.

При синтезі композитів в реалізованому експериментальному випадку, розчин солей прекурсорів з гліцином після гомогенізації впродовж 1 години повільно вводилася в колоїдний розчин оксиду графену, причому умови експерименту були повністю аналогічними до застосованих при синтезі оксидного матеріалу без вуглецевої компоненти (матеріал T0). Було отримано дві системи зразків, які відрізнялися відносним вмістом вуглецевої складової. Очікуване виходячи з умов синтезу масове відношення оксидної та вуглецевої компонент становило 3:1 (зразок T1) та 3:2 (зразок T2). Для всіх отриманих зразків було застосовано процедуру відпалу в інертній атмосфері аргону при температурах 200, 400, 600 і 800°C. Синтезовані зразки були марковані відповідно до температури термообробки.

4.11 Структурні, магнітні та морфологічні характеристики композитних матеріалів на основі оксидів нікелю та заліза і відновленого оксиду графену

Вплив кількості компонента rGO та додаткової термічної обробки на фазовий склад, розмір частинок оксиду та магнітні властивості охарактеризовано за допомогою методів X-променевої дифрактометрії, методу низькотемпературної адсорбції азоту, месбауерівської та імпедансної спектроскопії.

Фазовий склад і структуру отриманих матеріалів аналізували методом X-променевого аналізу (випромінювання $Cu K_{\alpha}$). Дослідження здійснювали з використанням рентгенівського дифрактометра Shimadzu XRD-7000. При обробці експериментальних дифрактограм реалізовувався метод повнопрофільного рйтвельдівського аналізу (програмне забезпечення Match/FullProf). Встановлено, що інших рентгенокристалічних фаз, окрім кубічної шпінелі (просторова група симетрії $Fd3m$) не спостерігається.

Структурні дослідження здійснювалися з метою виявлення змін сталої ґратки та ступені оберненості як функції відносного вмісту графенової

компоненти та температури термообробки. Отримані дані було використано для встановлення кореляцій між структурними параметрами матеріалів та їх окисно-відносною активністю при їх роботі в якості електрода електрохімічної системи – гібридного конденсатора. Як вже згадувалося, ферит нікелю є прикладом змішаної шпінелі є [179]. Характеристикою ступеня спотворення є параметр u , який розраховується як відстань між аніонами і гранню кубічного октанту, в просторовому центрі якого мав би знаходитися катіон за умови відсутності спотворень. Використовуючи поняття кисневого параметру радіус тетра- (r_A) та октакоординованих (r_B) порожнин розраховуються, відповідно, як $r_A = \sqrt{3}a(u - 1/4) - r_{o_2}$ та $r_B = a(5/8 - u) - r_{o_2}$, де $r_{o_2} = 140$ пм [181].

Рентгеноструктурним методом можна визначити параметр δ , який визначається як $\delta = u - 3/8$, характеризуючи відхилення реальної структури від ідеальної. В цьому змісті параметр δ рівний відстані, на яку можуть зміститися шари аніонів кисню без порушення щільної упаковки кубічної ґратки.

Приклад рїтвельдївського аналізу отриманих експериментально дифрактограм наведено на рис. 4.31.

Встановлено, що матеріали з та без наявності вуглецевої компоненти загалом характеризуються дещо відмінними значеннями сталої ґратки при збереженні загальної тенденції до зниження з ростом температури термообробки (рис.4.32, а). Очевидно, що спостережувані залежності зумовлюються варіаціями ступеня оберненості структури шпінелі. Відомо, що співвідношення між інтегральними інтенсивностями рефлексів (220) та (222) на дифрактограмах складних оксидів зі структурою шпінелі залежить від розподїлу катїонів та ступеня оберненості [182.].

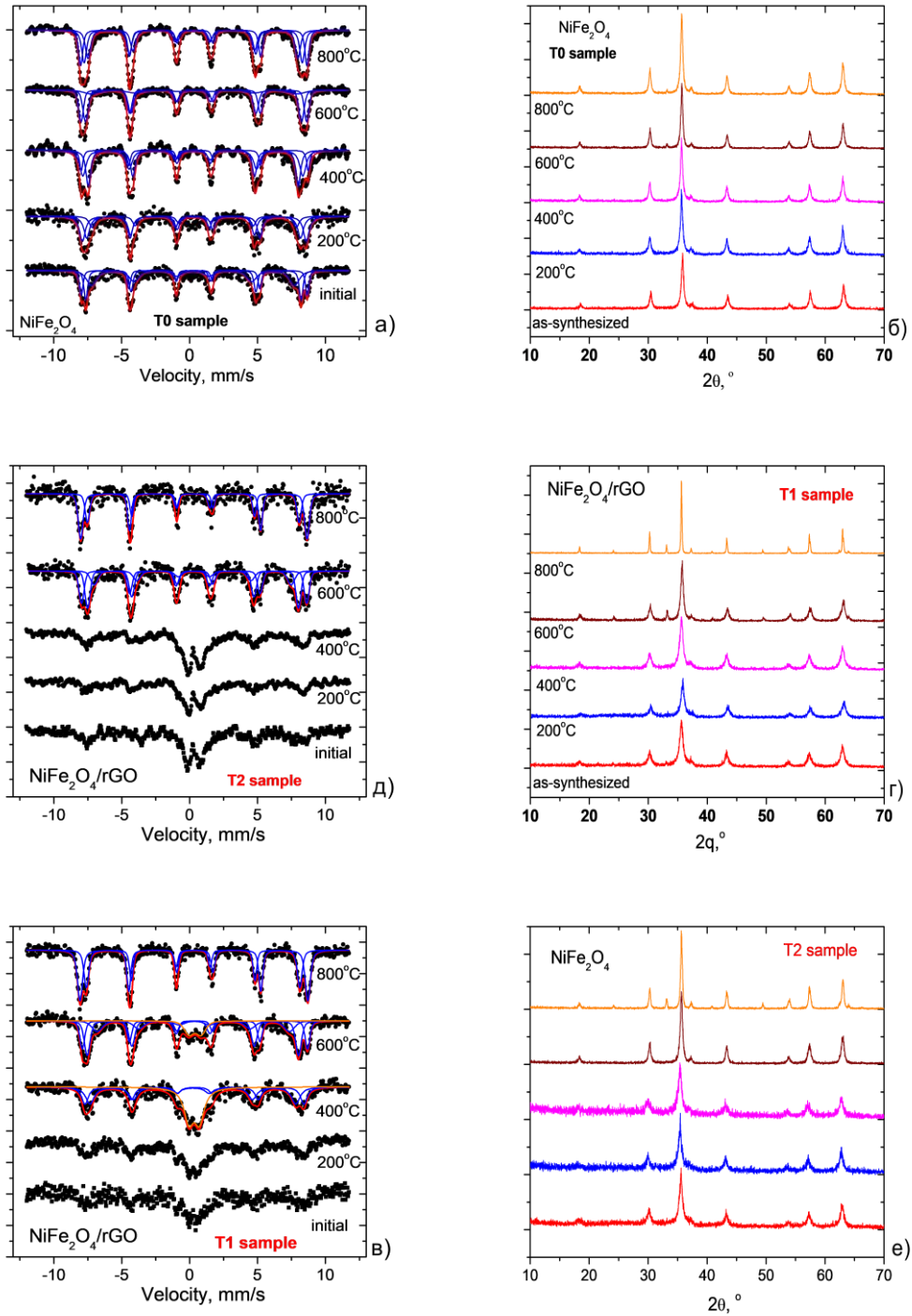


Рисунок 4.30 – Месбауерівські спектри (а, д, в) та рентгенівські дифрактограми (б, г, е) вихідних та відпалених в температурному діапазоні 200-800°C зразків фериту нікелю (зразок T0) та композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ (зразки T1 та T2)

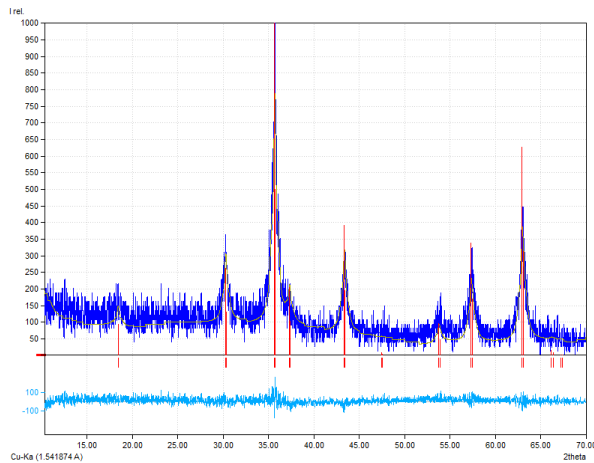


Рисунок 4.31– Результат обробки рентгенівської дифрактограми з використання методу Рітвелда (приклад для випадку зразка T2-0)

Для визначення ступеня оберненості було застосовано метод месбауерівської спектроскопії. Експериментальні месбауерівські спектри розділялися на окремі компоненти, кожна з яких відповідала іонам Fe^{3+} в тетра- та октаположеннях з різними координаційними числами магнітних сусідів в першій катіонній координаційній сфері. При аналізі використовувалося програмне забезпечення UnivemMS 7.01. В загальному випадку число компонент спектру повинно відповідати числу іонів Fe^{3+} з різним числом йонів заліза в ближньому оточенні. Кожен іон Fe^{3+} в тетраедричному положенні в структурі $(Ni_{\gamma}^{2+} Fe_{1-\gamma}^{3+})[Ni_{1-\gamma}^{2+} Fe_{\gamma}^{3+}]O_4^{2-}$ володіє 12 октаедрично координованими йонами Fe^{3+} в другій координаційній сфері. В той же час число тетраедрично координованих йонів заліза для Fe^{3+} в В-позиціях рівне шести [183]. Кожна іона конфігурація відповідає формуванню певному типу надобмінної взаємодії, яка спостерігається експериментально як компонента месбауерівського спектру. Перерозподіл катіонів між підгратками викликає значні зміни месбауерівського спектру та його параметрів спектру.

Ймовірність формування певної йонної конфігурації може бути розраховано використовуючи біноміальний розподіл: $P_z^{(n)} = \frac{z!}{n!(z-n)!} k^{(z-n)} (1-k)^n$, де z це координаційне число йонів Fe^{3+} ($z = 12$ для тетраедричних позицій та $z = 6$ для октаедричних позицій), n це число магнітних сусідів для певного іона Fe^{3+} ($0 \leq n \leq z$), k це відносний вміст йонів нікелю Ni^{2+} в протилежній підґратці. Розраховані залежності ймовірностей формування певних конфігурацій для різних ступенів оберненості представлено на рис.4.33. Очевидно, що ріст ступеня оберненості γ викликає зменшення числа октакоординованих іонів в ближньому оточенні $Fe^{3+}(A)$, проте зміни ймовірності є малими. При спостереженні

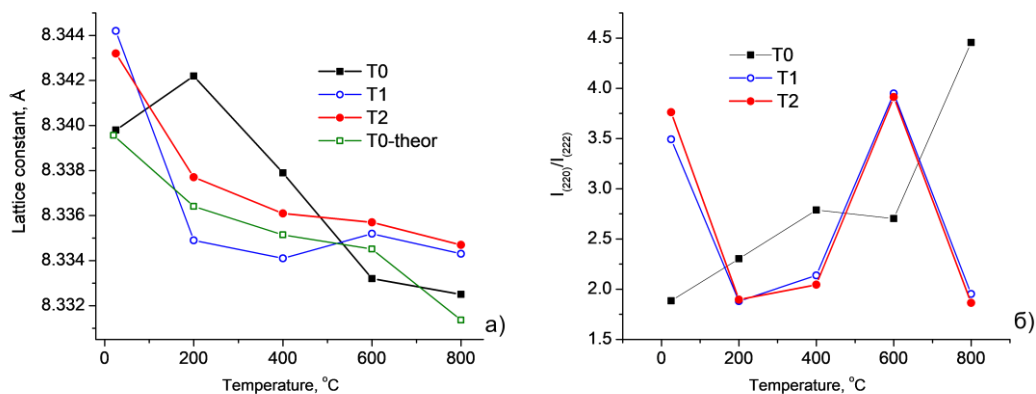


Рисунок 4.32– Зміни сталої ґратки (а) та відношення інтегральних інтенсивностей рефлексів (220) та (222) (б) для вихідних та відпалених в температурному діапазоні 200-800°C зразків фериту нікелю (зразок T0) та композитів $NiFe_2O_4 / rGO$ (зразки T1 та T2)

поглинання γ -квантів ядрами тетраедрично-координованих іонів Fe^{3+} методом месбауерівської спектроскопії можна очікувати формування тільки одного уширеного магнітного секстету який представляє собою суперпозицію 7-8 підкомпонент з близькими значеннями ефективних магнітних полів та ізомерних зсувів. Водночас, ріст ступеня оберненості в діапазоні 0,0-0,3 очікувано повинен призвести до значного перерозподілу ймовірностей формування йонних

конфігурацій для Fe(B). Значенню $\gamma = 0.0$ чітко відповідає тільки одна секстетна компонента, що формується в результаті поглинання ядрами $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ проте вже при $\gamma=0.9$ необхідно використати три (мінімум дві) такі компоненти для адекватного опису цієї частини спектру. Ріст ступеня оберненості веде до подальшого ускладнення структури спектру – при $\gamma=0.8$ і $\gamma=0.7$ необхідно використовувати при наближення відповідно 4 та 5 секстетних компонент, відповідно.

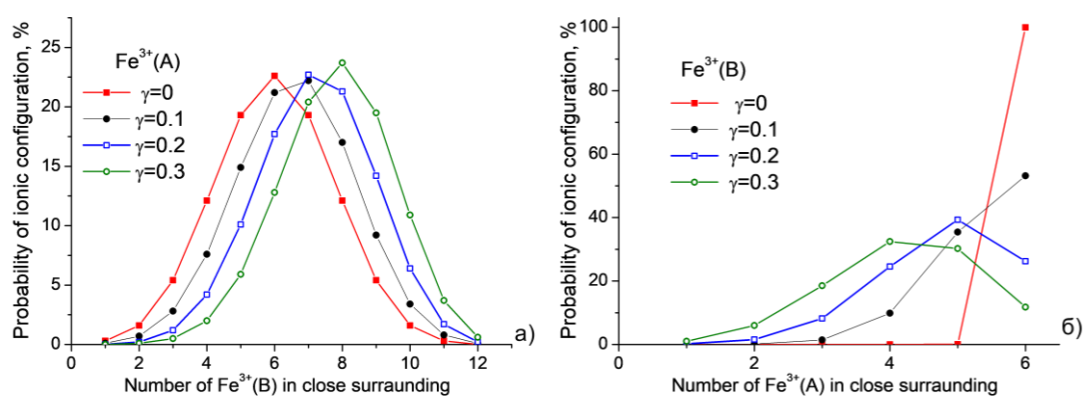


Рисунок 4.33 –. Передбачені на основі біноміального розподілу ймовірності формування різних йонних конфігурацій для тетраедрично ($\text{Fe}^{3+}(\text{A})$)(а) та октаедрично ($\text{Fe}^{3+}(\text{B})$) (б) координованих йонів заліза в структурі нікелевого фериту

Саме ці розрахунки лягли в основу моделей, використаних при обробці експериментальних месбауерівських спектрів, отриманих для зразків систем T0, T1 та T2. Приклад розділення експериментального спектру на окремі складові представлено на рис.4.34 для випадку зразка системи T0, відпаленого при температурі 400°C (матеріал T0-400). Ідентифікація А- та В- позицій здійснювалася на основі калібрування ізомерних зсувів. Відомо, що ізомерний зсув для іонів Fe^{3+} в А-позиціях, характеризується порівняно меншими значеннями внаслідок відносно міцніших ковалентних зв'язків $\text{Fe}_\text{A}-\text{O}$, що в більшості випадків

дозволяє однозначно розділити вклади тетраедрично та октаедричнокоординованих іонів заліза.

Водночас, при дослідженні композитів NiFe_2O_4 /відновлений оксид графену спостерігалось явище зникнення магнітного впорядкування і домінування в матеріалах парамагнітної фази.

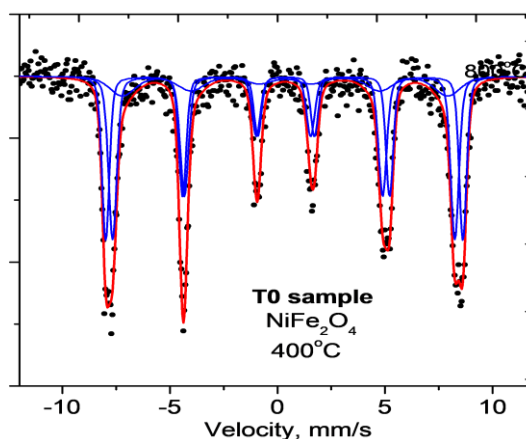


Рисунок 4.34 – Приклад аналізу месбауерівського спектру з виділенням компонент, що відповідають йонам Fe^{3+} в тетра- та октаположеннях.

Ферити характеризуються одновісною магнітною анізотропією, що зумовлює мінімум двох енергетично вигідних антипаралельних напрямків орієнтації магнітного моменту частинки. Тепловий рух викликати осциляції магнітного моменту частинки як єдиної системи між напрямками намагнічування, що фіксується як перехід до парамагнітного стану. Для повороту вектора магнітного моменту енергія теплового збудження повинна перевищити енергію магнітної анізотропії всієї частинки, тобто $kT \geq KV$. Час τ локалізації магнітного моменту (час релаксації Нееля) монодоменої частинки в певному напрямку осі легкого намагнічування можна розрахувати як $\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{KV}{k_0T}\right]$, де τ_0 - характерний час для конкретного кристалу (для феритів зі структурою шпінелі τ_0 лежить в діапазоні 10^{-9} - 10^{-11} с). Якщо τ стає меншим за характерний час спостереження, який для випадку месбауерівської спектроскопії рівний часу τ_m життя ядра ^{57}Fe в збудженому стані ($\tau_m=1,42 \cdot 10^{-7}$ с) то частинка фіксуватиметься як парамагнітна.

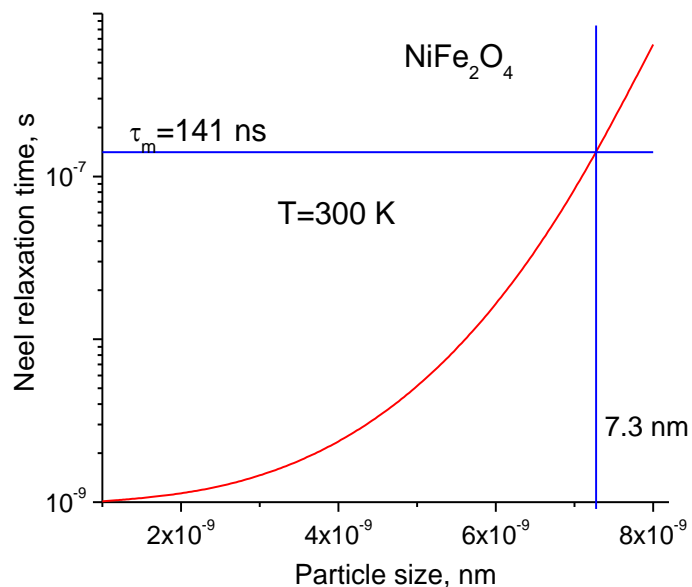


Рисунок 4.35 – Час релаксації магнітного моменту для моно доменних наночастинок NiFe₂O₄ як функція їх розмірів

Таким чином, спостереження суперпарамагнітної релаксації при певній температурі визначається двома параметрами – розмірами (об’ємом) частинки V та константою магнітокристалічної анізотропії K [184]. Константа магнітної анізотропії нікель-феритної шпінелі при 300 K становить близько $(5-6) \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^3$ [185], проте це значення ймовірно завищене. Дещо менші і значно ймовірніші значення (близько $1 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^3$) отримали автори [186], для частинок, розмірами близько 5 нм, причому спостерігається зростання величини константи магнітної анізотропії зі зменшенням розмірів частинок фериту. Нехтуючи змінами значень магнітокристалічної анізотропії для розміру частинок фериту в діапазоні 4-10 нм обчислено залежність неелівського часу релаксації як функції діаметру сферичних частинок для $K = 1 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^3$ (рис. 4.35). Встановлено, що при кімнатній температурі суперпарамагнітний стан для частинок нікелевого фериту спостерігатиметься при їх розмірах менших близько 7 нм. Таким чином, вихідні зразки T1 та T2, а також композитні матеріали відпалені при 200°C формуються частинками, розмірами меншими близько 7,0-7,5 нм. Аналіз цих спектрів та розрахунок ступеня оберненості за співвідношенням інтегральних інтенсивностей. Для інших спектрів (в тому числі для матеріалу T2-400) ступінь

інверсії розраховувався виходячи з експериментально знайденого співвідношення суми інтенсивностей компонент спектрів, що відповідають тетра- та октакоординованим іонам заліза S_A і S_B , відповідно. Використовувалося рівняння:

$$\frac{S_A}{S_B} = \frac{f_A}{f_B} \times \frac{1-\gamma}{1+\gamma}, \text{ де } f_A \text{ та } f_B - \text{ ймовірності безінерційного поглинання гамма -квантів}$$

ядрами тетраедрично-октаедрично координованих йонів Fe^{3+} . Відношення f_B/f_A для фериту нікелю $NiFe_2O_4$ при кімнатній температурі становить $1,09 \pm 0,01$ [138], що дозволило розрахувати значення γ . Встановлено, що для вихідного зразка Т0 ступінь інверсності складає близько 0,87 і зростаючи зі збільшенням температури відпалу досягається значення рівного одиниці після термообробки при $800^\circ C$. Водночас для композитів ступінь інверсії фази шпінелі лежить в діапазоні 0,81-0,91, що однозначно пов'язано з диспергацією матеріалу та впливом фрагментів графенових пакетів на перебіг нуклеації фази шпінелі.

Існує цілий ряд підходів, що дозволяють теоретично розрахувати сталу ґратки шпінельних оксидів, від [187] (дуже цікавий та деталізований) і [180] до [188], проте всі вони базуються на геометричному аналізі ґратки шпінелі, як щільно упакованої структури з тетраедричними та октаедричними порожнинами, сформованими аніонами кисню в яких розміщуються катіони металів. На сьогодні найбільш поширеним є варіант розрахунку, використаний, зокрема, в роботі [189]. Відповідно до цієї методики стала ґратки шпінелі, яка описується як

$$(Ni_\gamma^{2+} Fe_{1-\gamma}^{3+}) [Ni_{1-\gamma}^{2+} Fe_{1+\gamma}^{3+}] O_4^{2-} \text{ визначається рівнянням } a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} [(r_A + r_O) + \sqrt{3}(r_B + r_O)], \text{ де } r_A \text{ та } r_B$$

– радіуси тетраедричних та октаедричних порожнин, $r_O = 1,38 \text{ \AA}$ – радіус кисневого аніона. При цьому значення r_A та r_B розраховуються за співвідношеннями:

$$r_A = (\gamma \cdot r(Ni_A^{2+}) + (1-\gamma) \cdot r(Fe_A^{3+})) \text{ та } r_B = \frac{1}{2} ((1-\gamma) \cdot r(Ni_B^{2+}) + (1+\gamma) \cdot r(Fe_B^{3+})), \text{ де } \gamma - \text{ ступінь}$$

оберненості $Ni_A^{2+} = 0,565 \text{ \AA}$, $Ni_B^{2+} = 0,69 \text{ \AA}$, $Fe_A^{3+} = 0,485 \text{ \AA}$ та $Fe_B^{3+} = 0,645 \text{ \AA}$ – йонні радіуси для катіонів нікелю та феруму в тетра(А) та окта(В) положеннях. Аналіз показує, що зростання параметра γ (зменшення частки октаедрично-координованих йонів Ni^{2+}) веде до лінійного збільшення сталої ґратки нікелевого фериту (рис.4.37).

Розрахунок здійснений з використанням отриманих з результатів месбауєрівської спектроскопії значень ступеня оберненості демонструє достатньо добрий збіг з експериментальними значеннями, отриманими рентгенодифрактометричним методом (рис.4.31).

Аналіз змін повної ширини дифракційних рефлексів (усіх, що фіксуються в кутовому діапазоні $2\theta=10-70^\circ$) дозволив розрахувати середнє значення розмірів області когерентного розсіювання, яке може бути поставлене у відповідність з

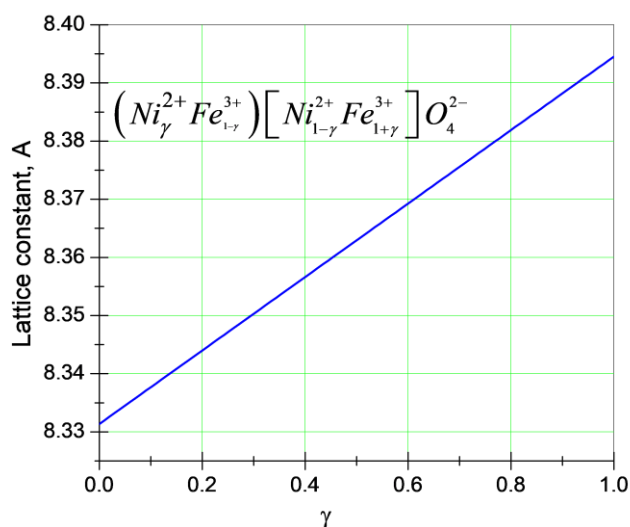
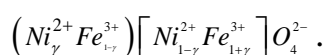


Рисунок 4.36 –Залежність сталої ґратки від ступеня оберненості шпінелі



розмірами частинок в агломератах. Як показують розрахунки (рис.4.38), вихідний матеріал Т0 характеризується суттєво вищими значеннями середніх розмірів частинок (близько 16 нм), порівняно з вихідними матеріалами систем Т1 та Т2 (10,5 та 11 нм, відповідно). Водночас, ріст температури термообробки слабо впливає на розміри частинок матеріалу Т0, в той час як при температурах відпалу $\geq 600^\circ\text{C}$ спостерігається стрімке зростання розмірів частинок матеріалів Т1 та Т2.

Дослідження морфології отриманих матеріалів досліджувалася методом низькотемпературної адсорбції азоту. Розрахунок розподілу пор за розмірами здійснювався з використанням формалізму NLDFT у наближенні щілиноподібних

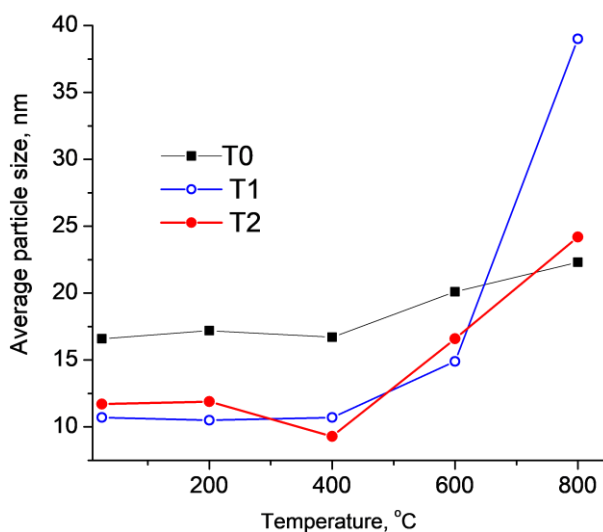


Рисунок 4.37 –Середні розміри частинок фериту нікелю (зразок T0) та композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ (зразки T1 та T2) як функція температури термообробки

пор, що характерно для аналізу матеріалів, отриманих на основі похідних графену [142]. Отримані результати представлено на рис.4.39, рис.4.40 та рис.4.40. Отримані ізотерми для вихідних зразків T0, T1 та T2 (рис. 4.39) можна поставити у відповідність до IV типу [140], що передбачає оборотну адсорбцію з мезопористою структурою за умови ймовірності полімолекулярного механізму. Загальний вигляд петлі гістерезису, яку можна віднести до типу НЗ [94]. Це чітко проявляється саме в ізотермах, отриманих для матеріалів системи T1 і відповідає наявності системи щілиноподібних пор. Для вихідного матеріалу системи T2 спостерігається трансформація петлі гістерезису з НЗ в Н2(b), що можна пояснити формування просторової мережі, що складається як з щілиноподібних так і з пор, для яких характерними є наявність вузьких горловин при відносно більшому внутрішньому радіусі, причому десорбція утруднюється внаслідок блокування горловин цих пор [190]. Зміни ізотерм адсорбції-десорбції, спостережувана для матеріалів систем T0, T1 та T2 після відпалу відображає еволюцію їх структурно-морфологічних характеристик з ростом температури термообробки.

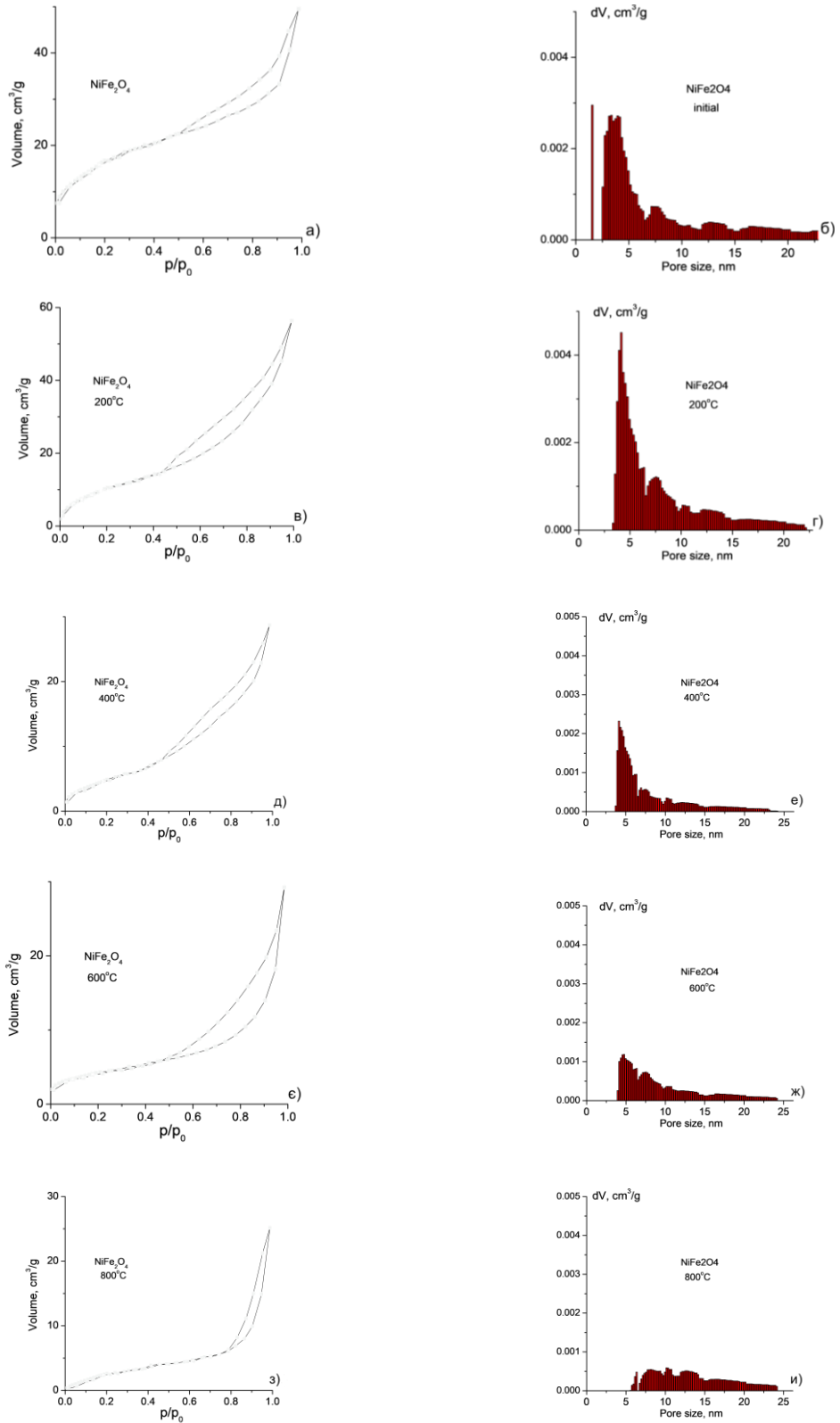


Рисунок 4.38 – Ізотерми адсорбції азоту (а,в,д,е,з) та розподіли пор за розмірами (DFT-формалізм розрахунку) (б,г,е,ж,и) для фериту нікелю (зразок Т0)

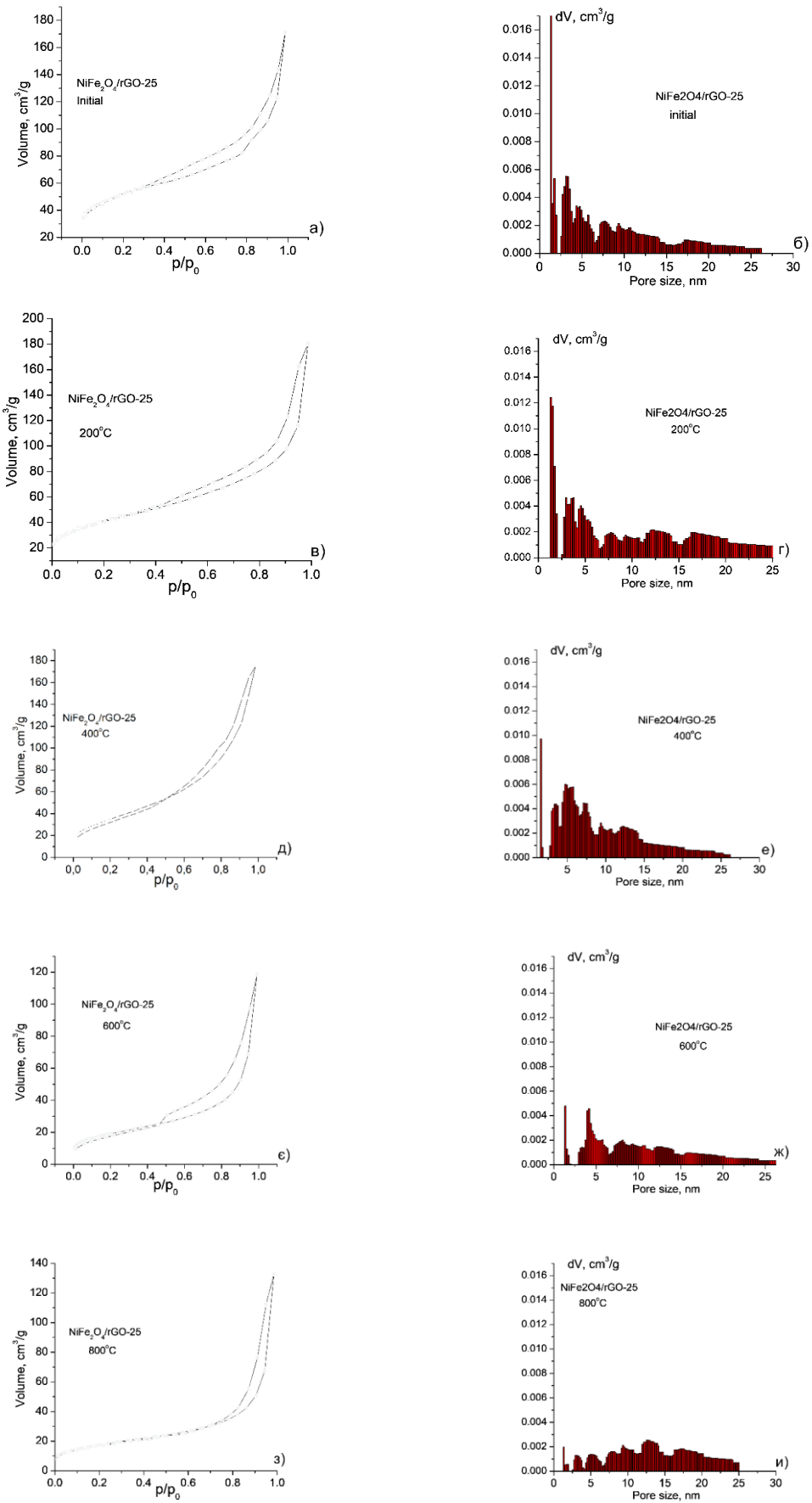


Рисунок 4.39 – Ізотерми адсорбції азоту (а,в,д,е,з) та розподіли пор за розмірами (DFT-формалізм розрахунку) (б,г,е,ж,и)

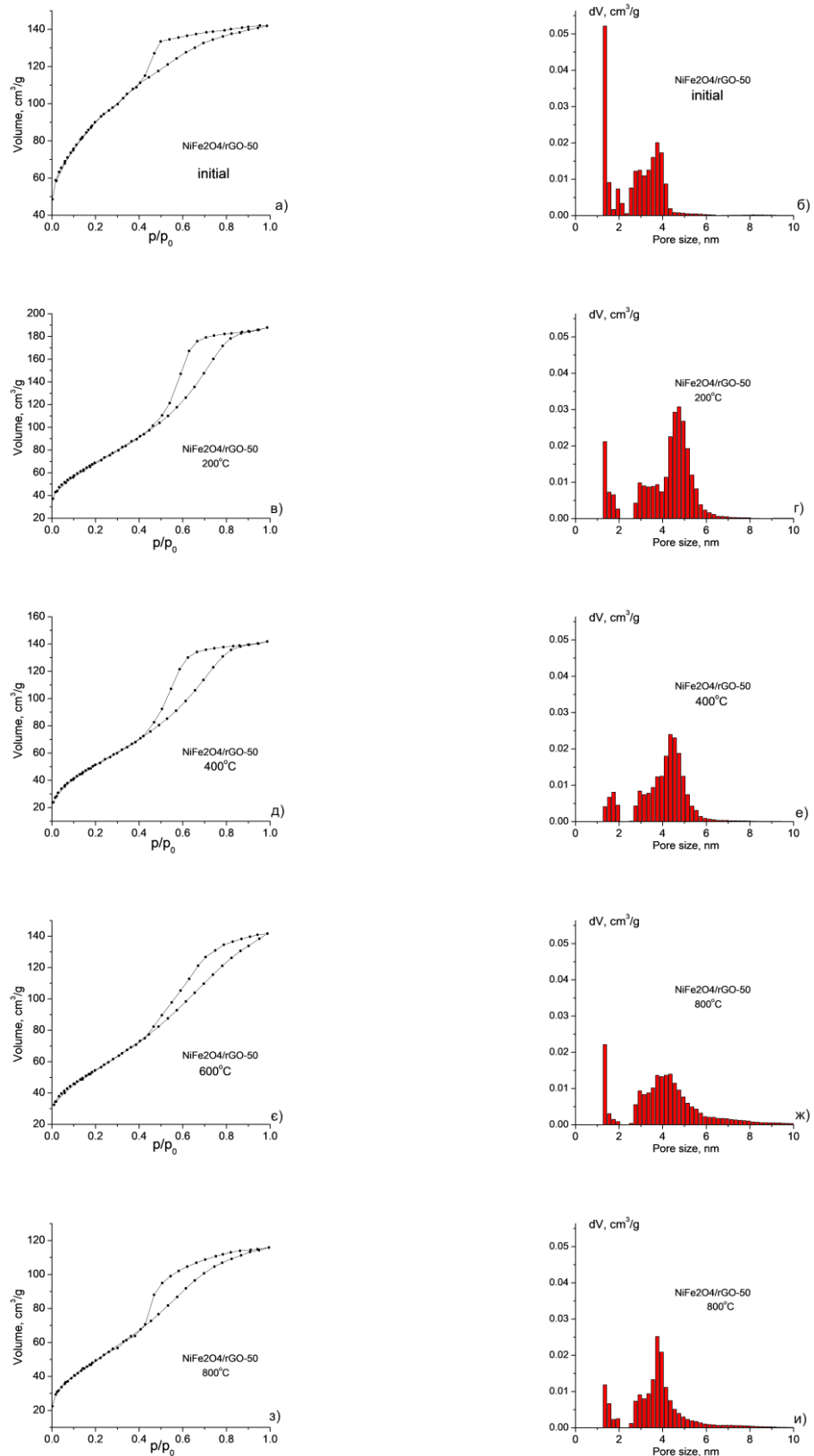


Рисунок 4.40 – Ізотерми адсорбції азоту та розподіли пор за розмірами (DFT-формалізм розрахунку) (а,в,д,е,з) для композитів NiFe₂O₄ / rGO(зразок T2)(б,г,е,ж,и)

Для шпінелі без присутності вуглецевої компоненти (система T0) відпал викликає зміщення точки початку капілярної конденсації в бік вищих значень відносних тисків, що передбачає деградацію пористої структури з одночасним збільшенням середніх розмір мезопор.

Саме це спостерігається на розподілах пор за розмірами – якщо для вихідного матеріалу T0 спостерігається навіть мікропориста компонента, то відпал при температурах $\geq 400^\circ\text{C}$ викликає швидке зниження пористості, що відображається зменшенням величини питомої площі поверхні (рис. 4.42). Максимум розподілу пор за розмірами знаходиться в околі 5 нм і його положення не змінюється з ростом температури відпалу. Водночас спостерігається розмиття профілю розподілу пор.

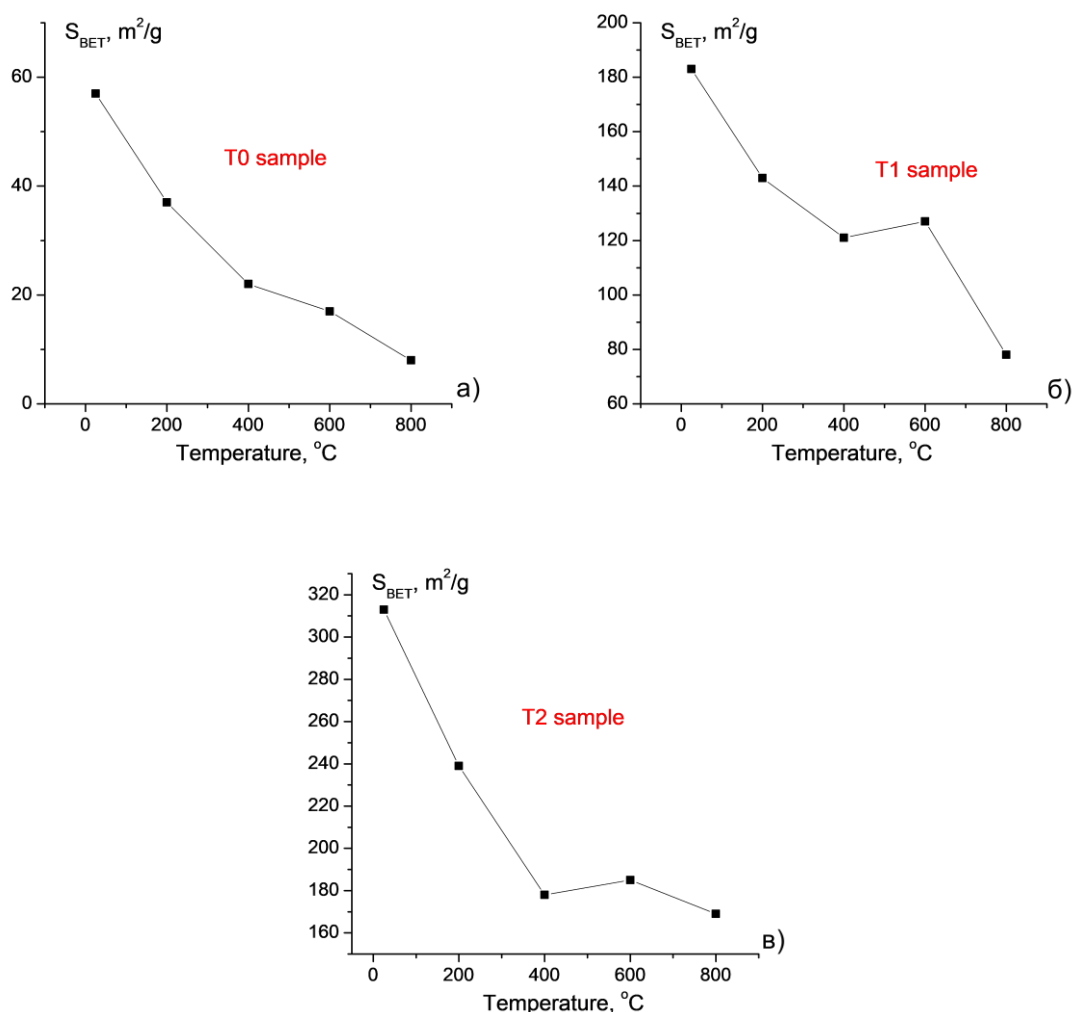


Рисунок 4.41 – Питома площа поверхні як функція температури термообробки NiFe_2O_4 (зразок T0) (а) та композитів NiFe_2O_4 / rGO (зразки T1 (б) та T2 (в))

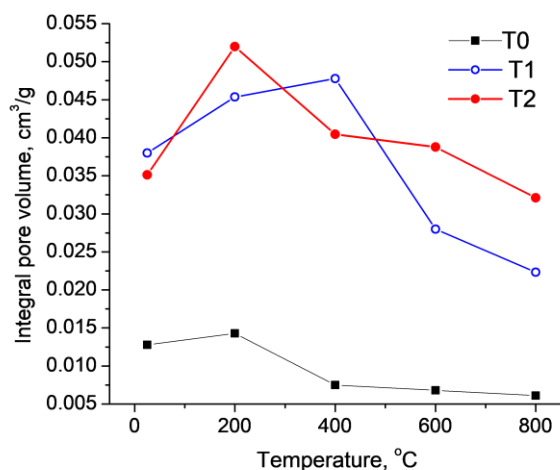


Рисунок 4.42 – Інтегральний об’єм пор як функція температури термообробки NiFe_2O_4 (зразок T0) та композитів

Композити володіють порівняно складнішою пористою структурою з присутністю мікропористої компоненти (рис.4.43), причому вона присутня для всіх матеріалів, незалежно від температури термообробки. Максимум розподілу мезопор за розмірами для матеріалів відпалених при температурах $<800^\circ\text{C}$ лежить в межах 3,5-4.5 нм. Відпал викликає уширення розподілу функції розподілу пор і для матеріалу T1-800 спостерігається розподіл який можна вважати близьким до нормального з модовим значенням при 13-14 нм.

Величина питомої площі поверхні вихідного матеріалу системи T1 становить близько $180 \text{ м}^2/\text{г}$ і спадає до близько $70 \text{ м}^2/\text{г}$ для матеріалу T1-800. Для матеріалу системи T2 розподіли пор за розмірами володіють принциповими відмінностями, порівняно з системою T1 – відсутні мезопори з розмірами більшими 8 нм, причому чітко проявляється присутність в матеріалі відносно незалежних мікро- та мезопористих складових.

Максимум розподілу мезопор лежить в діапазоні 4-5 нм. Співвідношення між загальними вмістами мікро- та мезопор загалом слабо залежить від температури відпалу. Загалом можна відмітити ймовірність звуження розподілу мезопор за розмірами. Інтегральний об’єм пор матеріалів систем T1 та T2 характеризується наявністю максимум в околі температур термообробки 200-

400°C (рис.4.40, рис.4.41), а загалом об'єм пор композитів приблизно втричі перевищує аналогічний параметр для матеріалу без графенової компоненти. Монотонно зростаючі в діапазоні 10^{-2} - 10^5 Гц частотні залежності провідності NiFe_2O_4 (матеріал T0) та композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ (матеріали T1 та T2) , наведені на рис, 4.44 демонструють еволюційні тенденції які чітко проявляються у випадку використання побудови $\log(\sigma)$ - $\log(f)$ (рис.4.45). Температурні залежності провідності досліджуваних систем мають складний характер (рис.4.44). Ріст провідності зі збільшенням частоти можна однозначно пов'язати з існуванням повільних механізмів поляризації, а для пояснення еволюції провідності досліджуваних матеріалів при появі та зміні вмісту вуглецевої компоненти можна запропонувати наступну модель. Для йонних кристалів, зокрема феритів-шпінелей характерною є поляронна провідність [154], причому очікується формування малих поляронів (радіус співмірний з сталою кристалічної ґратки), що передбачає існування сильної електрон-фононої взаємодії та локалізацію носів у відносно малих об'ємах впродовж часу близько 10^{-10} с [191].

Завдяки високій стабільності полярони малого радіусу їх рух в кристалі відбувається в результаті теплових флуктуацій, тобто відбуваються стрибки автолокалізованих електронів чи дірок між сусідніми вузлами кристалічної ґратки, причому процес перескоку має ймовірнісний характер. Особливістю такого механізму провідності є низькі значення рухливостей поляронів малого радіусу, за умови її нелінійної залежності від температури з наявністю максимум та наступним спадом. Температурну залежність стрибкової провідності в цьому випадку можна виразити як [144]
$$\sigma = \frac{ne^2 a^2 \omega_0}{kT} \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right],$$
 де n-концентрація поляронів, d- міжйонна відстань, e- заряд електрона, ω_0 — частота оптичних коливань ґратки, E_a -енергія активації переміщення автолокалізованого стану провідності, k-константа Больцмана, T-абсолютна температура.

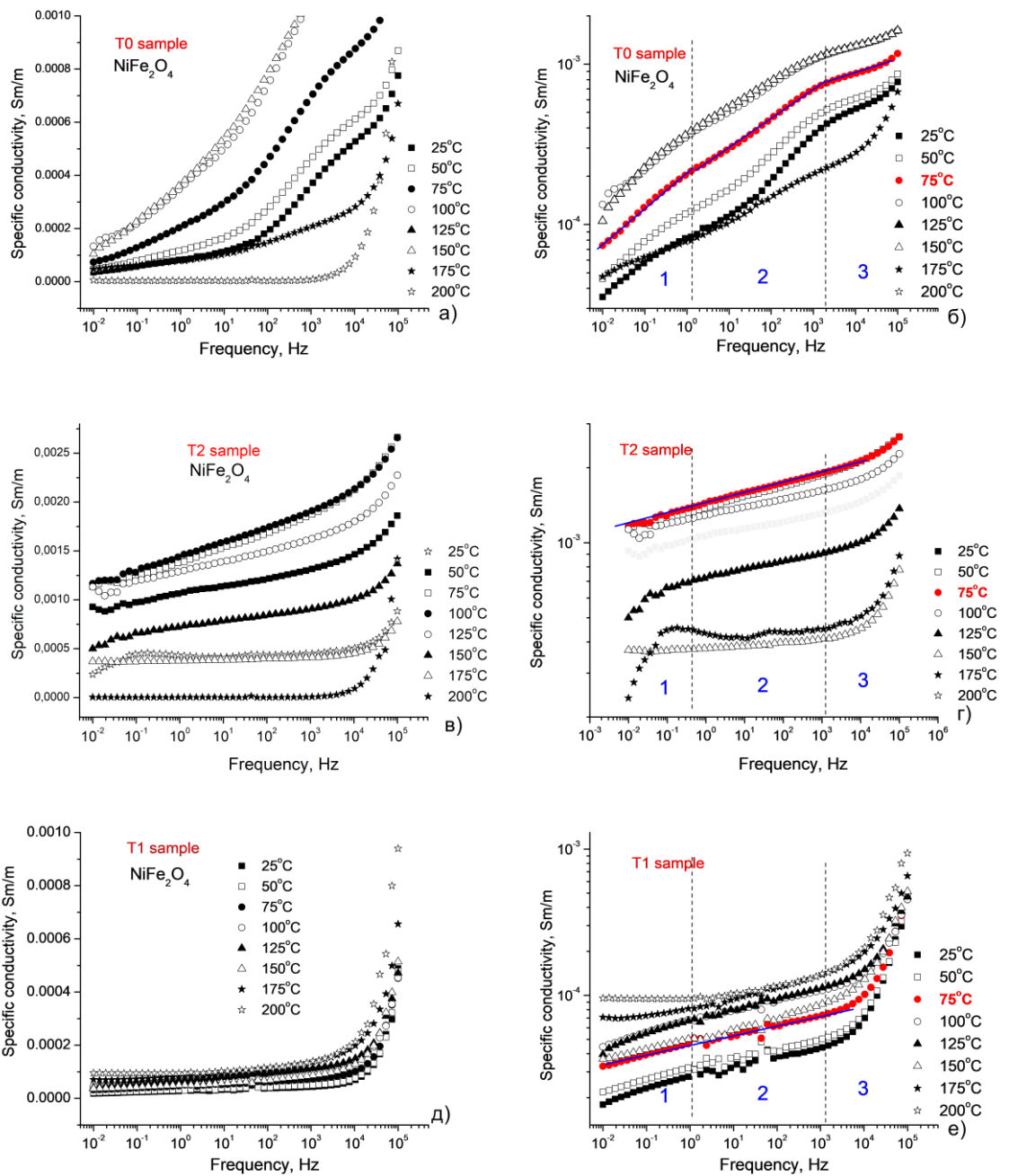


Рисунок 4.43 –Частотні залежності питомої провідності NiFe₂O₄ (матеріал T0) (а-б) та композитів NiFe₂O₄ / rGO (матеріали T1(д-е) та T2(в-г))

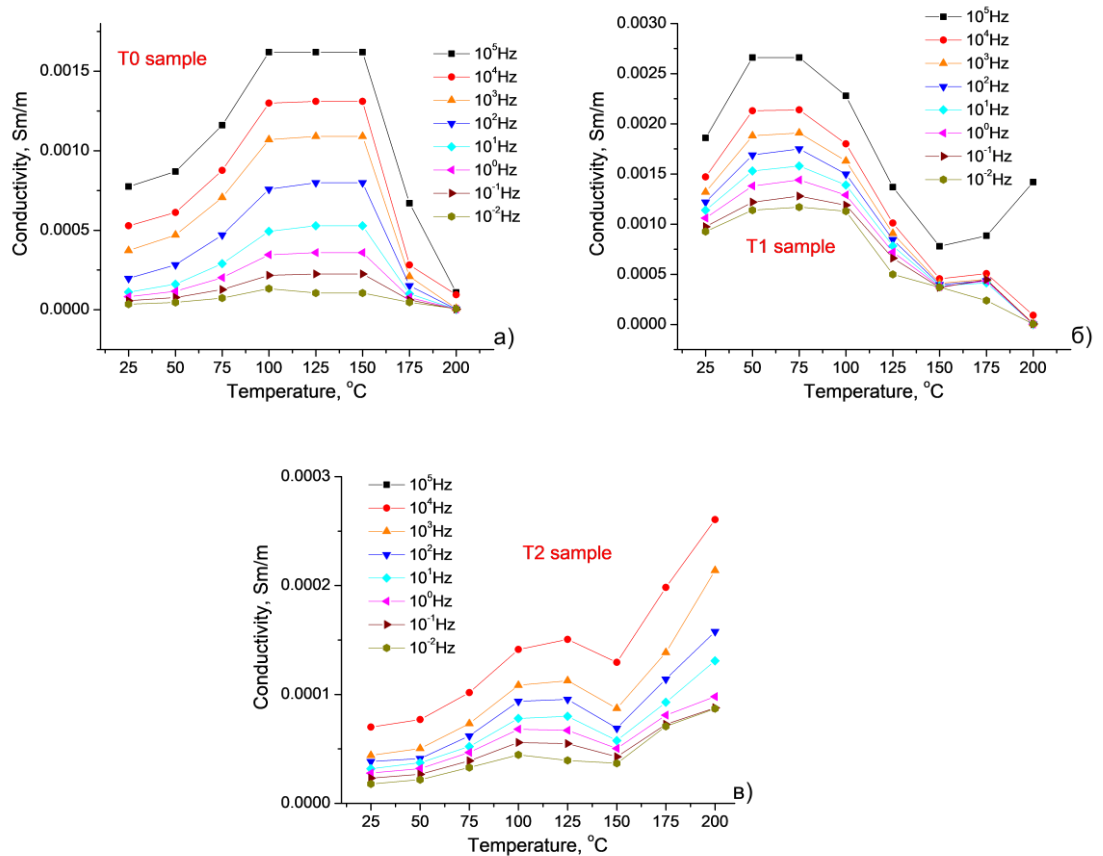


Рисунок 4.44 – Температурні залежності провідності NiFe_2O_4 (матеріал T0)(а) та композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ (матеріали T1(б) та T2(в) на вибраних частот

Зниження рухливості малих поляронів при підвищенні температури є результатом збільшення їх ефективної маси внаслідок температурно-індукованого росту концентрації фононів, та збільшення числа фононів, які безпосередньо беруть участь у взаємодії з автолокалізованим носієм, причому температура, що відповідає максимуму рухливості є функцією енергії активації стрибка та частоти акустичних фононів ґратки

Очевидно, що формування композиту різко впливає на поляронний транспорт, враховуючи той факт, що у випадку присутності графенової складової з'являються додаткові механізми зарядового транспорту, які володіють активаційним характером $\ln(\sigma) = A + \frac{B}{T}$. [156]. Водночас, навіть при значних концентраціях вільних електронів в rGO з високою ступінню відновлення, при низьких частотах ймовірність їх міграції між окремими вуглецевими фрагментами

є малоюмовірною і їх вклад в провідність очікується тільки при високих частотах. Для аналізу механізмів провідності було здійснено порівняння залежностей $\ln(\sigma)-1/T$ та $\ln(\sigma T)-1/T$ для досліджуваних систем (рис.4.46).

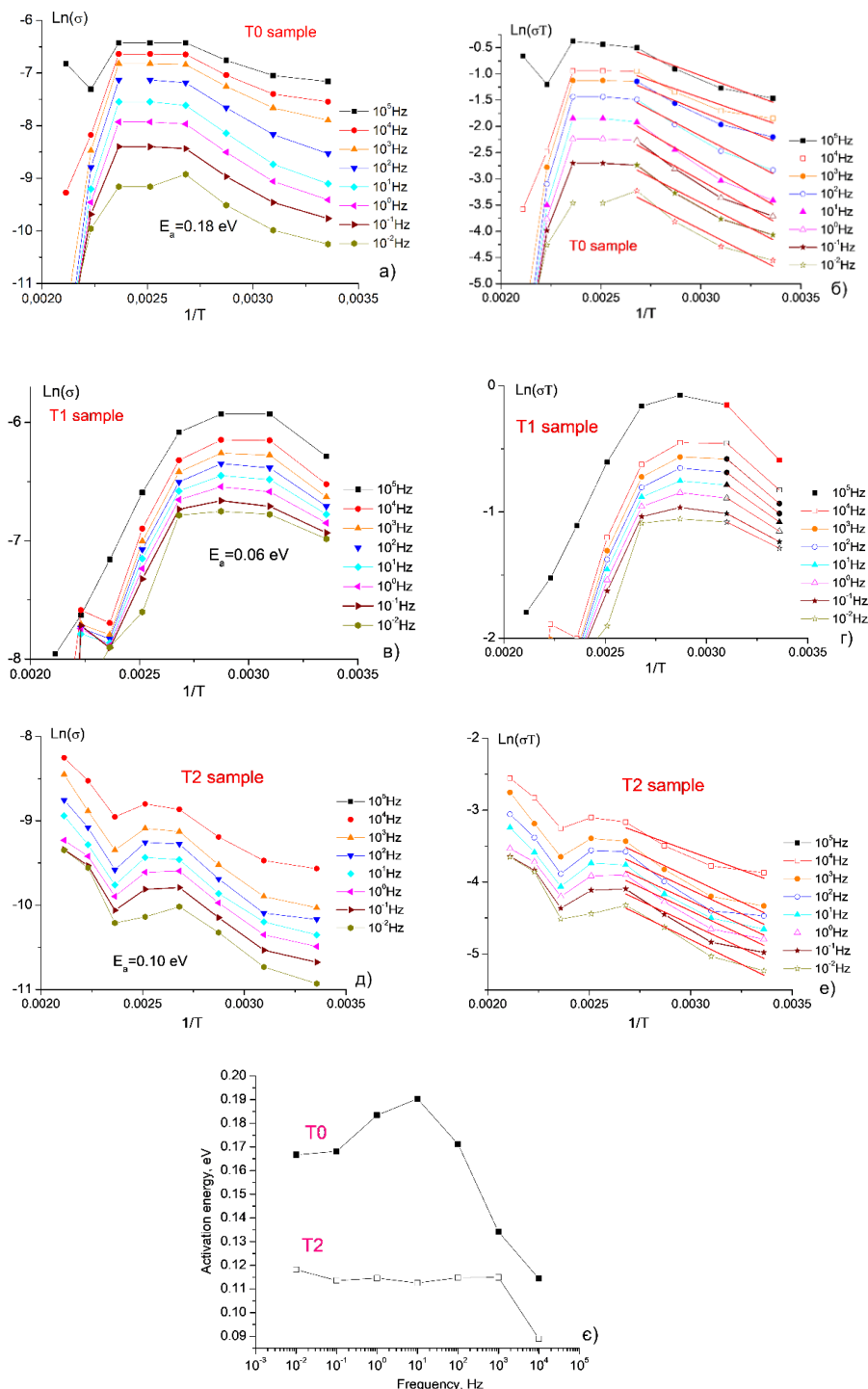


Рисунок 4.45. – Залежності $\ln(\sigma)-1/T$ та $\ln(\sigma T)-1/T$ для NiFe_2O_4 (матеріал T0) (а-б) та композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ (матеріали T1 та T2) (в-д) на вибраних частотах, а також залежність енергії активації провідності для систем T0 та T2 від частоти сигналу (е)

Для випадку оксиду зі структурою шпінелі (зразок T0) оптимальним з точки зору можливості виділення лінійної ділянки є варіант $\ln(\sigma T)-1/T$. Лінійна апроксимація в інтервалі, що відповідає температурам зйомки $\leq 100^\circ\text{C}$ дозволила встановити залежність енергії активації провідності за механізмом стрибків малих поляронів від частоти (рис.4.47). Виявлено, що ця залежність володіє максимумом (0,19 eВ) при частоті близько 10 Гц, в той час як при малих (0,01-0,1 Гц) частотах значення енергії активації меншими – близько 0,165 eВ. Мінімальні значення E_a для матеріалу T0 набуваються при максимальних значеннях частоти (близько 0,12 eВ).

Матеріал T1 з відносно малим вмістом графенової компоненти необхідно вважати проміжним варіантом – на залежностях $\ln(\sigma)-1/T$ та $\ln(\sigma T)-1/T$ (рис.4.47) максимум провідності припадає на температуру в околі 80°C , що не дозволяє здійснити адекватне наближення. Максимальний інтерес представляє матеріал T2, для якого частотні залежності провідності мають вигляд, типовий для релаксації за типом Джоншера (відносно невеликі зміни в області низьких частот та різке зростання при збільшенні частоти вище порогової). В цьому випадку можна застосувати рівняння: $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$, де σ_{dc} – провідність при постійному струмі, A - коефіцієнт та n - показниковий частотний параметр ($0 < n < 1$) [192]. Подібна залежність відображає вплив частоти електричного поля на транспорт носіїв між рівноважними положеннями, розділеними потенціальними бар'єрами.

Для випадку поляронного механізму провідності умова локалізації, носії яких визначатимуться потенціальним рельєфом кристалу та наявністю границь розділу. Виникнення поляризаційних ефектів при накладанні зовнішнього електричного поля відіграватиме максимальну роль при низьких частотах, оскільки потенціальні бар'єри, дефекти структури та поверхні частинок перешкоджатимуть переносу заряду. З ростом частоти збільшується відносне число носіїв, які не встигають за час, рівний чверті періоду коливання прикладеної напруги досягнути місць локалізації і рухаючись в електричному полі роблять вклад в провідність, причому їх вклад в поляризаційні ефекти

зменшується. Наявність широкого спектру варіантів висоти потенціальних бар'єрів та довжин вільного пробігу носіїв, що рухаються між ними зумовлює поступовий ріст провідності. В рамках використання формалізму Джоншера існує можливість розрахунку частоти перескоку носіїв між локалізованими станами відповідно до співвідношення [127]: $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h} \right)^n \right]$, де σ_{dc} - провідність постійного струму, ω_h - частота перескоків носіїв заряду між рівноважними положеннями, n - показник степеня, характеристика, що визначається ступінню перекриття шляхів каналування заряду. Результати апроксимації залежностей $\sigma(f)$, отриманих в температурному діапазоні 25-200°C наведено на рис.4.47.

Загалом здійснювався підбір трьох параметрів – провідності в режимі постійного струму (σ_{dc}), частоти поляронів між локалізованими положеннями (ω_h) та показник, що визначає ефективність включення носіїв в процес формування струму на різних частотах (n). Максимальною є похибка розрахунку на параметр σ_{dc} , проте він не представляє в даному випадку значного інтересу. Для параметрів ω_h та n похибка апроксимації не перевищувала 15 % абсолютного значення при мінімальному значення узагальненого коефіцієнта детермінації (для зйомки при температурі 125°C) рівному 0,956. Результати розрахунків узагальнено на рис. 4.48 а та б.

Виявлено, що частота поляронних стрибків змінюється в діапазоні 7-11 кГц, набуваючи локального максимуму при температурі експерименту в діапазоні 75-100°C. При температурі близько 150°C частота перескоків повертається до мінімального значення. Такі зміни параметру ω_h чітко відповідають поведінці температурної залежності величини питомої провідності цього матеріалу.

В околі 150°C набуває мінімального значення і параметр n , який визначає відхилення від дебаївської поведінки і може вважатися мірою фонон-електронних взаємодій. Таким чином, рухливість поляронів зменшується в діапазоні 125-175°C з наступним зростанням.

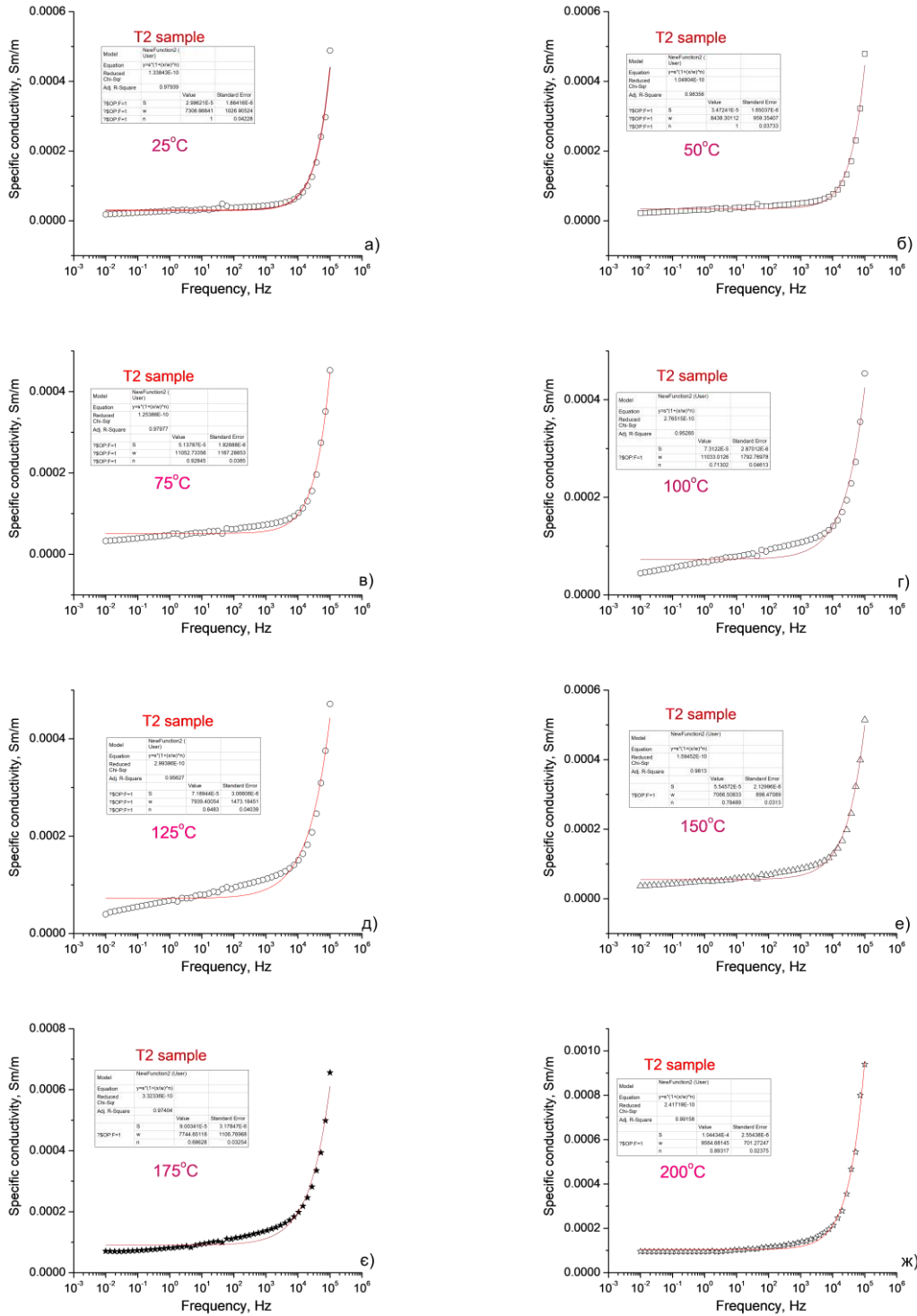


Рисунок 4.46 – Частотні залежності провідності матеріалу T2 при різних значеннях температур відпаалу 25°-200°С

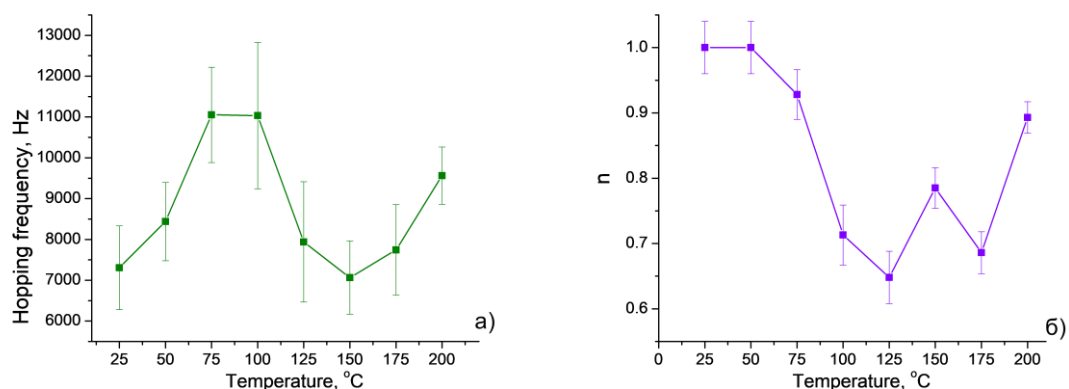


Рисунок 4.47 – Температурні залежності частоти перескоків носів заряду (а) та параметру n (б), отримані методом апроксимації температурно-частотних залежностей питомої провідності матеріалу T2 (композит композитів NiFe_2O_4 / rGO співвідношенням вмістів компонент 3:2)

Цікавим є факт слабкої залежності енергії активації перескокової провідності для матеріалу T2 від частоти – в діапазоні 10-2-104 Гц вона лежить в межах 0,11-0,12 еВ.

Спостережувані закономірності в структурних, морфологічних та електрофізичних властивостях досліджуваних матеріалів можна узагальнити в рамках наступної моделі.

Матеріал T0 представляє собою систему достатньо великих за розмірами (близько 15 нм) слабкоагломерованих частинок, які володіють мікропористою морфологією та контактують між собою, формуючи мезопористу систему. Ця система володіє електричною провідністю за механізмом малих поляронів, причому присутність частотної залежності енергії активації (максимум в околі 10Гц) передбачає існування переважаючих висот потенціальних бар'єрів, що розділяють локалізовані стани, в яких перебувають малі полярони. Матеріал T1 зі співвідношенням вмістів оксидної та графенової компонент рівним 3:1 представляє собою систему частинок зі структурою шпінелі, які формують мезопористу мережу, пори якої є частково заповненими фрагментами

відновленого оксиду графену. Провідність реалізується як через механізм транспорту малих поляронів, так і через перколяцію електронів між окремими частинками rGO. Чітко виділити характеристики конкретних механізмів неможливо. Матеріал T2 співвідношення вмістів оксидної та графенової компонент для якого рівну 3:2 можна представити, як систему в якій частинки шпінелі оточені оболонкою з частинок відновленого оксиду графену, і реалізується стрибковий механізм транспорту електронів в мережі слабо контактуючих вуглецевих фрагментів, що пояснює як порівно менші значення енергії активації, так і її слабку частотну залежність.

4.12 Електрохімічні властивості композитних матеріалів на основі оксидів нікелю та заліза і відновленого оксиду графену, отриманих методом золь-гель автогоріння.

Здійснювався порівняльний аналіз електрохімічних властивостей матеріалів T0 ("чиста" шпінель, отримана методом золь-гель автогоріння з використанням гліцину як комплексоутворювача), T1 (масове співвідношення між оксидною та вуглецевою компонентами в реакційній суміші рівне 3:1, вміст гліцину та умови ініціації реакції автогоріння аналогічні до матеріалу T0) та T2 (масове співвідношення між оксидною та вуглецевою компонентами в реакційній суміші рівне 3:2, вміст гліцину та умови ініціації реакції автогоріння аналогічні до матеріалів T0 та T1). Паралельно здійснювався аналіз впливу змін морфологічних та електричних властивостей матеріалів T0, T1 та T2 в результаті відпалу при температурі 200°C (тривалість 1 година) на ємнісні характеристики електродів, сформованих на основі цих матеріалів.

Застосовувався методичний підхід, базований на аналізі результатів циклічної вольтамперометрів при швидкостях розгортки потенціалу 5, 10, 20, 30, 40 та 50 мВ/с. В якості електроліту застосовувався 6 М водний розчин КОН. Приготування електродної композиції та компонування електродів відбувалося за методикою, описаною в попередніх параграфах.

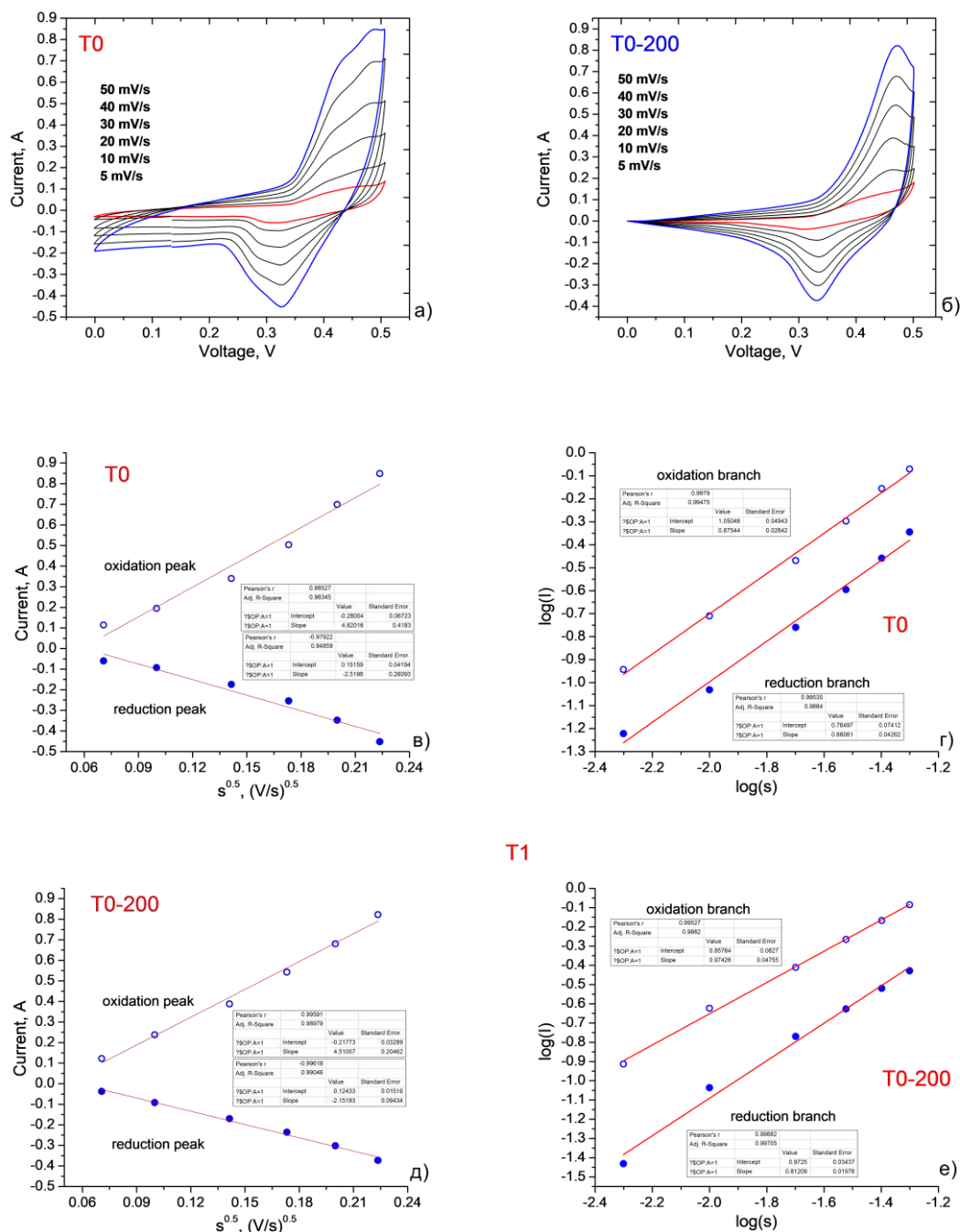


Рисунок 4.48– ЦВА криві (електроліт – 6М водний KOH) (а-б) , залежності пікового струму анодної та катодної віток від швидкості сканування в степені 0,5 (в-г) та залежності логарифмів пікових струмів від логарифму швидкості сканування (д-е) для електродів на основі матеріалів T0 та T0-200

Експериментальні ЦВА-криві, отримані для матеріалів T0 та T0-200 в потенціальному вікні (рис.4.50 а. б), володіють типовим виглядом, характерним

для електродів на основі ультрадисперсного нікелевого фериту - спостерігаються чіткі піки як на анодній, так і на катодній вітках з околі значень потенціалів 0,47 та 0,33 В (відносно Ag/AgCl електрода порівняння) відповідно.

Зміни пікових значень величин анодного та катодного як функція значення швидкості сканування в степені 0,5 (рис4.50 в-г) добре лінеаризуються як для матеріалу T0 (значення R^2 рівні 0,993 та 0,949, відповідно), так і для матеріалу T0-200 (значення R^2 рівні 0,989 та 0,990, відповідно), що передбачає перебіг дифузійно-контрольованого квазіоборотного механізму накопичення заряду.

Кутові коефіцієнти нахилу залежностей $I = f(s^{0.5})$ для анодної та катодної віток ЦВА матеріалів T0 та T0-200 складають 4,82 і -2,52 Кл/В та 4,51 і -2,15 Кл/В, відповідно. Зважаючи на те, що відповідно до рівняння Рендлса-Шевчика, ці величини є пропорційними до значень коефіцієнтів дифузії електрично-активних іонів, можна обґрунтовано стверджувати, що відпал при 200°C веде до порівняно незначного 6- 7 % зменшення ефективності зарядового транспорту.

Залежності логарифму пікового струму від логарифму швидкості сканування (рис4.50 д-е) також лінеаризуються як для матеріалу T0 (значення R^2 рівні 0,875 та 0,881, відповідно), так і для матеріалу T0-200 (значення R^2 рівні 0,974 та 0,812, відповідно). Відповідно до [193], при застосуванні ЦВА очікується степенева залежність $I = as^b$, причому домінування ПЕШ-механізму передбачає

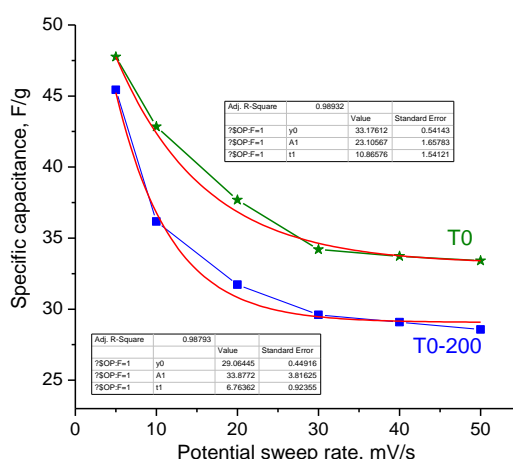


Рисунок 4.49 – Залежності питомої ємності матеріалів T0 та T0-200 від швидкості сканування потенціалу.

значення b близькі до 1, тоді як дифузійно-контрольовані механізми формують ЦВА відгук, при якому значення параметра b є близьким до 0,5.

Значення кутових коефіцієнтів нахилів залежностей $\log(I) = f(\log(s))$ для анодної та катодної віток для ЦВА електродів на основі матеріалів T0 та T0-200 становлять 0,875 і 0,881 та 0,974 та 0,812, відповідно. Таким чином, відповідно до результатів цього методу оцінки, очікується змішаний механізм накопичення заряду.

Зміни питомої ємності матеріалів T0 та T0-200, як функції швидкості сканування потенціалу характеризуються експоненційним характером спаду з ростом s з виходом на рівноважні значення ($C(s \rightarrow \infty)$) в околі 33 та 29 Ф/г, відповідно (рис.4.51). Апроксимація здійснювалася функціями

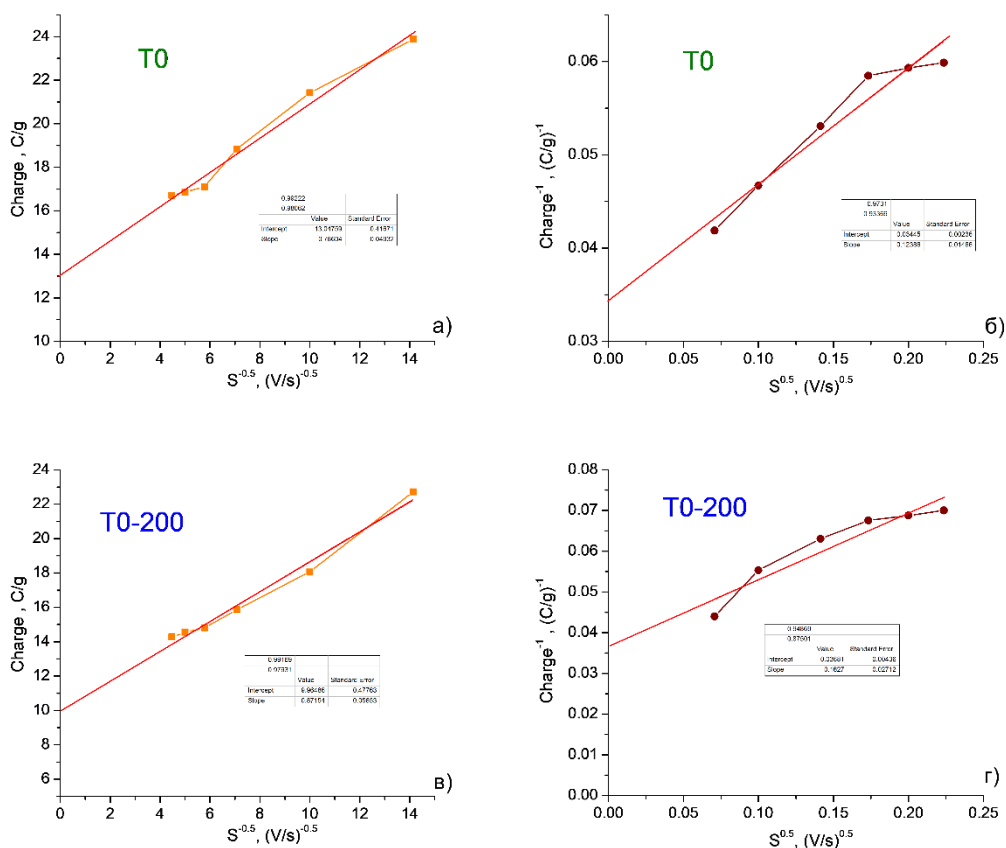


Рисунок 4.50– Залежності $Q(s^{-0.5})$ (а,в) та $Q^{-1}(s^{0.5})$ (б,г) для електродів на основі матеріалів T0 та T0-200 (розрахунок за даними ЦВА аналізу)

$C = C(s \rightarrow \infty) + C(\max) \exp\left[-\frac{s}{K}\right]$; значення коефіцієнтів R^2 – 0,989 та 0,988 для матеріалів T0 та T0-200, відповідно.

Водночас, необхідно відзначити, що параметр K , який визначає швидкість зменшення C з ростом s для випадку матеріалу T0 приймає відносно вищі значення ($10,9 \pm 1,5$ с/мВ), порівняно з результатами, отриманими для матеріалу T0-200 ($6,8 \pm 0,9$ с/мВ)

Аналіз залежностей $Q(s^{-0.5})$ та $Q^{-1}(s^{0.5})$ для електродів на основі матеріалів T0 та T0-200 (рис.4.52) дозволив отримати інформацію про співвідношення вкладів електростатичного та фарадеївського механізмів з загальною ємністю матеріалів. Виявлено, що Відносний вклад ПЕШ ємності для електродів на основі матеріалів T0 та T0-200 складає 44,9 та 33,0 %, відповідно, що передбачає змішаний тип формування ємнісного відгуку та узгоджується з результатами, отримано при аналізі залежностей $I = f(s^{0.5})$ та $\log(I) = f(\log(s))$.

Для випадку композитних матеріалів T1 та T1-200 отримані ЦВА залежності (рис.4.52, а-б) загалом також характеризуються наявністю окисно-відновних піків, проте в цьому випадку спостерігається розширення потенціального вікна та ріст анодного та катодного струмів, що передбачає збільшення величини накопиченого за цикл заряду. Водночас, спостерігається уширення піків, що передбачає перебіг редокс-процесів при різних значеннях потенціалів.

Залежності пікових струмів $I = f(s^{0.5})$ для анодної та катодної віток від $s^{0.5}$ (рис.4.52, в-е) лінеаризуються для T1 та T1-200 (значення R^2 рівні 0,951 і 0,973 та 0,837 і 0,938 відповідно), що також передбачає наявність дифузійно-контрольованих механізмів накопичення заряду.

Кутові коефіцієнти нахилу залежностей для анодної та катодної віток для матеріалів T1 та T2-200 складають 13,14 і -4,52 Кл/В та 10,96 і -4,07 Кл/В, відповідно. Таким чином, коефіцієнти дифузії електрично-активних іонів для випадку композиту $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ зростають в 2-3 рази.

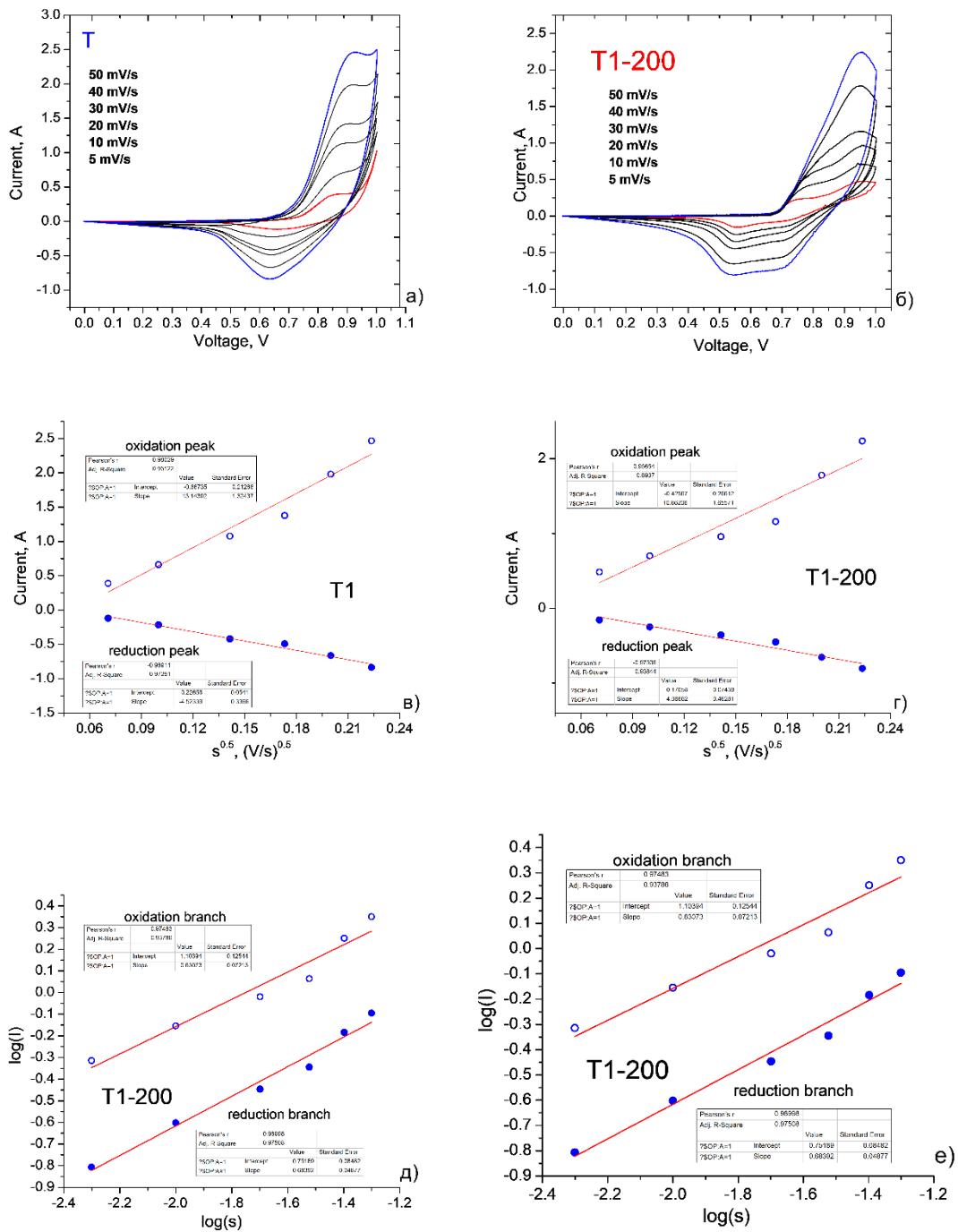


Рисунок 4.51—ЦВА криві (електроліт – 6М водний КОН) (а-б), залежності пікового струму анодної та катодної віток від швидкості сканування в степені 0,5 (в-г) та залежності логарифмів пікових

Водночас, спостерігається зменшення ефективності зарядового транспорту для матеріалу T1-200 порівняно з матеріалом T1 в результаті відпау. Значення кутових коефіцієнтів нахилів залежностей $\log(I) = f(\log(s))$ для анодної та катодної

віток для ЦВА електродів на основі матеріалів T1 та T1-200 становлять 0,781 і 0,825 та 0,631 та 0,684, відповідно. Таким чином, спостерігається змішаний механізм накопичення заряду, причому відпал веде до інтенсифікації вкладу псевдоємності.

Отримані результати щодо вкладів для матеріалів T0, T1 та T2 до та після відпалу при 200°C необхідно розглядати в розрізі змін їх моорфлогічних та електричних властивостей.

Питома ємність матеріалів T1 та T1-200 еспоненційно спадає (рис. 4.53) з ростом швидкості сканування з набуттям рівноважних значень ($C(s \rightarrow \infty)$) при 72,9 та 63,1 Ф/г, відповідно. Значення коефіцієнтів детермінації R^2 при апроксимації залежностей $C(s)$ функціями $C = C(s \rightarrow \infty) + C(\max) \exp[-s/K]$ становлять 0,977 та 0,986 для матеріалів T1 та T1-200, відповідно. Параметр K для матеріалу T1 рівний $12,0 \pm 2,6$ с/мВ, тоді як для матеріалу T1-200 зафіксовано значення $17,1 \pm 3,9$ с/мВ.

Аналіз залежностей $Q(s^{-0.5})$ та $Q^{-1}(s^{0.5})$ для електродів на основі матеріалів T1 та T1-200 (рис.4.54) виявив, що в обох випадках відносний вклад електростатичної складової ємності є близьким та складає 44,7 та 44,3 %, відповідно.

На ЦВА кривих, отриманих для електродів на основі матеріалів T2 та T2-200 (композити $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ з збільшеним вмістом колоїдного оксиду графену) присутні чіткі редокс-піки на обох вітках, причому порівняно з матеріалами T1 та T1-200 спостерігається значний зсув положення піків. Залежності $I = f(s^{0.5})$ для анодної та катодної віток ЦВА кривих (рис.4.55, в-г) також лінеаризуються для матеріалів T2 та T2-200 (R^2 рівне 0,970 і 0,925 та 0,966 і 0,969, відповідно), тобто

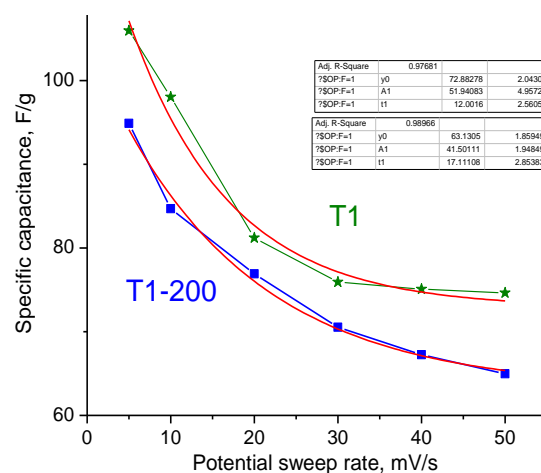


Рисунок 4.52–. Залежності питомої ємності матеріалів T1 та T1-200 від швидкості сканування потенціалу.

псевдоємнісна складова суттєво впливає на загальну величину накопиченого заряду

Кутові коефіцієнти нахилу залежностей для анодної та катодної віток для матеріалів T2 та T2-200 рівні 9,89 і -4,17 Кл/В та 7,97 і -4,37 Кл/В, відповідно.

Таким чином, коефіцієнти дифузії електрично-активних іонів для випадку композиту $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ зі збільшеним кількості графенової компоненти зменшуються. Як і у випадку системи T1, відпал спричиняє спад ефективності зарядового транспорту для матеріалу T2-200 порівняно з матеріалом T2. Значення кутових коефіцієнтів нахилів залежностей $\log(I) = f(\log(s))$ для анодної та катодної віток для електродів, сформованих на основі матеріалів T2 та T2-200 становлять 0,774 і 0,450 та 0,491 та 0,406, відповідно (рис.4.56, д-е). Таким чином, очікується домінування вкладу швидких фарадеївських процесів в загальну ємність.

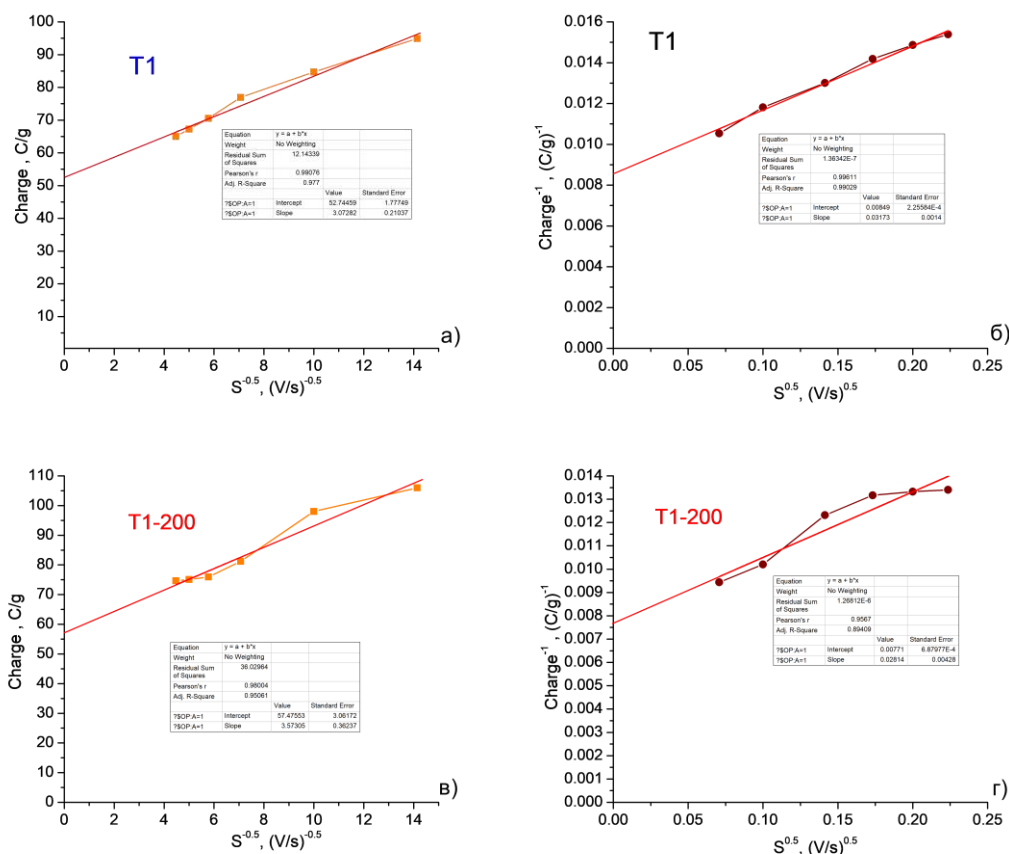


Рисунок 4.53 – Залежності $Q(s^{-0.5})$ (а,в) та $Q^{-1}(s^{0.5})$ (б,г) для електродів на основі матеріалів T0 та T0-200 (розрахунок за даними ЦВА аналізу)

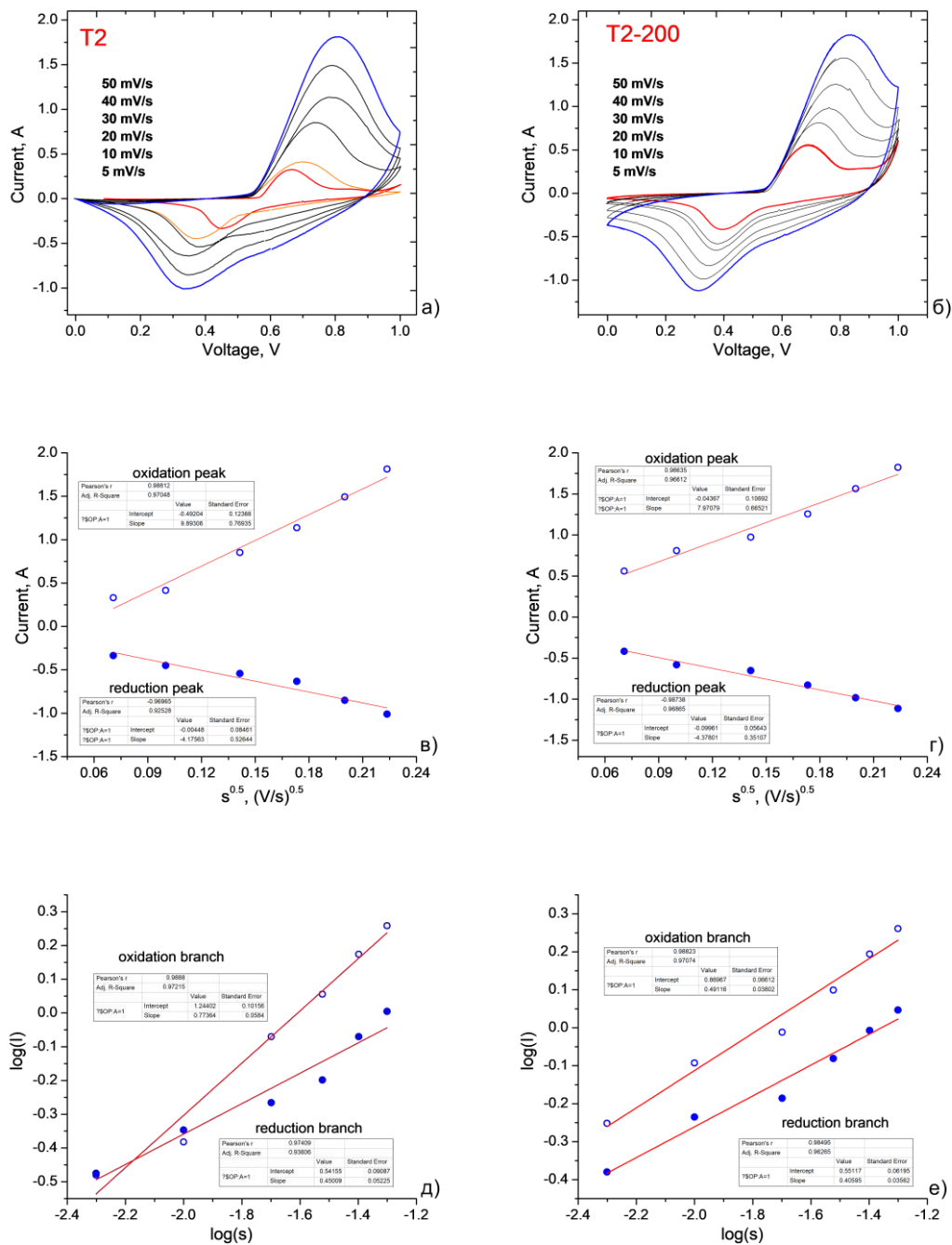


Рисунок 4.54 – ЦВА криві (електроліт – 6М водний КОН) (а-б), залежності пікового струму анодної та катодної віток від швидкості сканування в степені 0,5 (в-г) та залежності логарифмів пікових струмів від логарифму швидкості сканування (д-е) для електродів на основі матеріалів Т1 та Т1-200

Питома ємність матеріалів T2 та T2-200 також демонструє експоненційний спад з ростом s (рис.4.56) набуваючи рівноважних значень 111,2 та 116,8 Ф/г, відповідно, при $s \rightarrow \infty$. Значення R^2 , отримані при апроксимації залежностей $C(s)$ функціями $C = C(s \rightarrow \infty) + C(\max)\exp[-s/K]$ для матеріалів T2 та T2-200 рівні 0,999 та 0,996, відповідно. Параметр K для матеріалу T2 рівний $6,7 \pm 0,2$ с/мВ, тоді як для матеріалу T2-200 зафіксовано значення $9,3 \pm 0,7$ с/мВ. Таким чином, спостерігається зменшення швидкості спаду питомої ємності при збільшенні вмісту графенової компоненти при в реакційному середовищі при синтезі при збереженні загальної тенденції до збільшення швидкості спаду для електродів на

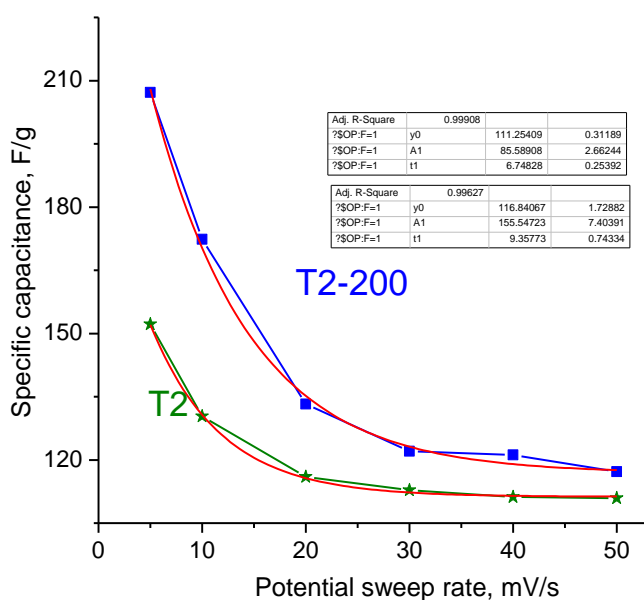


Рисунок 4.55 – Залежності питомої ємності матеріалів T1 та T1-200 від швидкості сканування потенціалу.

основі матеріалів після відпалу.

Аналіз залежностей $Q(s^{-0.5})$ та $Q^{-1}(s^{0.5})$, побудованих для електродів, сформованих на основі матеріалів T2 та T2-200 (рис.4.57).

Відпал матеріалів T0 та T0-200 (розрахунок за даними ЦВА аналізу) викликає значні зміни у відсотковому вкладі електростатичної ємності – якщо для матеріалу T2 цей вклад складає 52,7%, то для електроду на основі матеріалу T2-200 він зменшується до 24,0 %, відповідно. Спостережувані зміни добре

узгоджуються з попередньо висвітленими результатами щодо величини кутових коефіцієнтів нахилів, зафіксованими для залежностей $\log(I) = f(\log(s))$.

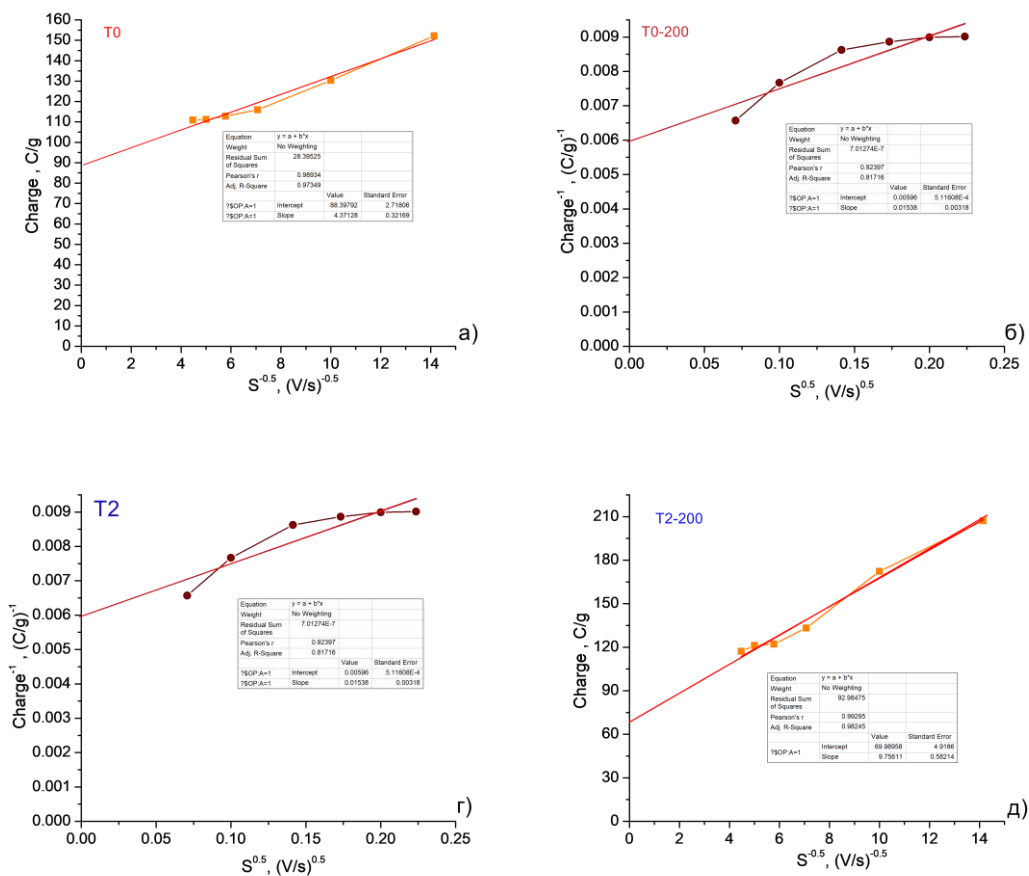


Рисунок-4.56. Залежності $Q(s^{0.5})$ (а-в) та $Q^{-1}(s^{0.5})$ (б-г) для електродів на основі T0, T2 відпалених при температурі 200°C

Узагальнені результати щодо вкладу рівноважних значень питомої ємності при $s \rightarrow \infty$ та ПЕШ-ємності для матеріалів, отриманих методом золь-гель автогоріння представлено на рис.4.58.

Загалом спостерігається ріст питомої ємності зі збільшенням відносного вмісту графенової компоненти. Водночас, вплив додаткового відпалу неоднозначний - можна стверджувати, що він чинить суттєвий вплив на морфологічні характеристики матеріалів, зокрема величину їх питомої площі поверхні, змінюючи, таким чином, вклад електростатичної складової ємності, що

особливо чітко спостерігається для випадку пари матеріалів T0 та T0-200 (рис.4.59).

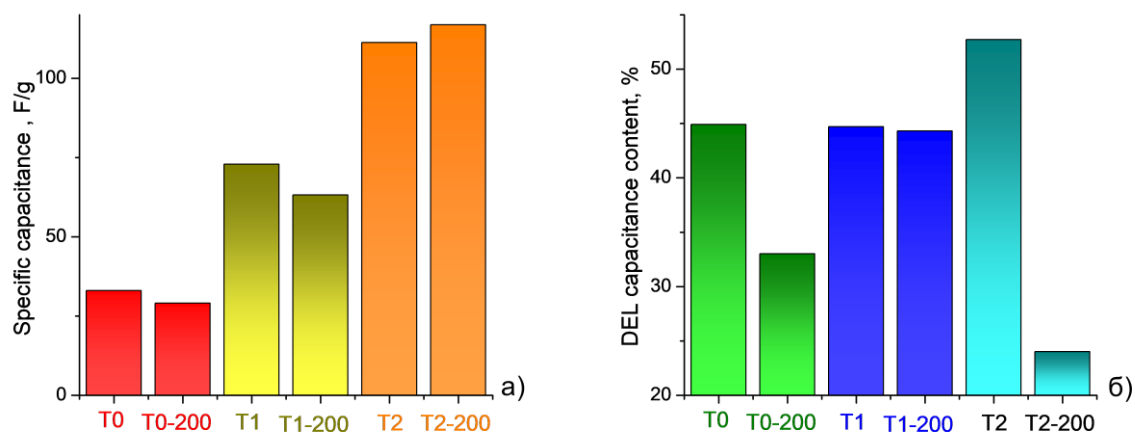


Рисунок 4.57 – Порівняльні діаграми значень питомої ємності (апроксимація до $s \rightarrow \infty$) (а) та вкладу ПЕШ-ємності (б) для матеріалів NiFe_2O_4 та $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманих методом золь-гель автогоріння представлено (системи T0, T1 та T2 до і після відпалу при температурі 200°C)

Загалом, спостерігається сильна позитивна кореляція (коефіцієнт Пірсона $r = 0,963$) між величинами питомої площі поверхні матеріалів системи T0, T1 та T2 до і після відпалу та значеннями питомої ємності (апроксимація до $s \rightarrow \infty$), що чіткі логічні передумови. Тривалість формування ПЕШ значно менша за характеристичні часи перебігу дифузійно-контрольованих редокс-процесів, тому можна вважати значення $C(s \rightarrow \infty)$ рівними величинам $C_{\text{ПЕШ}}$.

Експериментальні дослідження частотно-температурних залежностей провідності було здійснено тільки для матеріалів T0, T1 та T2 ("вихідні" нікелевий ферит та композити $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ з різним вмістом графенової компоненти при синтезі), причому однозначне встановлення значень енергії активації провідності при сталому струмі (апроксимація до $f \rightarrow 0$) було можливим тільки для випадку матеріалів T0 та T2 (0,17 та 0,12 eV, відповідно).

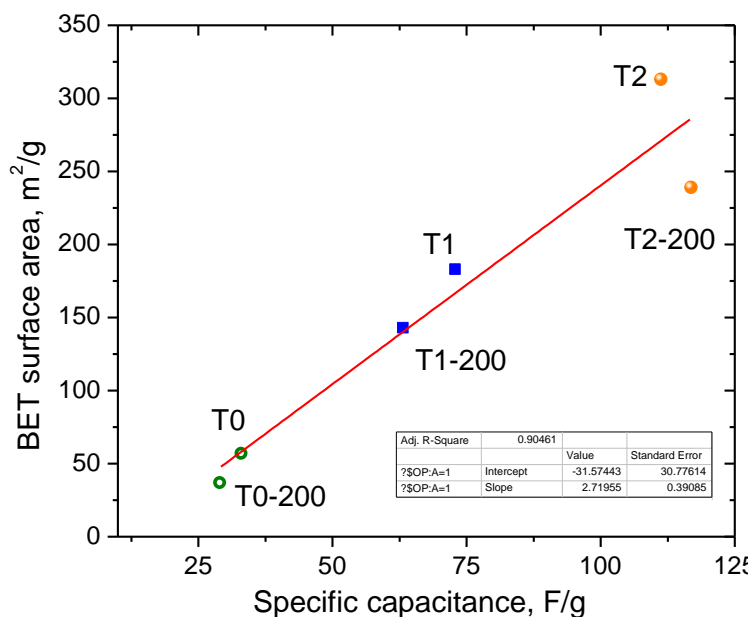


Рисунок 4.58– Поле кореляції між значеннями питомої площі поверхні та питомою ємністю (апроксимація до $s \rightarrow \infty$) для матеріалів NiFe_2O_4 та $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманих методом золь-гель автогоріння (системи T0, T1 та T2 до і після відпалу при температурі 200°C)

Виходячи з аналізу спектрів провідності матеріалу T1, отриманих в температурному діапазоні $25\text{-}200^\circ\text{C}$, здійсненого в пункті 4.11, можна стверджувати, що величина енергії активації електропровідності для матеріалу T1 має проміжне значення між характеристиками T0 та T2. Було припущено, що це значення рівне $0,145\text{ eV}$ і саме ця величина використовувалася для оцінки ступеня взаємозв'язку між величиною питомої площі поверхні та значеннями енергії активації провідності (рис. 4.60). Виявлено, що спостерігається сильний негативний кореляційний зв'язок (коефіцієнт Пірсона $r = -0.999$) між величинами S_{BET} та E_a .

Щодо зв'язку між електричними характеристиками матеріалів та величиною їх питомої ємності, то здійснювався пошук кореляційного зв'язку як між значеннями E_a та $C(s \rightarrow \infty)$ – апроксимація на максимальний вклад електростатичного механізму, так і кореляція між E_a та $C(s=5\text{ мВ/с})$ - врахування вкладів як ПЕШ-ємності, так і псевдоємності.

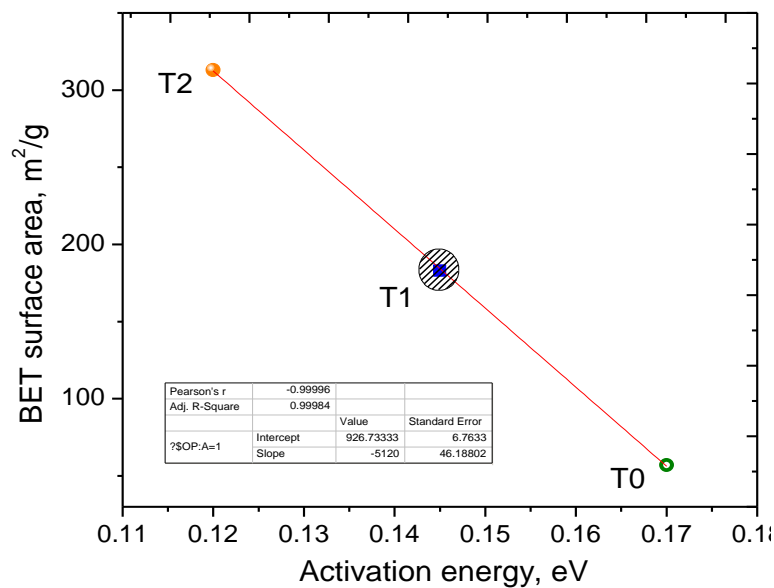


Рисунок 4.60 – Поле кореляції між значеннями питомої площі поверхні та значеннями енергії активації провідності для матеріалів NiFe_2O_4 та $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманих методом золь-гель автогоріння (вихідні матеріали систем T0, T1 та T2)

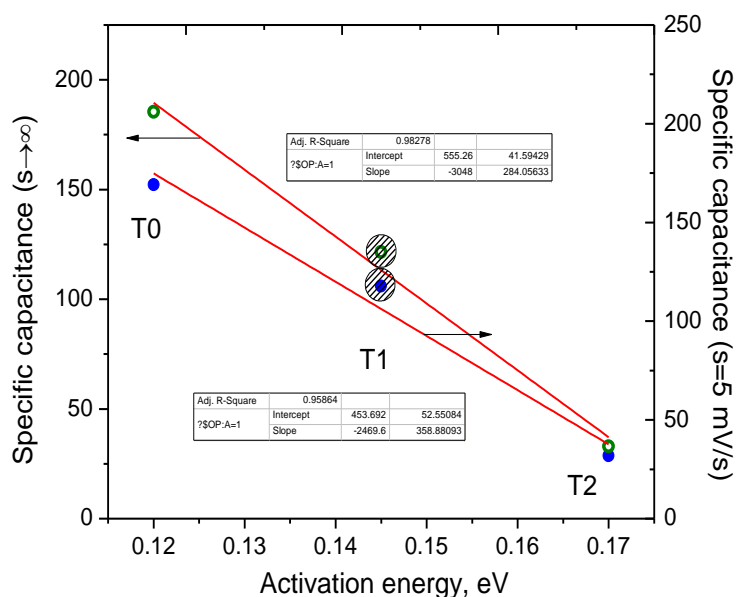


Рисунок 4.59 – Поле кореляції між значеннями енергії активації провідності та величинами питомої ємності при $s \rightarrow \infty$ та $s=5$ мВ/с для матеріалів NiFe_2O_4 та $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманих методом золь-гель автогоріння (вихідні матеріали систем T0, T1 та T2)

Виявлено, що в обох випадках спостерігається сильний негативний кореляційний зв'язок (рис. 4.61) - значення коефіцієнтів кореляції Пірсона рівні -0,996 та -0,990 для пар $(C(s \rightarrow \infty); E_a)$ та $(C(s=5 \text{ мВ/с}); E_a)$, відповідно.

Виявлено, що зменшення енергії активації електричної провідності основи електродного матеріалу викликає зростання інтегральної ємності, розрахованої для мінімального застосованого значення швидкості сканування потенціалу ($s=5 \text{ мВ/с}$), швидкість якого приблизно на 30% вища, в порівнянні з швидкістю зростання ПЕШ складової ємності матеріалу.

ВИСНОВКИ

1. Здійснено порівняльний аналіз структури відновленого оксиду графену (rGO), отриманого хімічним (відновний агент гідразину гідрат, 120°C, 12 год) та термічно-мікрохвильовим (сумарно 100 с, потужність 950 Вт) методами з оксиду графену (GO), синтезованого за протоколами Хамерса (rGO-H) та Тоура (rGO-T). Зразки rGO формуються частинками товщиною 1,3-1,4 нм, що містять 4-5 графенових площин, латеральні розміри частинок rGO лежать в межах 6,2-7,5 нм.

2. Матеріали rGO, отримані хімічним методом (Chem), характеризуються порівняно меншими значеннями питомої площі поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$) – 172 та 196 м²/г для rGO-H(Chem) та rGO-T(Chem), відповідно, тоді як мікрохвильове відновлення (MW) забезпечує відносно вищі значення $S_{\text{ВЕТ}}$ – 214 та 243 м²/г для матеріалів, rGO-H(MW) та rGO-T(MW). Незалежно від протоколу синтезу GO та способу відновлення отримані зразки rGO володіють мезопористою будовою з найбільш ймовірними розмірами пор приблизно 7 нм ("малі", формуються пакетами графенових площин) та близько 20 нм ("великі", пори між окремими агрегатами пакетів). Відносний вміст «малих» мезопор найменший для rGO-H(Chem), причому для матеріалів отриманих хімічним методом їх вклад в загальний об'єм пор є меншим чи близьким до вкладу «великих» пор. Для rGO, отриманих термічно-мікрохвильовим відновленням домінуючими є «малі» мезопори.

3. Для зразків rGO, отриманих хімічним методом, спостерігається присутність протонного механізму електропровідності при значеннях енергії активації в 0,13-0,20 еВ. Для зразків відновлених термічно-мікрохвильовим способом спостерігається слабка частотна дисперсія температурних залежностей електропровідності, причому для матеріалу rGO-H(MW) провідність при $T \leq 125^\circ\text{C}$ зростає в області високих частот (характерно для розвпорядкованих напівпровідників), тоді як для температурного діапазону 150-200°C спостерігаються прояви скін-ефекту. Провідність матеріалу rGO-T(MW) спадає з

ростом температури. Спостережувані відмінності в електрофізичних властивостях пояснюються структурно-морфологічними особливостями зразків за умови відносно вищого ступеня відновлення матеріалів, отриманих термічно-мікрохвильовим способом.

4. При використанні зразків rGO в якості основи електродної композиції в лужному електроліті (6М водний розчин KOH) в усіх випадках спостерігається експоненційний спад питомої ємності з ростом швидкості сканування потенціалу з досягненням в наближенні $s \rightarrow \infty$ рівноважних значень питомої ємності 18,6 і 23,2 Ф/г для rGO-H (Chem) і rGO-H(MW) та 20,2 та 25,9 Ф/г для rGO-T (Chem) та rGO-T(MW) при відносному вкладі ПЕШ ємності в загальну ємність – 27,6 і 31,9 % та 27,9 і 34,0 %, відповідно. Спостерігається сильний позитивний кореляційний зв'язок між рівноважними значеннями питомої ємності та величиною питомої площі поверхні зразків rGO, незалежно від протоколу отримання.

5. Композити ферит нікелю / відновлений оксид графену ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$) синтезовані методом сумісного гідротермального синтезу за умови отримання двох систем з різними масовими співвідношеннями вмістів оксидної та графенової компонент (N1-3: 1 та N2- 3: 2, відповідно). Застосування колоїдного розчину GO, отриманого модифікованим методом Тоура, як компоненти в гідротермальному синтезі композиту призводить до утворення фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (до 20 мол. %), росту нестехіометрії NiFe_2O_4 та зменшення середнього розміру частинок фериту. Відпал в інертному середовищі (200-600°C) веде до зміни $S_{\text{ВЕТ}}$ (наслідок росту середнього розміру мезопор) з набуттям максимальних значень 111 та 162 m^2/g для матеріалів N1-200 та N2-200, (наслідок максимальному вмісту дрібних мезопор з розміром 4 нм). Спостерігається позитивна кореляція між $S_{\text{ВЕТ}}$ композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ та значеннями енергії активації перколяційної електропровідності (E_a).

6. Електроди на основі матеріалів серій N1 та N2 в 6М водному KOH електроліті демонструють рівноважні значення питомої ємності 36-38 Ф/г,

причому максимальні значення ємності досягаються для матеріалів з максимальними значеннями $S_{\text{ВЕТ}}$. Відносний вклад псевдоємнісної компоненти для матеріалів серій N1 та N2 складає 86 -94 та 94-99 %, відповідно, причому для матеріалів з відносно вищим вмістом графенової компоненти спостерігається лінійна кореляція між значеннями $C(s \rightarrow \infty)$ та $S_{\text{ВЕТ}}$. Водночас спостерігається сильний кореляційний зв'язок між величинами $C(s \rightarrow \infty)$ та $S_{\text{ВЕТ}}$ і E_a (множинний коефіцієнт кореляції 0.989).

7. Застосування при гідротермальному синтезі $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ крім колоїдного rGO розчину гідразин гідрату (система L1) чи поверхнево-активної речовини (броміду цетил-триметиламонію, СТАВ) та розчину гідразин гідрату (система L2) дозволило отримати слабкокristалічні матеріали з наявністю як мікро- так і мезопор, відпал яких при 300°C призводить до формування монофазного NiFe_2O_4 з розміром частинок близько 8,0-8,5 нм, причому матеріал L1-300 перебуває в проміжному стані між магнітовпорядкованим та суперпарамагнітним. Відпал при 300°C веде до незначного зменшення $S_{\text{ВЕТ}}$ зразка L1-300 ($133 \text{ м}^2/\text{г}$) порівняно з матеріалом L1 ($145 \text{ м}^2/\text{г}$), водночас значення $S_{\text{ВЕТ}}$ для зразків L2 і L2-300 складають 113 до $221 \text{ м}^2/\text{г}$, що, ймовірно, зумовлюється деструкцією залишків ПАР. Встановлено, що частотно-залежний поляронний транспорт є основним механізмом електропровідності для синтезованого за допомогою СТАВ «чистого» NiFe_2O_4 ($E_a = 0,26-0,37 \text{ еВ}$). Присутність компоненти rGO, визначає появу в композиті $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ ще двох механізмів переносу заряду – протонний транспорт та міграція електронів між частинками rGO при зниженні значень енергії активації до 0,10 і 0,04 еВ для матеріалів L1-300 і L2-300, відповідно.

8. При застосуванні композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (L1 і L1-300 та L2 і L2-300) в якості основи електродів (електроліт – 6 М водний розчин KOH) отримано рівноважні значення питомої ємності 65 і 62 Ф/г та 77 і 109 Ф/г при абсолютному домінуванні псевдоємнісної складової питомої ємності. Для матеріалів L1 та L2 спостерігається ріст $C(s \rightarrow \infty)$ при збільшенні $S_{\text{ВЕТ}}$ та зменшенням енергії активації електропровідності.

9. Методом золь-гель автогоріння (в якості комплексоутворювача–гліцин) синтезовано композити NiFe_2O_4 / rGO з різними масовими співвідношеннями вмістів оксидної та графенової компонент (Т1- 2: 1 та Т2- 1:2, відповідно). Наявність колоїдного GO в реакційній суміші викликає зменшення середнього розміру частинок оксидної фази з 16 (система Т0, "чистий" ферит нікелю без графенової компоненти) до 10-11 нм з переходом їх у суперпарамагнітний стан та зі зниження ступеня інверсії змішаної шпінелі. Значення $S_{\text{ВЕТ}}$ для Т1 і Т2 становлять 180 і 315 $\text{м}^2/\text{г}$ відповідно, зменшуючись до 78 і 169 $\text{м}^2/\text{г}$ після відпалу в діапазоні температур 200-800°C. Для зразків Т2 спостерігаються як мікропори, так і малі мезопори (розміром 2,0-4,5 нм), тоді як зразки Т0 і Т1 є переважно мезопористими. Для «чистої» шпінелі без компоненти rGO спостерігається поляронний механізм електропровідності, то для композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ переважає стрибковий транспорт електронів.

10. При застосуванні композитів Т1 і Т1-200 та Т2 і Т2-300 в якості основи електродів суперконденсаторів (електроліт – 6 М водний розчин KOH) отримано рівноважні значення питомої ємності 73 і 63 Ф/г та 111 і 117 Ф/г при відносному вмісті електростатичної компоненти ємності 44,7 і 44,3 та 52,7 та 24,0 %. Спостерігається сильна позитивна кореляція між $S_{\text{ВЕТ}}$ матеріалів Т0, Т1 та Т2 до і після відпалу та рівноважними значеннями $C(s \rightarrow \infty)$ при одночасній сильній негативній кореляції між величинами $S_{\text{ВЕТ}}$ та енергії активації електропровідності E_a .

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Grey, C. P., & Hall, D. S. (2020). Prospects for lithium-ion batteries and beyond—a 2030 vision. *Nature communications*, 11(1), 6279.
2. Xiao, S., Li, X., Li, T., Xiang, Y., & Chen, J. S. (2021). Practical strategies for enhanced performance of anode materials in Na⁺/K⁺-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(12), 7317-7335.
3. Pacchioni, G. (2019). Superelectrodes for supercapacitors. *Nature Reviews Materials*, 4(10), 625-625.
4. Vandeginste, V. (2022). A review of fabrication technologies for carbon electrode-based micro-supercapacitors. *Applied Sciences*, 12(2), 862.
5. Zhang, M., He, L., Shi, T., & Zha, R. (2018). Nanocasting and direct synthesis strategies for mesoporous carbons as supercapacitor electrodes. *Chemistry of Materials*, 30(21), 7391-7412.
6. Burke, A. (2007). R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 53(3), 1083-1091.
7. Yassine, M., & Fabris, D. (2017). Performance of commercially available supercapacitors. *Energies*, 10(9), 1340.
8. Zhong, M., Zhang, M., & Li, X. (2022). Carbon nanomaterials and their composites for supercapacitors. *Carbon Energy*, 4(5), 950-985.
9. Luo, X. Y., Chen, Y., & Mo, Y. (2021). A review of charge storage in porous carbon-based supercapacitors. *New Carbon Materials*, 36(1), 49-68.
10. Ferrero, G. A., Fuertes, A. B., & Sevilla, M. (2015). From Soybean residue to advanced supercapacitors. *Scientific reports*, 5(1), 1-13.
11. Gong, Y., Li, D., Fu, Q., Zhang, Y., & Pan, C. (2020). Nitrogen self-doped porous carbon for high-performance supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, 3(2), 1585-1592.
12. Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484-7539.

13. Tripathi, S. L., Alvi, P. A., & Subramaniam, U. (Eds.). (2021). *Electrical and Electronic Devices, Circuits, and Materials: Technological Challenges and Solutions*. John Wiley & Sons.
14. Chen, S., Gao, P., Zhang, D., Lin, L., Huang, L., Li, Z., ... & Gao, J. (2021). Flexible asymmetric supercapacitors based on NiCo₂O₄ in a neutral electrolyte achieving 2.4 V voltage window. *Journal of Alloys and Compounds*, 860, 158346.
15. Choi, C., Ashby, D. S., Butts, D. M., DeBlock, R. H., Wei, Q., Lau, J., & Dunn, B. (2020). Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials. *Nature Reviews Materials*, 5(1), 5-19.
16. Chen, R., Yu, M., Sahu, R. P., Puri, I. K., & Zhitomirsky, I. (2020). The development of pseudocapacitor electrodes and devices with high active mass loading. *Advanced Energy Materials*, 10(20), 1903848.
17. Li, W., Liu, H., & Chen, Y. (2017). Promotion of transition metal oxides on the NH₃-SCR performance of ZrO₂-CeO₂ catalyst. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 11, 1-9.
18. Liu, P., Yan, J., Guang, Z., Huang, Y., Li, X., & Huang, W. (2019). Recent advancements of polyaniline-based nanocomposites for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 424, 108-130.
19. Hu, C. C., Chang, K. H., Lin, M. C., & Wu, Y. T. (2006). Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors. *Nano letters*, 6(12), 2690-2695.
20. *Pseudocapacitor : Working, Types, Differences and Its Applications*. (б. д.). ElProCus - Electronic Projects for Engineering Students. <https://www.elprocus.com/pseudocapacitor>
21. Belyakov, A. I. & Brintsev, A. M. (2003). The 13th International Seminar on DLC and Hybrid Energy Storage Devices: Transient processes in high power discharge of electrochemical capacitors, Deerfield Beach, Florida (USA).
22. Belyakov, A. I. (2002). Asymmetric type electrochemical capacitors. *Capacitor and Hybrid Power Sources*, 7, 12.

23. Liu, H., Liu, X., Wang, S., Liu, H. K., & Li, L. (2020). Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review. *Energy Storage Materials*, 28, 122-145.
24. Gummow, R. J., Liles, D. C., & Thackeray, M. M. (1993). Spinel versus layered structures for lithium cobalt oxide synthesised at 400 C. *Materials Research Bulletin*, 28(3), 235-246.
25. Park, B. O., Lokhande, C. D., Park, H. S., Jung, K. D., & Joo, O. S. (2004). Performance of supercapacitor with electrodeposited ruthenium oxide film electrodes—effect of film thickness. *Journal of power sources*, 134(1), 148-152.
26. Santos-Carballal, D., Roldan, A., Grau-Crespo, R., & de Leeuw, N. H. (2015). First-principles study of the inversion thermodynamics and electronic structure of Fe M₂X₄ (thio) spinels (M= Cr, Mn, Co, Ni; X= O, S). *Physical Review B*, 91(19), 195106.
27. Mazen, S. A., Abu-Elsaad, N. I., & Khadour, A. E. (2019). A comparative study of the structural and magnetic properties for Zn²⁺ and Ge⁴⁺ ions substituted nickel ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 491, 165562.
28. Zhang, Y., Zhang, W., Yu, C., Liu, Z., Yu, X., & Meng, F. (2021). Synthesis, structure and supercapacitive behavior of spinel NiFe₂O₄ and NiO@ NiFe₂O₄ nanoparticles. *Ceramics International*, 47(7), 10063-10071.
29. Ortiz-Quñonez, J. L., Pal, U., & Villanueva, M. S. (2018). Structural, magnetic, and catalytic evaluation of spinel Co, Ni, and Co–Ni ferrite nanoparticles fabricated by low-temperature solution combustion process. *ACS omega*, 3(11), 14986-15001.
30. Naïden, E. P., Zhuravlev, V. A., Itin, V. I., Terekhova, O. G., Magaeva, A. A., & Ivanov, Y. F. (2008). Magnetic properties and structural parameters of nanosized oxide ferrimagnet powders produced by mechanochemical synthesis from saltsolutions. *Physics of the Solid State*, 50, 894-900
31. Maaz, K., Karim, S., Mumtaz, A., Hasanain, S. K., Liu, J., & Duan, J. L. (2009). Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared

- by co-precipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(12), 1838-1842.
32. Rlinger, M. I., & Samokhvalov, A. A. (1977). Electron conduction in magnetite and ferrites. *physica status solidi (b)*, 79(1), 9-48.
33. Koumoto, K., & Yanagida, H. (1981). Electrical Conduction in Pure and Li-Substituted Co_3O_4 . *Journal of the American Ceramic Society*, 64(11), 156.
34. Parvez, K., Rincón, R. A., Weber, N. E., Cha, K. C., & Venkataraman, S. S. (2016). One-step electrochemical synthesis of nitrogen and sulfur co-doped, high-quality graphene oxide. *Chemical Communications*, 52(33), 5714-5717.
35. Anwar, A., Chang, T. P., & Chen, C. T. (2021). Graphene oxide synthesis using a top-down approach and discrete characterization techniques: A holistic review. *Carbon Letters*, 32(1), 1-38.
36. Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482.
37. Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., & Dékány, I. (2006). Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemistry of materials*, 18(11), 2740-2749.
38. Buchsteiner, A., Lerf, A., & Pieper, J. (2006). Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(45), 22328-22338.
39. Carvalho, A., Costa, M. C., Marangoni, V. S., Ng, P. R., Nguyen, T. L. H., & Castro Neto, A. H. (2021). The degree of oxidation of graphene oxide. *Nanomaterials*, 11(3), 560.
40. Cote, L. J., Kim, J., Tung, V. C., Luo, J., Kim, F., & Huang, J. (2010). Graphene oxide as surfactant sheets. *Pure and Applied Chemistry*, 83(1), 95-110.
41. Shen, Y., Yang, S., Zhou, P., Sun, Q., Wang, P., Wan, L., ... & Zhang, D. W. (2013). Evolution of the band-gap and optical properties of graphene oxide with controllable reduction level. *Carbon*, 62, 157-164.

42. Kim, H. W., Yoon, H. W., Yoon, S. M., Yoo, B. M., Ahn, B. K., Cho, Y. H., ... & Park, H. B. (2013). Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes. *Science*, *342*(6154), 91-95.
43. Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L., & Ajayan, P. M. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature chemistry*, *1*(5), 403-408.
44. Шапранов, В. , В.& Ярошенко, В.,В.(1990). Анодное окисление углей и графита. Химия и физика угля: сб. науч. тр. Киев: Наук.думка.
45. Brodie, B. C. (1859). XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (149), 249-259.
46. Forsman, W. C., Vogel, F. L., Carl, D. E., & Hoffman, J. (1978). Chemistry of graphite intercalation by nitric acid. *Carbon*, *16*(4), 269-271.
47. Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, *4*(8), 4806-4814.
48. Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American chemical society*, *80*(6), 1339-1339.
49. Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., ... & Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon*, *45*(7), 1558-1565.
50. Mao, S., Pu, H., & Chen, J. (2012). Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. *Rsc Advances*, *2*(7), 2643-2662.
51. Lomeda, J. R., Doyle, C. D., Kosynkin, D. V., Hwang, W. F., & Tour, J. M. (2008). Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets. *Journal of the American Chemical Society*, *130*(48), 16201-16206.
52. Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'Homme, R. K., Aksay, I. A., & Car, R. (2008). Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano letters*, *8*(1), 36-41.
53. Rahmanifar, M. S., Hemmati, M., Noori, A., El-Kady, M. F., Mousavi, M. F., & Kaner, R. B. (2019). Asymmetric supercapacitors: An alternative to activated

- carbon negative electrodes based on earth abundant elements. *Materials Today Energy*, 12, 26-36.
54. Zhang, C., Bhoyate, S., Zhao, C., Kahol, P. K., Kostoglou, N., Mitterer, C., ... & Gupta, R. K. (2019). Electrodeposited nanostructured CoFe_2O_4 for overall water splitting and supercapacitor applications. *Catalysts*, 9(2), 176.
55. Liu, Q., Wang, Z., Liu, J., Lu, Z., Xuan, D., Luo, F., ... & Zheng, Z. (2021). One-Dimensional Spinel Transition Bimetallic Oxide Composite Carbon Nanofibers ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ CNFs) for Asymmetric Supercapacitors. *ChemElectroChem*, 8(21), 4116-4123.
56. Nayak, P., Nayak, S. K., & Satpathy, B. (2022). Structural, electro-chemical and conduction mechanism in spinel $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{NFO}$ supercapacitor electrode material. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 143, 106543.
57. Cai, Y. Z., Cao, W. Q., He, P., Zhang, Y. L., & Cao, M. S. (2019). NiFe_2O_4 nanoparticles on reduced graphene oxide for supercapacitor electrodes with improved capacitance. *Materials Research Express*, 6(10), 105535.
58. Hareesh, K., Shateesh, B., Joshi, R. P., Dahiwal, S. S., Bhoraskar, V. N., Haram, S. K., & Dhole, S. D. (2016). PEDOT: PSS wrapped $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ tertiary nanocomposite for the super-capacitor applications. *Electrochimica Acta*, 201, 106-116.
59. Sankar, K. V., Selvan, R. K., & Meyrick, D. (2015). Electrochemical performances of CoFe_2O_4 nanoparticles and a rGO based asymmetric supercapacitor. *Rsc Advances*, 5(121), 99959-99967.
60. Alazmi, A. (2022). Nanostructured CoFe_2O_4 and their nanohybrid with rGO as an efficient electrode for next-generation supercapacitor. *Ceramics International*, 48(12), 17499-17509.
61. Wang, H., Song, Y., Ye, X., Wang, H., Liu, W., & Yan, L. (2018). Asymmetric supercapacitors assembled by dual spinel ferrites@ graphene nanocomposites as electrodes. *ACS Applied Energy Materials*, 1(7), 3206-3215.

62. Cai, Y. Z., Cao, W. Q., Zhang, Y. L., He, P., Shu, J. C., & Cao, M. S. (2019). Tailoring rGO-NiFe₂O₄ hybrids to tune transport of electrons and ions for supercapacitor electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 811, 152011.
63. Hodlevska, M. A., Zapukhlyak, R. I., Boychuk, V. M., Kotsyubynsky, V. O., Kachmar, A. I., & Fedorchenko, S. V. (2021). Cobalt-iron spinel/reduced graphene oxide composite material for supercapacitor applications. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 717(1), 60-71.
64. Xu, Y., Lin, Z., Zhong, X., Huang, X., Weiss, N. O., Huang, Y., & Duan, X. (2014). Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage. *Nature communications*, 5(1), 4554.
65. Iakunkov, A., Skrypnichuk, V., Nordenström, A., Shilayeva, E. A., Korobov, M., Prodana, M., ... & Talyzin, A. V. (2019). Activated graphene as a material for supercapacitor electrodes: Effects of surface area, pore size distribution and hydrophilicity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(32), 17901-17912.
66. Johra, F. T., & Jung, W. G. (2015). Hydrothermally reduced graphene oxide as a supercapacitor. *Applied Surface Science*, 357, 1911-1914.
67. Chen, Y., Zhang, X., Zhang, D., Yu, P., & Ma, Y. (2011). High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 49(2), 573-580.
68. Satheesh, K., & Jayavel, R. (2013). Synthesis and electrochemical properties of reduced graphene oxide via chemical reduction using thiourea as a reducing agent. *Materials Letters*, 113, 5-8.
69. Ladd M. F. C., Palmer R. A., Palmer R. A. Structure determination by X-ray crystallography. New York. 1977. 71p
70. Feigin, L. A., & Svergun, D. I. (1987). Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering (Vol. 1, pp. 14-15). New York: Plenum press
71. R.L. Mössbauer. // Zs. Phys., 1958. V. 151. P. 124
72. Chen, Y. L., & Yang, D. P. (2007). *Mössbauer effect in lattice dynamics: experimental techniques and applications*. John Wiley & Sons.

- 73.Hill, T. L. (1955). Corresponding States in Multilayer Step Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry*, 59(10), 1065-1067.
- 74.Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2006). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density* (Vol. 16). Springer Science & Business Media.
- 75.Galarneau, A., Villemot, F., Rodriguez, J., Fajula, F., & Coasne, B. (2014). Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials. *Langmuir*, 30(44), 13266-13274.
- 76.Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- 77.Hill, T. L. (1955). Corresponding States in Multilayer Step Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry*, 59(10), 1065-1067.
- 78.Simon, P., & Gogotsi, Y. (2020). Perspectives for electrochemical capacitors and related devices. *Nature materials*, 19(11), 1151-1163.
- 79.Mehta, J. S., Faucett, A. C., Sharma, A., & Mativetsky, J. M. (2017). How reliable are Raman spectroscopy measurements of graphene oxide?. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(30), 16584-16591.
- 80.Smith, D. K., & Leider, H. R. (1968). Low-temperature thermal expansion of LiH, MgO and CaO. *Journal of Applied Crystallography*, 1(4), 246-249.
- 81.Kotsyubynsky, V., Rachiy, B., Budzulyak, I., Boychuk, V., Budzulyak, S., & Hodlevska, M. (2021). SAXS and Raman Study of the Structural Evolution in Hemp Bast Fiber Derived Porous Carbon. *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, NEE06-1-NEE06-5.
- 82.Bahrami, A., Kazeminezhad, I., & Abdi, Y. (2019). Pt-Ni/rGO counter electrode: electrocatalytic activity for dye-sensitized solar cell. *Superlattices and Microstructures*, 125, 125-137.

83. Compton, O. C., & Nguyen, S. T. (2010). Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *small*, 6(6), 711-723.
84. Coroş, M., Pogăcean, F., Măgeruşan, L., Roşu, M. C., Porav, A. S., Socaci, C., ... & Pruneanu, S. (2018). Graphene-porphyrin composite synthesis through graphite exfoliation: the electrochemical sensing of catechol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 256, 665-673.
85. Li, H., Sun, L., Zhang, Y., Tan, T., Wang, G., & Bakenov, Z. (2017). Enhanced cycle performance of Li/S battery with the reduced graphene oxide/activated carbon functional interlayer. *Journal of energy chemistry*, 26(6), 1276-1281.
86. Zheng, T. A. O., & Dahn, J. R. (1999). Applications of carbon in lithium-ion batteries. *Carbon materials for advanced technologies*, 341-388.
87. Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., ... & Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145-154.
88. Rafi, M., Samiey, B., & Cheng, C. H. (2018). Study of adsorption mechanism of congo red on graphene oxide/PAMAM nanocomposite. *Materials*, 11(4), 496.
89. Zou, L., Huang, B., Huang, Y., Huang, Q., & Wang, C. A. (2003). An investigation of heterogeneity of the degree of graphitization in carbon-carbon composites. *Materials Chemistry and Physics*, 82(3), 654-662..
90. Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cancado, L. G., Jorio, A., & Saito, R. (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical chemistry chemical physics*, 9(11), 1276-1290.
91. Bokobza, L., Bruneel, J. L., & Couzi, M. (2015). Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites. *C*, 1(1), 77-94.
92. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics reports*, 473(5-6), 51-87.

93. Ferrari, A. C., & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8(4), 235-246.
94. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
95. Wang, R., Wang, L., & Wu, J. (2014). *Adsorption refrigeration technology: theory and application*. John Wiley & Sons.
96. Wu, Z. S., Ren, W., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Liu, B., ... & Cheng, H. M. (2009). Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS nano*, 3(2), 411-417.
97. Визначення питомої площі поверхні твердих часток за допомогою адсорбції газу. Метод Брунауера, Еммета і Теллера (метод ВЕТ): ДСТУ 9277:2015 [Чинний з 01.07.2016]. Київ: Держстандарт України, 2015.
98. Bardestani, R., Patience, G. S., & Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791.
99. Kupgan, G., Liyana-Arachchi, T. P., & Colina, C. M. (2017). NLDFT pore size distribution in amorphous microporous materials. *Langmuir*, 33(42), 11138-11145.
100. Maouche, C., Zhou, Y., Li, B., Cheng, C., Wu, Y., Li, J., ... & Yang, J. (2019). Thermal treated three-dimensional N-doped graphene as efficient metal free-catalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 853, 113536..
101. Gaidukevič, J., Pauliukaitė, R., Niaura, G., Matulaitienė, I., Opuchovič, O., Radzevič, A., ... & Barkauskas, J. (2018). Synthesis of reduced graphene oxide with adjustable microstructure using regioselective reduction in the melt of boric acid: Relationship between structural properties and electrochemical performance. *Nanomaterials*, 8(11), 889.

102. Pei, S., & Cheng, H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210-3228.
103. Karim, M. R., Hatakeyama, K., Matsui, T., Takehira, H., Taniguchi, T., Koinuma, M., ... & Hayami, S. (2013). Graphene oxide nanosheet with high proton conductivity. *Journal of the American Chemical Society*, 135(22), 8097-8100.
104. Scott, K. (2012). Freestanding sulfonated graphene oxide paper: a new polymer electrolyte for polymer electrolyte fuel cells. *Chemical Communications*, 48(45), 5584-5586.
105. Hatakeyama, K., Karim, M. R., Ogata, C., Tateishi, H., Funatsu, A., Taniguchi, T., ... & Matsumoto, Y. (2014). Proton conductivities of graphene oxide nanosheets: single, multilayer, and modified nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(27), 6997-7000.
106. Ghosh, A., & Pan, A. (2000). Scaling of the conductivity spectra in ionic glasses: dependence on the structure. *Physical review letters*, 84(10), 2188.
107. Miyake, T., & Rolandi, M. (2015). Grotthuss mechanisms: from proton transport in proton wires to bioprotonic devices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(2), 023001.
108. Mitchell, P. D. (1968). *Chemiosmotic coupling and energy transduction*. Glynn Research.
109. Bocharov, G. S., & Eletsii, A. V. (2020). Percolation phenomena in nanocarbon composites. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(2), 104-111.
110. Eda, G., Mattevi, C., Yamaguchi, H., Kim, H., & Chhowalla, M. (2009). Insulator to semimetal transition in graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C* .113(35) ,15768–15771.
111. Venyogopal, G., Krishnamoorthy, K., Mohan, R., Kim, S.-J. (2012) An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*.132, 29–33.

112. Ngai, K. L., Jonscher, A. K., & White, C. T. (1979). On the origin of the universal dielectric response in condensed matter. *Nature*, 277(5693), 185-189.
113. Boukhoubza, I., Khenfouch, M., Achehboune, M., Mothudi, B. M., Zorkani, I., & Jorio, A. (2019, August). X-ray diffraction investigations of nanostructured ZnO coated with reduced graphene oxide. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1292, No. 1, p. 012011). IOP Publishing.
114. Gao, X., Jang, J., & Nagase, S. (2010). Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), 832-842.
115. Gómez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., & Kern, K. (2007). Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano letters*, 7(11), 3499-3503.
116. Chen, D., Feng, H., & Li, J. (2012). Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 112(11), 6027-6053.
117. Zhu, J., Xiao, X., Zheng, K., Li, F., Ma, G., Yao, H. C., ... & Chen, Y. (2019). KOH-treated reduced graphene oxide: 100% selectivity for H₂O₂ electroproduction. *Carbon*, 153, 6-11.
118. Ardizzone, S., Fregonara, G., & Trasatti, S. (1990). "Inner" and "outer" active surface of RuO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, 35(1), 263-267.
119. Bembenek, M., Kotsyubynsky, V., Boychuk, V., Rachiy, B., Budzulyak, I., Kowalski, Ł., & Ropyak, L. (2022). Effect of Synthesis Conditions on Capacitive Properties of Porous Carbon Derived from Hemp Bast Fiber. *Energies*, 15(22), 8761.
120. Lee, Y. H., Chang, K. H., & Hu, C. C. (2013). Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes. *Journal of Power Sources*, 227, 300-308.

121. Fu, M., Qiu, Z., Chen, W., Lin, Y., Xin, H., Yang, B., ... & Xu, J. (2017). NiFe₂O₄ porous nanorods/graphene composites as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 248, 292-298.
122. Kotsyubynsky, V., Boychuk, V., Hodlevska, M., Rachiy, B., Turovska, L., & Khopta, A. (2022). Effect of Surfactants on the Synthesis of NiFe₂O₄/rGO Composites by Co-Precipitation Method. *2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, NSS12-1-NSS12-5.
123. Lian, P., Zhu, X., Xiang, H., Li, Z., Yang, W., & Wang, H. (2010). Enhanced cycling performance of Fe₃O₄-graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 56(2), 834-840
124. Gao, X., Wang, W., Bi, J., Chen, Y., Hao, X., Sun, X., & Zhang, J. (2019). Morphology-controllable preparation of NiFe₂O₄ as high performance electrode material for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 296, 181-189.
125. Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T., & Bélanger, D. (2006). Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Applied Physics A*, 82(4), 599-606.
126. Schraner, H., Barzegar, F., & Abbas, Q. (2020). Hybrid electrochemical capacitors in aqueous electrolytes: challenges and prospects. *Current Opinion in Electrochemistry*, 21, 167-174.
127. Boychuk, V. M., Kotsyubynsky, V. O., Bandura, K. V., Rachii, B. I., Yaremiy, I. P., & Fedorchenko, S. V. (2019). Structural and electrical properties of nickel-iron spinel/reduced graphene oxide nanocomposites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 673(1), 137-148.
128. Boychuk, V., Kotsyubynsky, V., Rachiy, B., Bandura, K., Hrubiak, A., & Fedorchenko, S. (2019). β-Ni (OH)₂/reduced graphene oxide composite as electrode for supercapacitors. *Materials Today: Proceedings*, 6, 106-115.
129. Gunjekar, J. , L., More, A. , M., Gurav, K. , V., & Lokhande ,C. , D. (2008). Chemical synthesis of spinel nickel ferrite (NiFe₂O₄) nano-sheets. *Applied Surface Science*, 254(18), 5844

130. Chen, D.H. and He, X.R.(2001) Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol–gel method. *Materials Research Bulletin*, 36(7–8), 1369–1377.
131. George, M., John, A. M., Nair, S. S., Joy, P. A., & Anantharaman, M. R. (2006). Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol–gel synthesized NiFe_2O_4 powders. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 302(1), 190-195.
132. Tang, Z., Tang, C. H., & Gong, H. (2012). A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected Ni (OH)₂/Carbon nanotube electrodes. *Advanced Functional Materials*, 22(6), 1272-1278.
133. Wang, H. W., Hu, Z. A., Chang, Y. Q., Chen, Y. L., Wu, H. Y., Zhang, Z. Y., & Yang, Y. Y. (2011). Design and synthesis of NiCo_2O_4 –reduced graphene oxide composites for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 21(28), 10504-10511.
134. Kotsyubynsky, V. O., Boychuk, V. M., Budzuliak, I. M., Rachiy, B. I., Zapukhlyak, R. I., Hodlevska, M. A., ... & Malakhov, A. A. (2021). Structural, morphological and electrical properties of graphene oxides obtained by Hummers, Tour and modified methods: a comparative study. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22(1), 31-38.
135. Niu, Y., Fang, Q., Zhang, X., Zhang, P., & Li, Y. (2016). Reduction and structural evolution of graphene oxide sheets under hydrothermal treatment. *Physics Letters A*, 380(38), 3128-3132.
136. Alam, S. N., Sharma, N., & Kumar, L. (2017). Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, 6(1), 1-18.
137. Majid, F., Rauf, J., Ata, S., Bibi, I., Malik, A., Ibrahim, S. M., ... & Iqbal, M. (2021). Synthesis and characterization of NiFe_2O_4 ferrite: Sol–gel and hydrothermal synthesis routes effect on magnetic, structural and dielectric characteristics. *Materials Chemistry and Physics*, 258, 123888.
138. Salazar-Tamayo, H., García, K. E., & Barrero, C. A. (2019). New method to calculate Mössbauer recoilless f-factors in NiFe_2O_4 . Magnetic, morphological

- and structural properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 471, 242-249.
139. Tatarchuk, T., Shyichuk, A., Sojka, Z., Gryboś, J., Naushad, M., Kotsyubynsky, V., ... & Danyliuk, N. (2021). Green synthesis, structure, cations distribution and bonding characteristics of superparamagnetic cobalt-zinc ferrites nanoparticles for Pb (II) adsorption and magnetic hyperthermia applications. *Journal of Molecular Liquids*, 328, 115375.
140. Kotsyubynsky, V., Zapukhlyak, R., Boychuk, V., Hodlevska, M., Rachiy, B., Yaremiy, I., ... & Hodlevsky, M. (2021). Hydrothermally synthesized CuFe₂O₄/rGO and CuFe₂O₄/porous carbon nanocomposites. *Applied Nanoscience*, 1-8.
141. Chang, C. J., Wei, Y. H., & Huang, K. P. (2017). Photocatalytic hydrogen production by flower-like graphene supported ZnS composite photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(37), 23578-23586.
142. Al-Rubaye, S., Rajagopalan, R., Dou, S. X., & Cheng, Z. (2017). Facile synthesis of a reduced graphene oxide wrapped porous NiCo₂O₄ composite with superior performance as an electrode material for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(36), 18989-18997.
143. Ostafiychuk, B. K., Kaykan, L. S., Mazurenko, J. S., Deputat, B. Y., & Koren, S. V. (2017). Effect of substitution on the mechanism of conductivity of ultra dispersed lithium-iron spinel, substituted with magnesium ions. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 9(5).
144. Deviannapoorani, C., Dhivya, L., Ramakumar, S., & Murugan, R. (2013). Lithium ion transport properties of high conductive tellurium substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂ cubic lithium garnets. *Journal of Power Sources*, 240, 18-25.
145. Maity, K. P., Patra, A., & Prasad, V. (2020). Influence of the chemical functionalization of carbon nanotubes on low temperature ac conductivity with polyaniline composites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53(12), 125303.
146. Askari, M. B., & Salarizadeh, P. (2020). Binary nickel ferrite oxide (NiFe₂O₄) nanoparticles coated on reduced graphene oxide as stable and high-

- performance asymmetric supercapacitor electrode material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(51), 27482-27491.
147. Rajagopalan, B., & Chung, J. S. (2014). Reduced chemically modified graphene oxide for supercapacitor electrode. *Nanoscale research letters*, 9(1), 1-10.
148. Albers, P. W., Leich, V., Ramirez-Cuesta, A. J., Cheng, Y., Hönig, J., & Parker, S. F. (2022). The characterisation of commercial 2D carbons: graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. *Materials Advances*, 3(6), 2810-2826.
149. Berryman, J. G. (1987). Relationship between specific surface area and spatial correlation functions for anisotropic porous media. *Journal of mathematical physics*, 28(1), 244.
150. Guragain, D., Rai, B. K., Yoon, S., Poudel, T. P., Bhandari, S. C., & Mishra, S. R. (2020). Effect of terbium ion substitution in inverse spinel nickel ferrite: structural and magnetic study. *Magnetochemistry*, 6(1), 14.
151. Guragain, D., Rai, B. K., Yoon, S., Poudel, T. P., Bhandari, S. C., & Mishra, S. R. (2020). Effect of terbium ion substitution in inverse spinel nickel ferrite: structural and magnetic study. *Magnetochemistry*, 6(1), 14.
152. Tatarchuk, T., Danyliuk, N., Shyichuk, A., Kotsyubynsky, V., Lapchuk, I., & Mandzyuk, V. (2021). Green synthesis of cobalt ferrite using grape extract: The impact of cation distribution and inversion degree on the catalytic activity in the decomposition of hydrogen peroxide. *Emergent Materials*, 1-15.
153. Ponpandian, N., Balaya, P., & Narayanasamy, A. (2002). Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline NiFe₂O₄ spinel. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(12), 3221.
154. Younas, M., Nadeem, M., Atif, M., & Grossinger, R. (2011). Metal-semiconductor transition in NiFe₂O₄ nanoparticles due to reverse cationic distribution by impedance spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 109(9), 093704.

155. Gross, K., Barragán, J. P., Sangiao, S., De Teresa, J. M., Lajaunie, L., Arenal, R., ... & Prieto, P. (2016). Electrical conductivity of oxidized-graphenic nanoplatelets obtained from bamboo: effect of the oxygen content. *Nanotechnology*, 27(36), 365708.
156. Muchharla, B., Narayanan, T. N., Balakrishnan, K., Ajayan, P. M., & Talapatra, S. (2014). Temperature dependent electrical transport of disordered reduced graphene oxide. *2D Materials*, 1(1), 011008.
157. Nesměrák, K., & Němcová, I. (2006). Determination of critical micelle concentration by electrochemical means. *Analytical letters*, 39(6), 1023-1040.
158. Alamolhoda, S., Mirkazemi, S. M., Shahjooyi, T., & Benvidi, N. (2015). Effect of Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) amount on phase constituents and magnetic properties of nano-sized NiFe₂O₄ powders synthesized by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, 638, 121-126.
159. Thirumurugan, A., Ramadoss, A., Dhanabalan, S. S., Kamaraj, S. K., Chidhambaram, N., Gobalakrishnan, S., ... & Morel, M. J. (2022). MXene/Ferrite Magnetic Nanocomposites for Electrochemical Supercapacitor Applications. *Micromachines*, 13(10), 1792.
160. Vaidyanathan, S., Cherng, J. Y., Sun, A. C., & Chen, C. Y. (2016). Bacteria-templated NiO nanoparticles/microstructure for an enzymeless glucose sensor. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(7), 1104.
161. Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., & Manukyan, K. V. (2016). Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical reviews*, 116(23), 14493-14586.
162. Sutka, A., & Mezinskis, G. (2012). Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*, 6, 128-141.
163. Fathi, H., Masoudpanah, S. M., Alamolhoda, S., & Parnianfar, H. (2017). Effect of fuel type on the microstructure and magnetic properties of solution combusted Fe₃O₄ powders. *Ceramics International*, 43(10), 7448-7453.

164. Kooti, M., & Sedeh, A. N. (2013). Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles by combustion method. *Journal of Materials Science & Technology*, 29(1), 34-38.
165. Chen, D. H., & He, X. R. (2001). Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Materials Research Bulletin*, 36(7-8), 1369-1377.
166. Carlos, E., Martins, R., Fortunato, E., & Branquinho, R. (2020). Solution combustion synthesis: towards a sustainable approach for metal oxides. *Chemistry—A European Journal*, 26(42), 9099-9125.
167. Boychuk, V., Kotsyubynsky, V., Bandura, K., Yaremiy, I., Zapukhlyak, R., & Fedorchenko, S. (2021). Self-combustion synthesized NiFe₂O₄/reduced graphene oxide composite nanomaterials: Effect of chelating agent type on the crystal structure and magnetic properties. *Materials Today: Proceedings*, 35, 542-547.
168. Cao, N., & Zhang, Y. (2015). Study of reduced graphene oxide preparation by Hummers' method and related characterization. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 2-2.
169. Habte, A. T., & Ayele, D. W. (2019). Synthesis and characterization of reduced graphene oxide (rGO) started from graphene oxide (GO) using the tour method with different parameters. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019.
170. Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R., & Xing, R. (2016). High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method. *Scientific reports*, 6(1), 36143.
171. Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229.
172. Shin, Y. R., Jung, S. M., Jeon, I. Y., & Baek, J. B. (2013). The oxidation mechanism of highly ordered pyrolytic graphite in a nitric acid/sulfuric acid mixture. *Carbon*, 52, 493-498.

173. Shao, G., Lu, Y., Wu, F., Yang, C., Zeng, F., & Wu, Q. (2012). Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. *Journal of materials science*, *47*, 4400-4409.
174. Bagri, A., Grantab, R., Medhekar, N. V., & Shenoy, V. B. (2010). Stability and formation mechanisms of carbonyl-and hydroxyl-decorated holes in graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(28), 12053-12061.
175. Guex, L. G., Sacchi, B., Peuvot, K. F., Andersson, R. L., Pourrahimi, A. M., Ström, V., ... & Olsson, R. T. (2017). Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry. *Nanoscale*, *9*(27), 9562-9571.
176. Huh, S. H. (2011). Thermal reduction of graphene oxide. *Physics and Applications of Graphene-Experiments*, *19*, 73-90.
177. Jakhar, R., Yap, J. E., & Joshi, R. (2020). Microwave reduction of graphene oxide. *Carbon*, *170*, 277-293.
178. Chen, C., Kong, W., Duan, H. M., & Zhang, J. (2014). Theoretical simulation of reduction mechanism of graphene oxide in sodium hydroxide solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *16*(25), 12858-12864..
179. Chinnasamy, C. N., Narayanasamy, A., Ponpandian, N., Chattopadhyay, K., Shinoda, K., Jeyadevan, B., ... & Nakatani, I. (2001). Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄. *Physical Review B*, *63*(18), 184108.
180. O'Neill, H. S. C., & Navrotsky, A. (1983). Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. *American Mineralogist*, *68*(1-2), 181-194.
181. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, *32*(5), 751-767.
182. Mozaffari, M., Arani, M. E., & Amighian, J. (2010). The effect of cation distribution on magnetization of ZnFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *322*(21), 3240-3244.

183. Vasilakaki, M., Margaritis, G., & Trohidou, K. N. (2014). Magnetic behavior of composite nanoparticle assemblies. *Magnetic Nanoparticle Assemblies*, 253-280.
184. Held, G. A., Grinstein, G., Doyle, H., Sun, S., & Murray, C. B. (2001). Competing interactions in dispersions of superparamagnetic nanoparticles. *Physical Review B*, 64(1), 012408.
185. Karpova, T. S., Vasil'Ev, V. G., Vladimirova, E. V., & Nosov, A. P. (2012). Synthesis of ferrite spinel NiFe₂O₄ by thermal hydrolysis and its magnetic properties. *Inorganic Materials: Applied Research*, 3, 107-112.
186. Mitra, S., Mandal, K., & Kumar, P. A. (2006). Temperature dependence of magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles embedded in SiO₂ matrix. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 306(2), 254-259.
187. Talanov, V. M. (1981). Calculation of Structural Parameters of Spinels. *Physica status solidi (b)*, 106(1), 99-106.
188. Salazar-Tamayo, H., Tellez, K. E. G., & Meneses, C. A. B. (2019). Cation vacancies in NiFe₂O₄ during heat treatments at high temperatures: Structural, morphological and magnetic characterization. *Materials Research*, 22.
189. Prasad, B. V., Babu, B. R., & Prasad, M. S. R. (2015). Structural and dielectric studies of Mg²⁺ substituted Ni-Zn ferrite. *Mater. Sci.-Pol*, 33(4), 806-815.
190. Sing, K. S., & Williams, R. T. (2004). Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorption Science & Technology*, 22(10), 773-782.
191. Ž. Lazarević, Z., Jovalekić, Č., Milutinović, A., Sekulić, D., Ivanovski, V. N., Rečnik, A., ... & Ž. Romčević, N. (2013). Nanodimensional spinel NiFe₂O₄ and ZnFe₂O₄ ferrites prepared by soft mechanochemical synthesis. *Journal of Applied Physics*, 113(18), 187221.
192. Greenhoe, B. M., Hassan, M. K., Wiggins, J. S., & Mauritz, K. A. (2016). Universal power law behavior of the AC conductivity versus frequency of agglomerate morphologies in conductive carbon nanotube-reinforced epoxy

networks. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 54(19), 1918-1923.

193. Isacfranklin, M., Yuvakkumar, R., Ravi, G., Hong, S. I., Shini, F., Thambidurai, M., ... & Velauthapillai, D. (2020). Marigold flower like structured $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ electrode for high energy asymmetric solid state supercapacitors. *Scientific reports*, 10(1), 19198.