

## Анотація

*Годлевська М.А.* Електродні матеріали гібридних суперконденсаторів на основі наноккомпозитів  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ . – 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 м<sup>2</sup>/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 м<sup>2</sup>/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<sup>o</sup>C 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-N (Chem) і rGO-N(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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  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 м<sup>2</sup>/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 10<sup>4</sup>Гц) 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  $200^{\circ}\text{C}$ ). 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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  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  $300^{\circ}\text{C}$  викликає швидку кристалізацію фази  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  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  $300^{\circ}\text{C}$ , 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  $300^{\circ}\text{C}$  (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  $300^{\circ}\text{C}$  не змінює положення першого максимуму, проте спостерігається зсув другого максимуму (до близько 5 нм). Відпал при  $300^{\circ}\text{C}$  веде до незначного зменшення  $S_{\text{ВЕТ}}$  зразка L1-300 ( $133 \text{ м}^2/\text{г}$ )

порівняно з матеріалом L1 (145 м<sup>2</sup>/г), водночас значення S<sub>ВЕТ</sub> для зразків L2 і L2-300 складають 113 до 221 м<sup>2</sup>/г, що, ймовірно, зумовлюється деструкцією залишків ПАР. Частотно-залежний поляронний транспорт є основним механізмом електропровідності для синтезованого за допомогою СТАВ «чистого» NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (E<sub>a</sub> = 0,26-0,37 еВ). Присутність компоненти rGO, визначає появу в композиті NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/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: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O+OH<sup>-</sup> ↔ 2FeOOH+NiOOH+e<sup>-</sup>; NiOOH+OH<sup>-</sup>↔NiO+H<sub>2</sub>O+e<sup>-</sup>; FeOOH+ H<sub>2</sub>O↔Fe(OH)<sub>3</sub> + (FeO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>+3e<sup>-</sup>. Для матеріалів L1 та L2 спостерігається ріст рівноважних значень питомої ємності (s→∞)при збільшенні S<sub>ВЕТ</sub> та зменшенням енергії активації електропровідності.

Наступна частина роботи присвячена висвітленню результатів досліджень композитів NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / 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<sub>ВЕТ</sub> для T1 і T2 становлять 180 і 315 м<sup>2</sup>/г відповідно, зменшуючись до 78 і 169 м<sup>2</sup>/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 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/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, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, кореляційні зв'язки.

### **Abstract**

*Hodlevska M.A.* Electrode Materials of Hybrid Supercapacitors on the Base of Nanocomposite Materials NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / 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 Stepanyk 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 ( $S_{\text{BET}}$ ) (172 and 196 m<sup>2</sup>/g, respectively) compared to materials obtained by thermal microwave method (rGO-H(MW) and rGO-T(MW)), for which the  $S_{\text{BET}}$  values are 214 and 243 m<sup>2</sup>/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 150-200°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 ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ ) composites by the method of joint hydrothermal synthesis (followed by exposure at a temperature of  $180^\circ\text{C}$  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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  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  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  phase (up to 15 mol%), an increase in the nonstoichiometry of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 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  $600^\circ\text{C}$  causes nonmonotonic changes in the  $S_{\text{BET}}$  value due to an increase in the average mesopore size with maximum values of 111 and  $162\text{ m}^2/\text{g}$  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  $S_{\text{BET}}$  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  $S_{\text{BET}}$  values (materials annealed at  $200^\circ\text{C}$ ). 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  $S_{\text{BET}}$ . At the same time, there is a strong correlation between the values of  $C$  (at  $s \rightarrow \infty$ ) and  $S_{\text{BET}}$ , 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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  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  $300^\circ\text{C}$  causes rapid crystallization of the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  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  $S_{\text{BET}}$  of sample L1-300 (133 m<sup>2</sup>/g) compared to material L1 (145 m<sup>2</sup>/g), while the  $S_{\text{BET}}$  value for samples L2 and L2-300 is 113 to 221 m<sup>2</sup>/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" NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized using CTAB ( $E_a = 0.26-0.37$  eV). The presence of the rGO component determines the appearance in the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/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  $S_{\text{BET}}$  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 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/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<sub>BET</sub> values for T1 and T2 are 180 and 315 m<sup>2</sup>/g, respectively, decreasing to 78 and 169 m<sup>2</sup>/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 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/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→∞), 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→∞) 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<sub>BET</sub> of the T0, T1, and T2 materials before and after annealing and the equilibrium values of C (s→∞) with a simultaneous strong negative correlation between the values of S<sub>BET</sub> and the activation energy of electrical conductivity E<sub>a</sub>.

**Keywords:** Reduced graphene oxide, Hydrothermal synthesis, Sol-gel autocombustion, Specific capacity, Electrochemical capacitor, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 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. 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.

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 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  /rGO and  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /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>