

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

**Годлевського Миколи Андрійовича**

УДК 620.168-022.532:66.048.914]549.21(043.5)

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**НАНОКОМПОЗИТИ  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /ВІДНОВЛЕНИЙ ОКСИД ГРАФЕНУ:  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛА-  
СТИВОСТІ**

10 – Природничі науки

105 -Прикладна фізика та наноматеріали

Подається на здобуття наукового  
ступеня доктора філософії

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

\_\_\_\_\_ М.А.Годлевський

Науковий керівник  
доктор фізико-математичних наук  
професор Коцюбинський Володимир Олегович

Івано-Франківськ- 2024

## АНОТАЦІЯ

*Годлевський М.А.* Нанокompозити  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /відновлений оксид графену: синтез, структурно-морфологічні та електрохімічні властивості -  
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, 2024.

Головними результатами дисертаційного дослідження стало визначення впливу загальних закономірностей утворення фериту міді/ відновлений оксид графену ( із зміною рівня рН реакційного середовища) на морфологічці (значення питомої площі поверхні та параметри пористої структури), структурні (розміри кристалітів, параметри кристалічної структури), а також на електрохімічні параметри сформованих електродів у водному розчині КОН з урахуванням розрахунку вкладів фарадеївської і електростатичної складових в загальну ємність матеріалу.

У першому розділі проведено огляд літератури та проаналізовано особливості роботи і механізм накопичення енергії в електрохімічних конденсаторах. У цьому розділі зосереджено увагу на створенні єдиної системи критеріїв, необхідної для ефективного застосування матеріалів на основі яких строюються електроди суперконденсаторів. Описані переваги та недоліки застосування ультрадисперсних матеріалів, як основи для електродів суперконденсаторів . Проаналізовані можливості використання оксиду графену та відновленого оксиду графену при синтезі матеріалів, які можна застосовувати в якості електродів електрохімічних конденсаторів, а також описані і проаналізовані перспективи використання перехідних металів для формування електродів суперконденсаторів.

Охарактеризовані основні способи покращення характеристик електрохімічних електродів, на основі фериту міді за умови створення композитів з використанням вуглецевих наноматеріалів.

У результаті критичного аналізу було сформульовано основну мету досліді-

дження – виявлення закономірностей впливу умов синтезу (величина рН реакційного середовища) на структурні (розміри кристалітів, параметри кристалічної структури), морфологічні (величина питомої площі поверхні, розподіл пор за розмірами) та електрофізичні (питома електропровідність) параметри  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  / відновлений оксид графену на питому зарядову ємність електродів на основі цих матеріалів в протонному лужному електроліті і необхідних завдань для досягнення цієї мети .

У другому розділі міститься опис експериментальних установок і методик, які використовувались для дослідження фізико-хімічних властивостей матеріалів в рамках предмету дисертаційного дослідження. Лаконічно та стисло подано опис принципів роботи та особливості функціонування використаного обладнання. А саме метод X-променевої дифрактометрії, за допомогою якого можна визначити фазовий склад, структурні характеристики, області когерентного розсіювання (розміри частинок), раманівської спектроскопії, який дозволяє отримати структурні параметри графенових матеріалів, адсорбційної порометрії, за допомогою якого можна встановити тип пор та розподіл пор за розмірами, а також розрахувати значення питомої площі поверхні досліджуваних матеріалів, месбауерівської спектроскопії, який дає змогу виявити фазовий склад та встановити параметри для електронно-ядерних взаємодій, циклічної вольтамперометрії, який дає інформацію про співвідношення між електростатичною та фарадеївською компонентами ємності і питомі ємнісні характеристики. Всі описані методи в другому розділі взаємодоповнюють один одного, та безумовно дозволяють досягти мети дисертаційного дослідження та є ключовим фактором для синтезу електродів.

У третьому розділі здійснено та описано отримання колоїдних розчинів оксиду графену за протоколом Тоура (матеріал GO-2.2 при рівні рН=2,2 і матеріал GO-5.5 при рівні рН=5,5). При проведенні аналізу структурно- морфологічних параметрів GO-2.2 та GO-5.5 встановлено, що в пакеті середня кількість графенових площин складає від 10 до 11, а промивка дистильованою водою з більшим

рівнем рН та наступним центрифугуванням призводить до структурних змін матеріалу. Відновлення оксиду графену було реалізовано за допомогою гідротермального методу та різних рівнях рН =8, рН =10 і рН=12 протягом 24 годин. Встановлено, що при гідротермальній обробці GO-5.5 при  $t=180^{\circ}\text{C}$  відновлення не відбувається, а лише спостерігається зменшення товщини частинок з 8,31 нм до 6,36 нм, що призводить до зменшення середньої кількості графенових площин до 7-8. При рівні рН=8 реакційного середовища відновлений оксид графену утворений з двох фракцій, товщини частинок, яких рівні 1,21 нм та 1,67 нм з середньою кількістю шарів від 4 до 5, для рівня рН = 10 реакційного середовища відновлений оксид графену також утворюється з двох фракцій з товщинами частинок 0,74 нм та 1,11 нм із середнім числом шарів 2-3 та 4, відповідно, а для рівня рН=12 відновлений оксид графену сформований із однієї фракції з товщиною частинок 0,70 нм та середньою кількістю шарів, яка складає 3. Присутність мезопор з діаметрами в діапазоні від 2 нм до 25 нм спостерігається для всіх отриманих матеріалів, проте при збільшенні значення рівня рН реакційного середовища відбувається зростання вмісту мезопор. Отже таке зростання вмісту мезопор веде до зростання величини питомої площі поверхні для матеріалів rGO-8 (рН=8), rGO-10 (рН=10), rGO-12 (рН=12) до значень  $121\text{ м}^2/\text{г}$ ,  $137\text{ м}^2/\text{г}$  і  $226\text{ м}^2/\text{г}$ , відповідно. За допомогою побудов Тауца для колоїдного розчину оксиду графену промаркованого як GO-5.5 були виявлені дві заборонені зони із значенням шири рівними  $E_1=3,20\text{ еВ}$  і  $E_2=4,04\text{ еВ}$ . Також було розраховано значення заборонених зон для діапазону рН 5,5 - 12,3. При цьому було встановлено, що при рівні рН меншого за 10,3 значення ширини забороненої зони перебуває в діапазоні від 3,20 еВ до 3,24 еВ, проте при значенні рівня рН = 6 значення забороненої зони різко зростає з подальшим монотонним спаданням (від 4,08 до 3,95 еВ ) із ростом рівня рН.

Четвертий розділ даного дисертаційного дослідження присвячено встановленню впливу рівня рН реакційного середовища на структурні та морфологічні (значення питомої площі поверхні, розміри пор та їх розподіл за розмірами), а також електрофізичні властивості електродних матеріалів при їх застосуванні в



лужному водному електроліті і визначенні відносних вкладів в загальну ємність фарадеївського та електростатичного механізмів накопичення заряду для наноматеріалів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  відновлений оксиду графену.

Описано одержання фериту міді та композитів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  методом сумісного гідротермального синтезу (при температурі  $150^\circ\text{C}$  протягом 10 годин) із застосуванням  $\text{NaOH}$  в якості регулятора кислотності. Таким чином було одержано серії зразків промаркованих згідно шаблону  $\text{Cu}^m\text{-}^T$  (без присутності графенової компоненти) і  $\text{Cu-Gr}^m\text{-}^T$  (з присутності графенової компоненти), де  $m$  числове значення рівня рН, а  $T$  - значення температури відпалу зразка.

Відповідно до результатів X-променевої дифракції, встановлено, що отримані зразки  $\text{Cu-8}$  і  $\text{Cu-Gr-8}$  мають аморфну структуру, але після відпалу при температурі  $200^\circ\text{C}$  чітко простежується кубічна структура цих зразків. Для цих серій зразків спостерігається зменшення значень сталої ґратки із зростанням температури. Розміри кристалітів для оксидної компоненти обчислювались за методом Шерерра і становили для зразків серії  $\text{Cu-8}$  від 6 нм до 15 нм, а для зразків серії  $\text{Cu-Gr-8}$  – від 10 нм до 23 нм, а також виявлено, ступінь інверсності для отриманих зразків із зростом температури збільшується. Зразки серії  $\text{Cu-10}$  демонструють більший ступінь кристалічності ніж  $\text{Cu-8}$

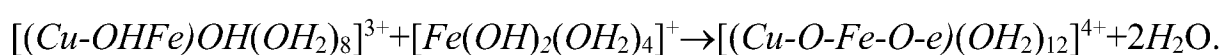
Усі зразки серії  $\text{Cu-10}$  характеризуються високою кристалічністю, а зразок  $\text{Cu-10-80}$  має структуру шпінелі. Зразки серії  $\text{Cu-10}$  демонструють більший ступінь кристалічності, та значення сталої ґратки трохи вищі ніж для серії зразків  $\text{Cu-8}$ . Значення ОКР для серії зразків  $\text{Cu-10}$  знаходиться в межах від 8 нм до 24 нм, причому для зразків  $\text{Cu-10-200}$  і  $\text{Cu-10-600}$ , ця величина буде зростати за експоненційним законом. При обчисленні ступеня інверсії зразків цієї серії, було виявленого, що його значення зростає від від 0,77 до 1 із зростом температури відпалу. Що стосується зразків серії  $\text{Cu-Gr-10}$ , то вихідний та відпалені зразки є слабкокристалічними і мають кубічну симетрію. При зростанні температури термічної обробки збільшуються значення розмірів частинок зразків серії  $\text{Cu-Gr-10}$  від 12 нм до 15,5 нм, що пов'язано із стійкістю частинок  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  за рахунок присутності rGO.

Зразки серії Cu-12 мають високу структурну впорядкованість, параметр сталої ґратки зменшується, а середня величина ступеня оберненості зростає при збільшенні температури відпалу. Проаналізувавши отримані дані, можна зробити висновок про те, що із збільшенням рівня рН реакційного середовища під час синтезу, спостерігається зменшення швидкості спаду параметра сталої ґратки із зростанням температури відпалу, водночас досягається відносно вищі значення сталої ґратки, при відпалі за температури 600°C.

Також досліджувався вплив умов синтезу на магнітні властивості  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /відновлений оксиду графену. Збільшення температури відпалу для зразка призводить до зменшення відносного вмісту парамагнітної складової у матеріалі. Отримано та досліджено спектри низькотемпературної месбауерівської спектроскопії при температурі 90К, встановлено що матеріал перебуває в стані магнітного впорядкування, а при кумнатній температурі частинки будуть перебувати у суперпарамагнітному стані. При аналізі часу релаксації, встановлено, що критичний розмір частинок для переходу в суперпарамагнітний стан становить близько 10-16 нм. При дослідженні спектрів месбауерівської спектроскопії для зразка Cu-Gr-8, виявлено присутність монодоменних частинок фериту, зокрема встановлено, що зниження температури не призводить до повного припинення осциляцій магнітного моменту. Зразки Cu-Gr-8-80 та Cu-Gr-8-300 мають частинки оксидної фази з розмірами 7-8 нм. Для зразків Cu-10 і CuGr-10, зі збільшенням температури зростає кількість феромагнітної компоненти. При температурах відпалу 300°C і 400°C частинки будуть перебувають у трьох станах: суперпарамагнітному, проміжному та магнітновпорядкованому. При ступені обереності 0,77 частинки, які будуть мати розмір менше за 18 нм будуть перебувати у суперпарамагнітному стані. Для Cu-Gr-10 спектри вихідного зразка мають дублетну компоненту, причому близько третини йонів заліза перебувають у частинках, розмір яких менший за порогове значення для переходу в суперпарамагнітний стан. Зі збільшенням температури термічної обробки зразків Cu-Gr-10 і Cu-10 спектри складаються з секстентніях компонент, що вказує на магнітновпорядкований стан частинок.

Ізотерми побудовані для зразків Cu-Cr-8 є комбінацію типів II і IV за класифікацією IUPAC і матеріал характеризується наявністю мікропор та із збільшенням рівня рН реакційного середовища від 8 до 12 значення відносної площі поверхні зменшується від 250 м<sup>2</sup>/г до 145 м<sup>2</sup>/г. Зразок системи Cu-Gr-8 у порівнянні з Cu-8 має ширший діапазон розмірів пор. Термічна обробка не суттєво впливає на морфологію матеріалів, але чітко простежується її зміна, тобто перерозподіл пор не відбувається, але рівномірно зменшується відносний вміст всіх типів пор. При порівнянні серії зразків Cu-Gr-12 із серіями Cu-Gr-8 і Cu-Gr-10, можна сказати, що вони характеризуються меншим відносним вмістом фракції мікропор по відношенню до мезопор. Вміст всіх видів пор із збільшенням температури термічної обробки зменшується.

Побудована модель формування композиту CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO. На початковому етапі самого синтезу відбувається розчинення солей заліза та міді для яких рівень рН рівний 2,5. За теорією Генрі при рівні рН більшого за 3 відбувається протоліс гідрокомплексів FeH<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>+3</sup>, а заряд гідрокомплексів CuH<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2+</sup> залишається незмінним до рН=7. В оточенні йонів Fe<sup>3+</sup>, та Cu<sup>2+</sup> за рахунок нуклеофільного ефекту OH<sup>-</sup> груп відбувається взаємодія комплексів. Внаслідок взаємодії двох гідрооксогруп олігомерів, які контактують може привести до утворення оксомістків:



За наявності в колоїдному середовищі частинок оксиду графену – рівень рН знижується. Функціональні групи викликатимуть на оксиді графену формування поверхневого заряду, який буде функцією рівня рН розчину. Для випадку кислого середовища активізуються функціональні групи на поверхні, які виявлять тенденцію до протонування, у випадку лужного середовища функціональні групи будуть депротонуватися і поверхня пакетів буде заряджатися негативно. Листи оксиду графену є негативно заряджені за цих умов, позитивно заряджені гідрокомплекси металів будуть іммобілізуватися на поверхні листків та буде відбуватися зародження і ріст первинних частинок, отже оксид графену активно впливати на перебіг нуклеації фази шпінелі.

Електрохімічні дослідження здійснювалися за допомогою стандартної трьох-електродної схеми в якості електроліту використовувався 6 молярний водний розчин КОН. Для зразка Cu-10-200 значення питомої ємності складає 30 Ф/г та зменшується при збільшенні швидкості сканування, а також вклад псевдоємнісної компоненти для цього зразка в загальну ємність є найменшим (0,1%). Зразки Cu-Cr-8-200, Cu-Cr-10-200 і Cu-Cr-12-200 досліджувалися як електроди суперконденсаторів в лужному протонному електроліті. Максимальне значення питомої ємності має зразок CuCr-8 200, яке складає 170 Ф/г. Тенденція до зменшення величини питомої ємності спостерігається при швидкості сканування рівній 5 мВ/с і зберігається при необмеженому зростанні швидкості сканування. Причиною такої тенденції може слугувати зміна пористої структури. На основі проведених досліджень виявлено існування двох механізмів накопичення заряду. Домінуючою складовою для Cu-Cr-8-200, Cu-Cr-10-200 і Cu-Cr-12-200 є псевдоємнісна, а для Cu-Cr-8-200, відсотковий вклад цієї компоненти в загальну ємність є найбільшим та становить близько 8%.

**Ключові слова:** Відновлений оксид графену, Суперконденсатор, Питома ємність, Електрохімічний конденсатор, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## **Abstract**

Hodlevskiy M.A. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites: synthesis, structural, morphological and electrochemical properties

Dissertation for Obtaining the Degree of Doctor of Philosophy, Specialization 105 – Applied Physics and Nanomaterials. – Vasyl Stepanyuk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2024.

Primary results of the dissertation research were dedicated to determining the influence of the general regularities within the formation of copper ferrite/reduced graphene oxide (with a change in the pH level of the reaction medium) on the morphological (value of the specific surface area and parameters of the porous structure), structural (size of crystallites, parameters of the crystalline structure), on the electrochemical parameters of formed electrodes in an aqueous solution of KOH, all while taking into account the calculation of the contributions of the Faraday and electrostatic components to the total capacity of the material.

The first chapter explores a review of the literature. This is provided with a detailed analysis of the peculiarities with the operation, and of the mechanism of energy accumulation in electrochemical capacitors. A focal point of this section focuses on the creation of a single system of criteria necessary for the effective application of materials on the basis of which supercapacitor electrodes are built. Advantages and disadvantages of using ultradisperse materials as a basis for supercapacitor electrodes are examined. The possibilities of using graphene oxide and reduced graphene oxide in the synthesis of materials that can be used as electrodes of electrochemical capacitors are explored, as well as the prospects of using transition metals for the formation of supercapacitor electrodes.

Main methods of improving the characteristics of electrochemical electrodes based on copper ferrite, provided that composites are created using carbon nanomaterials, are characterized.

As a result of critical analysis, the main goal of the research was formulated; to identify patterns of influence of synthesis conditions (the pH value of the reaction medium) on structural (crystallite sizes, parameters of the crystal structure),

morphological (specific surface area, pore size distribution) and electrophysical (specific electrical conductivity) parameters of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  / reduced graphene oxide on the specific charge capacity of electrodes based on these materials in a protonic alkaline electrolyte and the necessary tasks required to achieve this endeavor.

The second chapter contains a description of experimental setups and methods that were used to study the physical and chemical properties of materials within the scope of this dissertation research. A concise and detailed description of the incorporated operating principles, and the features of the equipment used in this research are provided. These are namely, the method of X-ray Diffractometry, which allows you to determine the phase composition; structural characteristics, regions of coherent scattering (particle sizes); Raman Spectroscopy, which allows you to obtain the structural parameters of graphene materials; Absorption Porometry, which allows you to establish the type of pores and their distribution pores by size, as well as calculate the value of the specific surface area of the materials under study; Mössbauer Spectroscopy, which makes it possible to clarify the phase composition and establish the parameters for electron-nuclear interactions; Cyclic Voltammetry, which gives information about the ratio between the electrostatic and Faraday components of the capacity and the specific capacity characteristics . All the methods mentioned in the second chapter supplement one another, and surely allow facilitating the goal of the dissertation research, with them being key factors for the synthesis of electrodes.

The third section shows the preparation of colloidal solutions of graphene oxide according to Tour's protocol, along with its facilitation and elaboration (GO-2.2 material at  $\text{pH}=2.2$  and GO-5.5 material at  $\text{pH}=5.5$ ). When analyzing the structural and morphological parameters of GO-2.2 and GO-5.5, it was established that the average number of graphene planes in the package is from 10 to 11, and washing with distilled water with a higher pH level and subsequent centrifugation leads to structural changes in the material. The regeneration of graphene oxide was realized using the hydrothermal method and with different levels of  $\text{pH} = 8$ ,  $\text{pH} = 10$  and  $\text{pH} = 12$  for 24 hours. It was ascertained that during the hydrothermal treatment of GO-5.5 at  $t=180$  oC, recovery does not occur. Only a decrease in the particle thickness from 8.31 nm to

6.36 nm is observed, which leads to a decrease in the average number of graphene planes to 7-8. At pH = 8 of the reaction medium, reduced graphene oxide is formed from two fractions; the particle thickness of which is 1.21 nm and 1.67 nm with an average number of layers from 4 to 5; at pH = 10 of the reaction medium, reduced graphene oxide is also formed from two fractions with particle thicknesses of 0.74 nm and 1.11 nm with an average number of layers of 2-3 and 4, respectively. When the pH=12, reduced graphene oxide is formed from one fraction with a particle thickness of 0.70 nm, with an average number of 3 layers. The presence of mesopores with diameters in the range from 2 nm to 25 nm was observed for all the obtained materials. However, as the pH level of the reaction medium increases, the content of mesopores increases. Therefore, such an increase in the content of mesopores leads to an increase in the specific surface area for materials rGO-8 (pH=8), rGO-10 (pH=10), rGO-12 (pH=12) to the values of 121 m<sup>2</sup>/g, 137 m<sup>2</sup>/g and 226 m<sup>2</sup>/g, respectively. With the help of Tautz Constructions, two band gaps with width values equal to E<sub>1</sub>=3.20 eV and E<sub>2</sub>=4.04 eV were detected for a colloidal solution of graphene oxide labeled as GO-5.5. The value of forbidden zones for the range of pH 5.5 - 12.3 was also calculated. Concurrently, it was found that at a pH level of less than 10.3, the value of the band gap is in the range from 3.20 eV to 3.24 eV. However, at a pH level of = 6, the value of the band gap increases sharply with a further monotonous decrease (from 4.08 to 3.95eV) with increasing pH.

The fourth chapter of this dissertation study is devoted to establishing the influence of the pH level of the reaction medium on the structural and morphological (specific surface area values, pore sizes and their size distribution); as well as electrophysical properties of electrode materials when they are used in an alkaline aqueous electrolyte and determining their relative contributions to the total capacity of Faraday and electrostatic mechanisms of charge accumulation for nanomaterials CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide.

The preparation of copper ferrite and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO composites by the method of compatible hydrothermal synthesis (at a temperature of 150°C for 10 hours) with the use of NaOH as an acidity regulator is detailed. In this way, a series of samples

labeled according to the template Cu" $m$ " "T" (without the presence of the graphene component) and Cu-Gr" $m$ " "T" (with the presence of the graphene component) were obtained, with ( $m$ ) being the numerical value of the pH level, and T being the value annealing temperature of the sample.

According to the results of X-ray diffraction, it was deduced that the obtained Cu-8 and Cu-Cr-8 samples have an amorphous structure, but after annealing at a temperature of 200°C, the cubic structure of these samples is clearly visible. For these series of samples, a decrease in lattice constant values with increasing temperature was also observed. The crystallite sizes for the oxide component were calculated according to the Scherrer Method and ranged from 6 nm to 15 nm for the samples of the Cu-8 series, and from 10 nm to 23 nm for the samples of the Cu-Gr-8 series. The degree of inversion for the obtained samples was also found increases with increasing temperature. Samples of the Cu-10 series show a higher degree of crystallinity than Cu-8.

All samples of the Cu-10 series are characterized by high crystallinity, with the Cu-10-80 sample having a spinel structure. The samples of the Cu-10 series show a higher degree of crystallinity, and the lattice constant values are slightly higher than those of the Cu-8 series of samples. The OKR value for a series of Cu-10 samples is in the range from 8 nm to 24 nm. For the Cu-10-200 and Cu-10-600 samples, this value would grow exponentially. When calculating the degree of inversion of samples of this series, it was found that its value increases from 0.77 to 1, with the increasing of annealing temperature. As for the samples of the Cu-Gr-10 series, the initial and annealed samples are weakly crystalline and have cubic symmetry. As the heat treatment temperature increases, the particle sizes of the Cu-Gr-10 series samples increase from 12 nm to 15.5 nm, which is due to the stability of the CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles due to the presence of rGO.

Samples of the Cu-12 series have high structural order; the constant lattice parameter decreases, and the average value of the degree of inversion increases with increasing annealing temperature. After analyzing the obtained data, it can be concluded that with an increase in the pH level of the reaction medium during the



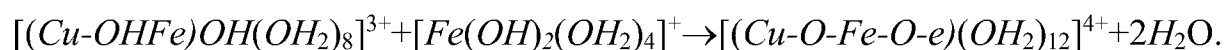
synthesis, a decrease in the rate of decline of the constant lattice parameter with increasing annealing temperature is observed. This is while at the same time, a relatively higher value of the constant lattice is achieved when annealed at a temperature of 600°C.

The influence of the synthesis conditions on the magnetic properties of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide was also investigated. An increase in the annealing temperature for the sample leads to a decrease in the relative content of the paramagnetic component in the material. The spectra of low-temperature Mössbauer Spectroscopy at a temperature of 90K were obtained and analyzed. It was determined that the material is in a state of magnetic ordering. At room temperature, the particles would be transformed into a superparamagnetic state. When analyzing the relaxation time, it was concluded that the critical particle size for the transition to the superparamagnetic state is about 10-16 nm. When studying the spectra of Mössbauer Spectroscopy for the Cu-Gr-8 sample, the presence of monodomain ferrite particles was revealed. In particular, it was noted that lowering the temperature does not lead to a complete cessation of magnetic moment oscillations. Cu-Gr-8-80 and Cu-Gr-8-300 samples have particles of the oxide phase with sizes of 7-8 nm. For Cu-10 and CuGr-10 samples, the amount of the ferromagnetic component increases with increasing temperature. At annealing temperatures of 300oC and 400oC, the particles would be in three states: superparamagnetic, intermediate, and magnetically ordered. At a degree of selectivity of 0.77, particles with a size smaller than 18 nm will be in a superparamagnetic state. For Cu-Gr-10, the spectra of the original sample have a doublet component, and about a third of the iron ions are in particles whose size is smaller than the threshold value for the transition to the superparamagnetic state. As the heat treatment temperature of Cu-Gr-10 and Cu-10 samples increases, the spectra consists of sextant components, which indicates the magnetically ordered state of the particles.

The isotherms constructed for the Cu-Cr-8 samples are a combination of types II and IV according to the IUPAC classification and the material is characterized by the presence of micropores and with an increase in the pH level of the reaction medium

from 8 to 12, the value of the relative surface area decreases from 250 m<sup>2</sup>/g to 145 m<sup>2</sup>/h. The sample of the Cu-Gr-8 system has a wider range of pore sizes compared to Cu-8. Heat treatment does not significantly affect the morphology of the materials, but its change is clearly visible. For example, the redistribution of pores does not occur, but the relative content of all types of pores decreases uniformly. When comparing the Cu-Gr-12 series of samples with the Cu-Gr-8 and Cu-Gr-10 series, it can be said that they are characterized by a lower relative content of the fraction of micropores in relation to mesopores. The content of all types of pores decreases with increasing heat treatment temperature.

A model of the formation of the CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO composite was constructed. At the initial stage of the synthesis itself, iron and copper salts with a pH level of 2.5 are dissolved. According to Henry's Theory, at a pH level greater than 3, FeH<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>+3</sup> hydrocomplexes protolyse, and the charge of CuH<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2+</sup> hydrocomplexes remains unchanged up to pH=7. In the surroundings of Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions due to the nucleophilic effect of OH<sup>-</sup> groups, the complexes interact. As a result of the interaction of two hydrooxo groups of oligomers that come into contact, it can lead to the formation of oxobridges:



In the presence of graphene oxide particles in the colloidal medium, the pH level decreases. Functional groups will cause the formation of a surface charge on graphene oxide, which will be a function of the pH level of the solution. In the case of an acidic environment, the functional groups on the surface are activated, which will show a tendency to protonation. In the case of an alkaline environment, the functional groups will be deprotonated and the surface of the bags will be negatively charged. Sheets of graphene oxide are negatively charged under these conditions. Positively charged hydrocomplexes of metals will immobilize on the surface of the sheets and the nucleation and growth of primary particles will occur. Therefore, graphene oxide will actively influence the course of nucleation of the spinel phase.

Electrochemical studies were carried out using a standard three-electrode scheme; a 6 molar aqueous solution of KOH was used as an electrolyte. For the Cu-10-200 sample, the value of the specific capacitance is 30 F/g and decreases as the scanning speed increases. The contribution of the pseudocapacitive component for this sample to the total capacitance is the smallest (0.1%). Cu-Cr-8-200, Cu-Cr-10-200 and Cu-Cr-12-200 samples were studied as supercapacitor electrodes in an alkaline proton electrolyte. The Cu-Cr-8 200 sample has the maximum value of specific capacity, which is 170 F/g. The tendency to decrease the value of the specific capacitance is observed at a scanning speed equal to 5 mV/s, and is preserved with an unlimited increase in the scanning speed. The reason for this tendency may be due to a change in the porous structure. On the basis of the conducted research, the existence of two charge accumulation mechanisms was revealed. The dominant component for Cu-Cr-8-200, Cu-Cr-10-200 and Cu-Cr-12-200 is pseudocapacitance, and for Cu-Cr-8-200, the percentage contribution of this component to the total capacitance is the largest, with it being about 8%.

**Keywords:** Reduced graphene oxide, Supercapacitor, Specific capacity, Electrochemical capacitor,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

1. Boychuk, V. M., Zapukhlyak, R. I., Abaszade, R. G., Kotsyubynsky, V. O., Hodlevsky, M. A., Rachiy, B. I.,...& Fedorchenko, S. V. (2022). Solution combustion synthesized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide composite nanomaterials: morphology and electrical conductivity. *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(4), 815-824

DOI:[10.15330/pcss.23.4.815-824](https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.815-824)

URL:<https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss/article/view/6407>

2. Kotsyubynsky, V. O., Boychuk, V. M., Zapukhlyak, R. I., Hodlevskyi, M. A., Budzulyak, I. M., Kachmar, A. I., ... Turovska, L. V. (2021). Electrophysical and Morphological Properties of a Hydrothermally Synthesized CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Reduced Graphene Oxide Composite. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22(2), 372-379.

DOI:[10.15330/pcss.22.2.372-379](https://doi.org/10.15330/pcss.22.2.372-379)

URL:<https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss/article/view/5051>

3. Kotsyubynsky, V. O., Zapukhlyak, R. I., Boychuk, V. M., Hodlevska, M. A., Yaremiy, I. P., Kachmar, A. I., Bandura, K. V. ... & M.A.Hodlevskyi (2021). Nanostructured CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide composites: structural and magnetic studies. *Functional Materials*, 28(1), 42-48.

DOI: [10.15407/fm28.01.42](https://doi.org/10.15407/fm28.01.42)

URL: <http://functmaterials.org.ua/contents/28-1/42>

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. (особистий внесок здобувача 40%)

DOI: [10.1088/2043-6262/ac204f](https://doi.org/10.1088/2043-6262/ac204f)

URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2043-6262/ac204f>

5. Kotsyubynsky, V., Zapukhlyak, R., Boychuk, V., Hodlevska, M., Rachiy, B., Yaremiy, I., ... & Hodlevsky, M. (2022). Hydrothermally synthesized CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO

and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/porous carbon nanocomposites. *Applied Nanoscience*, 1131–1138. (особистий внесок здобувача 45%)

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

URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-021-01773-z>

6. Hodlevska, M., Kotsyubynsky, V., Boychuk, V., Budzulyak, I., Rachiy, B., Zapukhlyak, R., ... & Turovska, L. (2023). Hydrothermally synthesized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO composites: structure, morphology and electrical conductivity. *Applied Nanoscience*, 1-11.

DOI:[10.1007/s13204-022-02741-x](https://doi.org/10.1007/s13204-022-02741-x)

URL:<https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-022-02741-x>

7. Zapukhlyak, R., Hodlevsky, M., Boychuk, V., Mazurenko, J., Kotsyubynsky, V., Turovska, L., ... & Fedorchenko, S. (2023). Structure and magnetic properties of hydrothermally synthesized CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 587, 171208.

DOI:[10.1016/j.jmmm.2023.171208](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171208)

URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885323008582>

8. Boychuk, V., Rachiy, B., Zapukhlyak, R., Kotsyubynsky, V., Hodlevskyi, M., & Turovska, L. (2023, September). Aqueous Supercapacitors Based on Nitrogen-Doped Porous Carbon Derived from Hemp Hurd. In 2023 IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) (pp. NEE04-1- NEE04-5).

DOI: [10.1109/NAP59739.2023.10311043](https://doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10311043)

URL: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/10311043>

9. Myronyuk, I. F., Kotsyubynsky, V. O., Chelyadyn, V. L., Boychuk, V. M., & Hodlevskyi, M. A. (2021). Template Synthesis, Structure, Morphology and Electrochemical Properties of Mesoporous Titania. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 19(2).

DOI: [10.15407/nnn.19.02.281](https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.281)

URL:[https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2021/2/nano\\_vol19\\_iss2\\_p0281p0286\\_2021\\_abstract.html](https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2021/2/nano_vol19_iss2_p0281p0286_2021_abstract.html)

### *Публікації в збірках наукових конференцій*

10. Hodlevska M, Zapukhlyak R, Boychuk V, Kotsubunsky V, Bandura K, Kachmar A, Hodlevskyi M. (2020, June 1-5). Cobalt-iron spinel/reduced graphene oxide composite material for supercapacitors applications // XII International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials” (ICEPOM-12). Kamianets-Podilskyi (Ukraine), s. 6-010.

11. Myronyuk I. F., Kotsyubynsky V. O., Chelyadyn V.I., Boychuk V.M., Hodlevskyi M. (2020, May 25-27) Template synthesis, structure, morphology and electrochemical properties of mesoporous titania. Functional materials for innovative energy. FMIE-2023, Kyiv (Ukraine), 13.

12. Boychuk V., Rachiy B., Zapukhlyak R., Kotsyubynsky V., Hodlevskyiy M., Abaszade R. (2023, September 10-15) Nitrogen-Doped Porous Carbon Derived From Hemp Hurd as Electrode for Aqueous Supercapacitors. IEEE 13th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2023), Bratislava, Slovakia, NEE04-1- NEE04-5.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	22
ВСТУП .....	23
РОЗДІЛ 1. НАНОДИСПЕРСНИЙ ФЕРИТ МІДІ ТА КОМПОЗИТИ ФЕРИТУ МІДІ / ВІДНОВЛЕНИЙ ОКСИД ГРАФЕНУ: МЕТОДИ СИНТЕЗУ, ВЛАСТИВОСТІ, МАГНІТНА І КРИСТАЛІЧНА МІКРОСТРУКТУРА.....	29
1.1 Кристалічна структура та магнітні $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	29
1.2 Магнітні властивості фериту міді .....	38
1.3 Механізми електропровідності матеріалів зі структурою шпінелі на прикладі $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	41
1.4 Методи синтезу ультрадисперсних шпінельних оксидів .....	44
1.5 Оксиду графену та його моделі будови.....	54
1.6 Колоїдні розчини оксиду графену .....	57
1.7 Відновлення оксиду графену.....	64
1.8 Відновлений оксид графену .....	66
1.9 Композитні матеріали на основі шпінель/ відновлений оксид графену.....	71
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	77
2.1.Х-променеий структурний аналіз .....	77
2.2. Раманівська спектроскопія .....	79
2.3. Адсорбційна порометрія .....	81
2.4. Месбауерівська спектроскопія .....	84
2.5. Циклічна вольтамперометрія .....	86
РОЗДІЛ 3.ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ ГРАФЕНУ (OG), ЯКИЙ ВІДНОВЛЕНИЙ ГІДРОТЕРМАЛЬНИМ МЕТОДОМ В ПРИСУТНОСТІ ГІДРОКСИДУ НАТРІЮ (NAOH) .....	89
3.1.Синтез, структурні, морфологічні і електрофізичні властивості оксиду графену(GO) і відновленого оксиду графену (rGO).....	89
3.1.1 Метод Тоура .....	89

3.2.2 Відновлення оксиду графену за допомогою гідротермального методу.....	91
3.3.3 Вивчення структурних параметрів оксиду графену за допомогою X-променевого дифракційного аналізу і раманівської спектроскопії.....	92
3.2 Структурні характеристики відновленого зразків оксиду графену, отриманих гідротермальною обробкою при різних значеннях рН реакційного середовища. ....	106
3.3 Морфологічні характеристики матеріалів rGO, які отримані гідротермальною обробкою GO при різних рівнях рН реакційного середовища .....	115
РОЗДІЛ 4 НАНОКОМПОЗИТИ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ / RGO, ПРИ СИНТЕЗІ ГІДРОТЕРМАЛЬНИМ МЕТОДОМ.....	129
4.1. Структурні і магнітні властивості фериту міді і фериту міді / відновлений оксид графену одержаних гідротермальним методом .....	129
4.2. Структурні і магнітні характеристики ультрадисперсного фериту міді та композитів ферит міді / відновленого оксиду графену синтезованих гідротермальним методом.....	134
4.3. Магнітна мікроструктура ультрадисперсного фериту міді і композитів фериту міді / відновлений оксид графену, які синтезовані гідротермальним методом.....	152
4.4. Морфологічні характеристики фериту міді і композитів ферит міді/ відновлений оксид графену, які одержані гідротермальним методом .....	172
4.5. Модель впливу наявності частинок GO на протякання нуклеації фази $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ при спільному гідротермальному синтезі композитів фериту міді / rGO.....	184
4.6. Дослідження ультрадисперсних фериту міді та композитів фериту міді/ відновлений оксид графену, які отримані гідротермальним методом в якості електродних матеріалів.....	187
ВИСНОВКИ.....	194



СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	197
ДОДАТКИ.....	224

## **ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

**DLA**- дифузійно обмежена агрегація ;

**RLA**- реакція обмеженої агрегації;

**SEM**- скануюча електронна мікроскопія;

**TEM**-трансмісійна електронна мікроскопія;

**GO**- оксид графену;

**rGO**-відновлений оксид графену;

**NMP** -N-метил-2-піролідон;

**DMF** -N, N-диметилформаміді;

**THF**-етиленгліколь, тетрагідрофурані;

**ПАР**-поверхнево-активних речовин;

**DMFA-N** - диметилформамід;

**XPS** -рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

**UV-vis** - УФ-видима спектроскопія;

**XRD-X**-променевиий аналіз;

**IUPAC** - Міжнародний союз чистої та прикладної хімії (International Union of Pure and Applied Chemistry) ;

**BET** -Метод Бранауера, Еммета і Теллера ;

**DFT**-Теорія функціонала густини;

**ПЕШ** -подвійний електричний шар;

**APP** -модель Френкеля–Хелсі–Хілла ;

**ICDD** -Міжнародний центр дифракційних даних (International Center for Diffraction Data) ;

**FWHM** - повна ширина на половині висоти дифракційного піку;

**ОКР**- область когентного розсіювання;

**ЦВА**-циклічна вольт-амперна характеристика.

## ВСТУП

### **Актуальність теми.**

Проблематика створення вуглецевих квазідвовірних наноматеріалів та композитів на їх основі за умови контролю структурних, морфологічних та електрохімічних властивостей цих систем є принципово новаторською і володіє значними науково-практичними перспективами. На сьогодні розвиток цілого ряду ключових галузей економіки (наприклад розвиток електротранспорту та створення буферних рекуператорів енергії генерованої з альтернативних джерел, в першу чергу фотовольтаїчних) пов'язаний з розробкою електрохімічних накопичувачів енергії, які б одночасно володіли високими питомими енергетичними та потужнісними характеристиками за умови збереження циклювальних властивостей. Технологічним та комерційним потенціалом для зайняття цієї ніші володіють гібридні електрохімічні конденсатори, які володіють перевагами гальванічних джерел струму, зберігаючи при цьому експлуатаційні характеристики конденсаторів подвійного електричного шару. Розробка, підвищення ефективності та реальне впровадження таких систем можливі виключно з використанням нових електродних матеріалів. Це багаторівнева, комплексна задача, що передбачає розробку та тестування підходів до контрольованого створення гетерогенних наноструктурованих систем з вивченням зв'язків між їх структурними, морфологічними та електрохімічними властивостями. Перспективними матеріалами для створення редокс-електродів суперконденсаторів є складні оксиди перехідних металів, в їх структурі яких наявні йони зі змінним ступенем окиснення. Окремо виділяються оксиди перехідних металів зі структурою шпінелі, перевагами яких, окрім високих теоретичних значень питомої ємності, є низька технологічна вартість, екологічна безпека та хімічна стійкість у протонних електролітах. Значні зусилля дослідників спрямовані зараз на розробку фарадеївських електродів на основі наноструктурованих оксидних сполук феруму з марганцем, кобальтом чи нікелем, і відносно менша увага приділена матеріалам на основі феруму та купруму, хоча відповідно до пілотних досліджень, цей матеріал володіє високими

питомими ємнісними характеристиками. Необхідність заповнення цієї прогалини і лягла в основу ідеї дисертаційної роботи. Ще однією відправною точкою розвитку парадигми дисертації стала необхідність розв'язку проблеми низької швидкості поверхневих редокс-перетворень при застосуванні оксидів зі структурою шпінелі як матеріалів для оборотних процесів заряду / розряду. Використання ультрадисперсних матеріалів вирішує проблему тільки частково, оскільки для електродів на основі ультрадисперсних оксидів різко зростає опір стадії переносу заряду. Оптимальним є шлях створення наноструктурованих електродних матеріалів на основі композитів оксидів з вуглецевими наночастинками, і саме цей шлях зараз активно розробляється. Недоліком є формування композитів на основі окремо отримуваних компонент (наприклад, в ролі струмопровідної добавки використовується ацетиленова сажа). Нами пропонується принципово новий варіант формування композитного матеріалу в результаті сумісного гідротермального синтезу наночастинок  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  зі структурою шпінелі та відновленого оксиду графену, причому енуклеація оксидних частинок та відновлення оксиду графену відбувається паралельно. Збереження розвиненої морфології та можливість контролювати пористу структуру матеріалу, що є критично важливо для оптимізації властивостей системи електрод-електроліт та підвищення ємнісних характеристик фарадеївського електрода. Цей підхід, запропонований та реалізований в дисертаційній роботі відкриває шляхи підвищення швидкостей зарядового транспорту і є важливим кроком в напрямку практичного впровадження гібридних конденсаторів.

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

Аспірантом Годлевським Миколою Андрійовичем дисертаційна робота виконана у наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства та новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

**Об'єкт дослідження:** вплив умов гідротермального синтезу на структурні, морфологічні властивості композитних наносистем на основі  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  та відновленого оксиду й електрохімічні властивості цих композитів при їх використанні як електродів гібридних суперконденсаторів.

**Предмет дослідження:** встановлення взаємозв'язків між умовами сумісного гідротермального синтезу нанокompatитів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /відновлений оксид графену, їх структурно-морфологічними та електрохімічними властивостями.

**Мета і завдання роботи:** виявлення закономірностей впливу умов синтезу (величина рН реакційного середовища) на структурні (розміри кристалітів, параметри кристалічної структури), морфологічні (величина питомої площі поверхні, розподіл пор за розмірами) параметри  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  / відновлений оксид графену на питому зарядову ємність електродів на основі цих матеріалів в протонному лужному електроліті.

При цьому розв'язувалися наступні наукові задачі:

Встановлення впливу рівня кислотності реакційного середовища за умови використання  $\text{NaOH}$  водночас як регулятора рН та ініціатора нуклеації шпінельної фази, так і відновного агента для оксиду графену на структурні характеристики відновленого оксиду графену;

Простеження перебігу процесу відновлення оксиду графену при використанні гідротермального методу за умови варіації значення рН реакційного середовища;

Встановлення кореляційних зв'язків між структурно-морфологічними (величина питомої площі поверхні та розподіл пор за розмірами) та електрохімічними (питома ємність, величина вкладів електростатичного і фарадеївського механізмів накопичення заряду в загальну ємність) параметрами електродів гідридних суперконденсаторів на основі композитних наноматеріалів на параметри  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /відновлений оксид графену, отриманих методами сумісного гідротермального синтезу;

Дослідження взаємозв'язку морфології та магнітної мікроструктури композитів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  / відновлений оксид графену при їх отриманні методом сумісного гідротермального синтезу.

**Методи дослідження:** У роботі використовувалось різні методи дослідження, а саме: X-променевий аналіз, месбауерівська спектроскопія, метод адсорбційної порометрії, циклічна вольтамперометрія, раманівська спектроскопія,

оптична спектроскопія, а також методи математичної та статистичної обробки експериментальних даних.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

Серед положень, які є новими і здійснюють безпосередній вклад в розвиток загальних принципів отримання матеріалів для композитних електродних матеріалів в гібридних суперконденсаторах можна виділити наступні:

Вперше запропоновано та відпрацьовано методику сумісного синтезу нанокompозитів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /відновлений оксид графену гідротермальним методом з використанням  $\text{NaOH}$ , водночас як регулятора рН та ініціатора нуклеації шпінельної фази, так і відновного агента для оксиду графену;

Вперше досліджено взаємозв'язок морфології та магнітної мікроструктури композитів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  / відновлений оксид графену при їх отриманні методом сумісного гідротермального синтезу;

Вперше побудовано модель нуклеації фази  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  з розчину, який містить гідрокомплекси міді та заліза за умови варіації рН реакційного середовища при додаванні розчину гідроксиду натрію, яка базується на теорії часткового заряду Генрі;

Вперше простежено перебіг процесу відновлення оксиду графену водним розчином  $\text{NaOH}$  з використанням методів оптичної спектроскопії, X-променевої дифрактометрії та раманівської спектроскопії з встановленням взаємозв'язків між структурними параметрами та шириною забороненої зони частково відновленого оксиду графену;

Вперше досліджено вплив наявності в реакційному середовищі негативно заряджених частинок оксиду графену на формування частинок фази  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ;

вперше встановлено вплив умов сумісного гідротермального синтезу на структурно-морфологічні властивості нанокompозитів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /відновлений оксид графену;

Вперше апробовано нанокompозит  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /відновлений оксид графену, отриманий сумісним гідротермальним методом, як основи електродної компози-

ції гібридного суперконденсатора в лужному електроліті з встановленням взаємозв'язку морфології матеріалу та його питомих ємнісних параметрів за умови розділення вкладів електростатичного та фарадеївського механізмів накопичення заряду в загальну ємність.

### **Практичне значення.**

Отримані результати та аналіз досліджень можуть бути корисними для подальших наукових досліджень, а також можуть служити основою для подальшого вивчення та розробки нових електродних матеріалів, що призначені для зберігання та генерації електричної енергії.

### **Особистий внесок**

Внесок дисертанта полягає у встановленні закономірностей між морфологічно-структурними та питомими ємнісними характеристиками матеріалів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ , а також у виборі і плануванні методів дослідження та реалізації нових стратегій для вирішення поставлених завдань. [18, 121, 173, 188]; отриманні та видозміні вихідних матеріалів [121, 172, 173]; дослідженні структури і магнітних властивостей [18, 173, 188]; дослідженні експлуатаційних характеристик суперконденсаторів, сформованих на основі оксиду графену, купрум залізних шпінелей і композитів цих матеріалів з відновленим оксидом графену [121,188]; участі в аналізі та обробці отриманих результатів [18, 121, 172, 173, 186, 188], оформленні і написанні публікацій [18, 121, 172, 173, 186, 188].

### **Апробація результатів дисертації.**

Матеріали роботи оприлюднено на конференціях:

Hodlevska M, Zapukhlyak R, Boychuk V, Kotsubunsky V, Bandura K, Kachmar A, Hodlevskyi M. (2020, June1-5). Cobalt-iron spinel/reduced graphene oxide composite material for supercapacitors applications // XII International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials” (ICEPOM-12). Kamianets-Podilskyi (Ukraine), s. 6-010.

Myronyuk I. F., Kotsyubynsky V. O., Chelyadyn V.I., Boychuk V.M., Hodlevskyi M. (2020, May 25-27) Template synthesis, structure, morphology and electrochemical properties of mesoporous titania. Functional materials for innovative energy.

FMIE-2023, Kyiv (Ukraine), 13.

Boychuk V., Rachiy B., Zapukhlyak R., Kotsyubynsky V., Hodlevskyiy M., Abaszade R. (2023, September 10-15) Nitrogen-Doped Porous Carbon Derived From Hemp Hurd as Electrode for Aqueous Supercapacitors. IEEE 13th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2023), Bratislava, Slovakia, NEE04-1- NEE04-5.

### **Публікації.**

Матеріали дисертації викладені в 9 публікаціях, які індексуються наукометричними базами Web of Science або Scopus та 3 міжнародних та всеукраїнських конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Робота складається із анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків та переліку використаних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 226 сторінок, містить 110 рисунків, 14 таблиць, 202 бібліографічних посилань.



# **РОЗДІЛ 1. НАНОДИСПЕРСНИЙ ФЕРИТ МІДІ ТА КОМПОЗИТИ ФЕРИТУ МІДІ / ВІДНОВЛЕНИЙ ОКСИД ГРАФЕНУ: МЕТОДИ СИНТЕЗУ, ВЛАСТИВОСТІ, МАГНІТНА І КРИСТАЛІЧНА МІКРОСТРУКТУРА**

## **1.1 Кристалічна структура та магнітні $\text{CuFe}_2\text{O}_4$**

Розробка ефективних енергонакопичувальних пристроїв є однією з актуальних задач сучасної науки і техніки, що пов'язана із стрімким зростанням потреб електроніки та появою екологічних транспортних засобів, які споживають багато електроенергії. Гальванічні елементи та конденсатори – це два види накопичувачів електричної енергії, які відомі ще з кінця XIX століття та активно застосовуються сьогодні.

Накопичення електричної енергії в конденсаторах здійснюється за рахунок електростатичного механізму (на границі розділу електрод-електроліт відбувається розділення зарядів). Гальванічні елементи накопичують електричну енергію в результаті фарадеївського механізму (протіканням хімічних реакцій окислення-відновлення).

Різний механізм накопичення заряду призводить до суттєвої різниці в характеристиках пристроїв накопичення енергії. Умови реорганізації ПЕШ (подвійного електричного шару) на межі розділу електрод /електроліт, визначають протікання процесів заряду/розряду конденсаторів, при їх високій швидкості та оборотності. У порівнянні з гальванічними елементами конденсатори характеризуються високою потужністю та стабільністю під час багаторазових циклів заряду-розряду, однак кількість накопиченої енергії невелика. Пристрої у яких накопичення заряду відбувається за фарадеївським механізмом мають високу густину енергії, яка накопичується внаслідок окисно-відновних реакцій, за участі іонів, які входять до складу електродних матеріалів. Швидкість процесів заряду-розряду залежить від рухливості іонів і стабільності процесів перезарядження і для гальванічних елементів є нижчими ніж для конденсаторів, що спричинено обмеженими швидкостями редокс реакцій так і необоротними процесами, які

призводять до руйнування електродного матеріалу.

Гібридні електрохімічні конденсатор (ГЕК)– це новий вид пристроїв накопичення енергії, який дає можливість отримати проміжні експлуатаційні характеристики потужності та накопичення енергії, об'єднавши два механізми енергонакопичення. [1,2].

Характерною рисою ГЕК для накопичення заряду є одночасне використання окисно-відновних процесів та електростатичного механізму з утворенням ПЕШ на границі розділу електрод-електроліт. В порівнянні гібридні системи з конденсаторами мають вищу питому енергію, що накопичується при однаковій потужності і кількості заряду-розряду.

Відповідно до проведеного аналітичного дослідження в [3], застосування гібридних електрохімічних конденсаторів дозволяє досягнути значення питомої густини енергії в діапазоні 10-50 Вт·год/кг при густині потужності  $10^3$ - $10^5$  Вт/кг (Рис. 1.1).

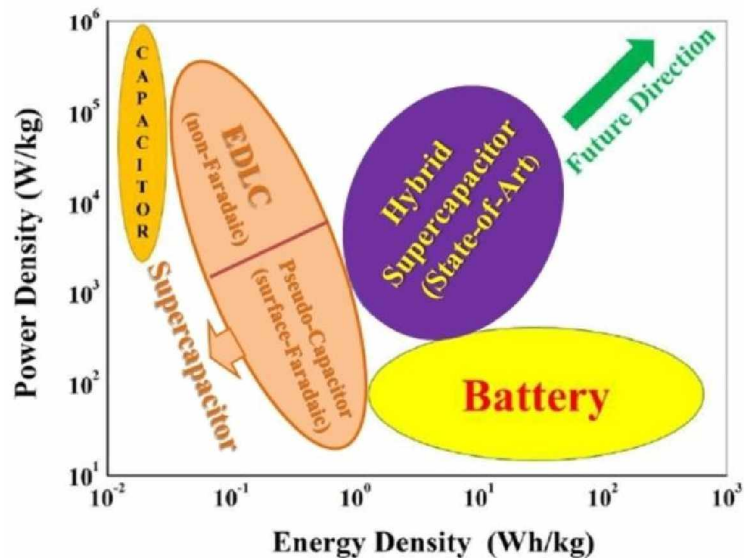


Рис. 1.1. Порівняння питомої ємності і питомої потужності основних типів енергонакопичувачів. (діаграма Рагоне) [3]

Отже ГЕК займають місце, яке в повній мірі відповідає потребам електричного транспорту та критеріям пристроїв для рекуперації енергії, що можна отримати з альтернативних джерел, а саме з фотовольтаїчних систем.

Стрімкий розвиток і впровадження технології гібридних систем спонукає до

вдосконалення та покращення електродних матеріалів, з покращеними характеристиками, зокрема, великих значень фарадеївської та електростатичної ємності, отриманих завдяки об'єднанню морфологічних, структурних та електрохімічних властивостей притаманних конденсаторам і гальванічним елементам.

Важливим аспектом є вдосконалення роботи системи катод-електроліт-анод, звертаючи увагу на властивості катода, який відповідає за псевдоємність (фарадеївська складова ємності). Великий потенціал мають катодні наноматеріали на основі оксидів перехідних металів, їхня структура є стійкою до релаксаційно-реконструкційних процесів, які супроводжуються редокс реакціями під час циклів заряду-розряду. [3].

Використання наноструктурованих композитних матеріалів основою яких є оксиди перехідних металів і вуглецеві системи в ролі катодів є новим та перспективним напрямком на сьогодні. Основною перевагою використання таких матеріалів являється їхня здатність, завдяки збільшенню площі контакту між електродом та електролітом, більш активно вступати в окисно-відновні реакції на границі розділу електрод-електроліт. [2].

Успішна реалізація таких переваг вимагає контролю за морфологічними властивостями матеріалів, що потребує розробки нових науково-обґрунтованих рішень у сфері отримання електродних матеріалів із визначеним набором характеристик, які можна відтворити. Дана дисертаційна робота присвячена саме цій проблематиці.

Структура фериту міді (в загальному вигляді можна описати формулою  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ) сформована щільно упакованою кубічною гранецентрованою ґраткою з аніонів кисню, радіус яких складає близько 0,13 нм. Елементарна комірка шпінелі містить 32 аніони кисню, між якими існують порожнини (позиції) двох видів з тетраедричним (64 порожнини на елементарну комірку) і октаедричним (32 порожнини на елементарну комірку) оточенням (позначаються як А-позиції і В-позиції). Ґратка утворюється при заповненні катіонами восьмої частини всіх А-позицій та половини всіх В-позицій. Структура кубічної шпінелі ві-

дноється до просторової групи симетрії  $Fd3m$ . Координати атомів, які складають базис: іони в порожнинах  $A(8a) - (0;0;0)$ , іони в порожнинах  $B(16d) - (5/8; 5/8; 5/8)$  та  $O(32e) - (u; u; u)$ .

Кисневий параметр  $u$ , вказує на відстані між іонами кисню та гранню куба розрахованих в одиницях параметра кристалічної ґратки. В ідеальній геометричній структурі  $Fd3m$  кисневий параметр  $u$  рівний  $3/8$ , відхилення параметра  $u$  від рівноважного значення вказує на спотворення структури.

Порожнини заповнюються катіонами, які мають різний ступінь окиснення, до того ж у цьому випадку добре реалізуються прості геометричні моделі структури, що передбачає чіткий взаємозв'язок між розмірами катіонів і порожнинами певного виду.

Умовою збереження стехіометрії і електронейтральності для випадку фериту міді є присутність в елементарній комірці 16 трьохвалентних катіонів  $Fe^{3+}$  і 8 двовалентних катіонів  $Me^{2+}$ .

Існує два типи шпінельних структур – нормальна (пряма) та інверсна (обернена).

У кристалічній ґратці нормальної шпінелі катіони зі ступенем окиснення  $2+$  розміщені в тетраедричних порожнинах, а катіони зі ступенем окиснення  $3+$  (для феритів зі структурою шпінелі це  $Fe^{3+}$ ) розташовані в октаедричних порожнинах. Структура інверсної шпінелі формується вісьмома іонами  $Me^{2+}$ , які займають октаедричні порожнини і шістнадцятьма іонами  $Me^{3+}$ , які розподілені між тетраедричними та октаедричними порожнинами.

В загальному випадку структурну формулу можна записати як  $(Me_{1-\gamma}Fe_{\gamma})_A[Me_{\gamma}Fe_{2-\gamma}]_BO_4$ , де в круглих дужках розташовані катіони в тетракоординації, та в квадратних дужках розташовані октакоординації, при цьому ступінь інверсії  $\gamma$  рівний вмісту двовалентних іонів в октаедричних порожнинах.

При нульовому значенні ступеня інверсії ( $\gamma$ ) структура шпінелі є нормальною, якщо  $\gamma = 1$ , то структура шпінелі є інверсною (рис 1.2). Змішана структура шпінелі проявляється коли  $0 < \gamma < 1$ .

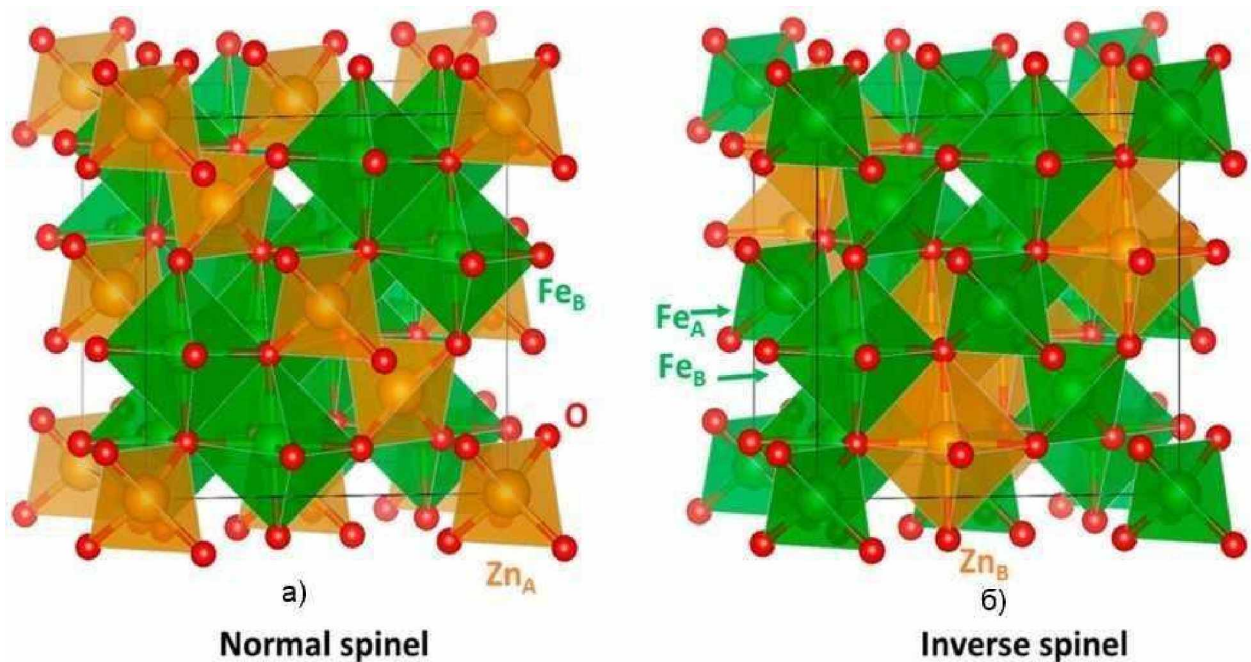


Рис. 1.2. Структури прямої (а) і оберненої (б) шпінелі

На значення  $\gamma$  структури шпінелі впливає тип катіонів, які є складовими структури, спосіб отримання матеріалу та параметрами його термічної обробки.

Розподіл катіонів за тетраедричними та октаедричними пустотами у структурі шпінелі встановлюється енергією стабілізації внутрішньокристалічного поля ближнього оточення катіонів (лігандів).

Критичним фактором, що визначає енергетичні переваги катіонів до позицій, які вони займуть є їхня електронна конфігурація. Іони у яких частково заповнені 3d-оболонки і розподіл заряду оболонок близький до сферично-симетричного ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{4+}$ ) займають тетраедричні або октаедричні пустоти.

Що стосується іонів  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  або  $Mn^{4+}$ , то вони мають високу ймовірність зайняти октаедричну позицію в структурі. За умови переважання іонної складової хімічного зв'язку в шпінельних структурах використовується модель електростатичного кристалічного поля. Електронні хвильові функції в оксидних сполуках 3d-перехідних металів локалізуються поблизу ядер і не перекриваються, це означає, що можна враховувати лише вплив кристалічного електростатичного поля ґратки, найперше потрібно враховувати поле ближнього оточення, яке сформоване іонами кисню.

Електростатичне поле лігандів у випадку октаедричного оточення буде розщеплювати енергетичні рівні електронів, що буде призводити до зростання інтенсивності електростатичної взаємодії між електронними оболонками іонів оксисену і електронів  $d_y$  орбіталей катіонів, що впливатиме на збільшення стійкості просторової конфігурації  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  і  $d_{xz}$  орбіталей. Для катіонів в тетраедричному оточенні просторові конфігурації  $d_{x^2 - y^2}$  і  $d_{2z^2}$  орбіталей будуть стійкішими. Описати структуру шпінелі можна за допомогою ступеня стабілізації катіонів полем ближнього оточення катіонів. Для іонів міді  $\text{Cu}^{2+}$  співвідношення між значеннями параметрів, які характеризують стабілізацію полем лігандів, складає 40% для тетрапозиції і 60% для октапозиції.

Отже, можна передбачати, що для фериту міді кристалізація відбудеться у формі змішаної шпінелі де перевага буде надаватися оберненому типу, тобто значення  $\gamma$  буде меншим, але близьким до одиниці.

При заповненні катіонами порожнин значну роль відіграє їх іонний радіус. Позиції з тетраедричним координуванням, розмір яких порівняно менший, вірогідніше займуть катіони із порівняно меншим радіусом. Катіони у яких ступінь окиснення  $2+$  мають більший радіус ніж катіони зі ступенем окиснення  $3+$ , отже, у зв'язку з цим шпінель володіє інверсною або змішаною структурою. Розподіл катіонів за тетраедричними та октаедричними порожнинами у кристалічній ґратці шпінелі при рівноважних умовах повинен відповідати стану з найнижчою вільною енергією. Основним чинником, що впливає на розміщення катіонів, являється те, що визначає зниження енергії кристалічної ґратки, яка включає кулонівську і борнівську складові і залежить від симетрії розташування іонів у кристалі.

Стійкість ґратки шпінелі обумовлюється катіон-катіон (Me-Me) і катіон-аніонними (Me-O) відстанями. В разі трикутних конфігурації виокремлюють параметри  $d$ ,  $c$ ,  $b$ ,  $f$  та  $e$  для (Me-Me) і  $q$ ,  $r$ ,  $g$  для (Me-O), які залежать від параметра  $u$  і параметра  $a$  (Рис. 1.3)

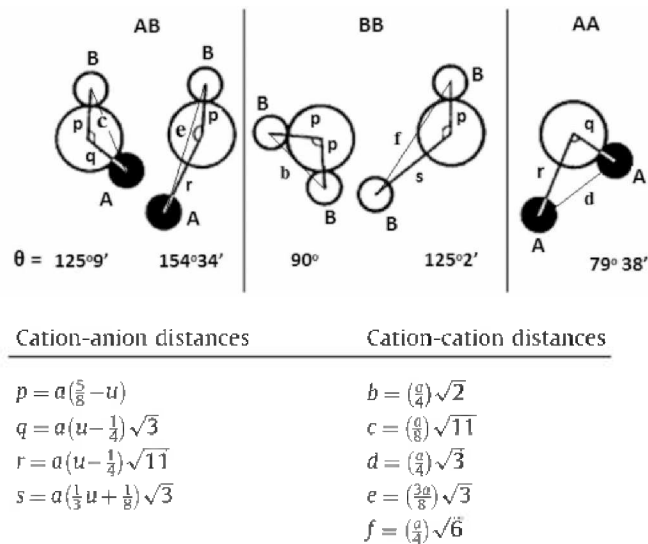


Рис. 1.3. Катіон-аніонні (Me-O) та катіон-катіонні (Me–Me) відстані у структурі шпінелі

Для шпінелі з прямою структурою ( $ZnFe_2O_4$ ) кисневий параметр перевищує значення  $3/8$ , тобто простежується зміщення іонів оксигену від їх рівноважних позицій в геометрично-ідеальній ґратці в кристалографічному напрямку  $[111]$ , що призводить до збільшення відстані між аніонами та катіонами в тетраедричному оточенні та зменшенням відстані між аніонами та октаедрокоординованими катіонами.[4]; найбільша відстань між аніонами при якій не відбувається відхилення від геометричних умов щільно упакованої ґратки складає  $0,935$  нм. У структурі  $CuFe_2O_4$  присутні чотири кристалічно-нееквівалентних види види розташування іонів  $Cu^{2+}$  (Рис. 1.4.). [5] Стала ґратки  $a$  ( $a$ ) феритових шпінелей лежить в діапазоні від  $0,82$  нм до  $0,85$  нм, кількість формульних одиниць, які припадають на одну елементарну комірку дорівнюють восьми. Середні радіуси катіонів у октаедрадричному ( $r_B$ ) і тетраедрдричному ( $r_A$ ) оточеннях можна обчислити згідно формули[6]:

$$r_A = (C_{Me^{2+}}^A)(r_{Me^{2+}}) + (C_{Fe^{3+}}^A)(r_{Fe^{3+}}) \text{ і } r_B = 1/2[(C_{Me^{2+}}^B)(r_{Me^{2+}}) + (C_{Fe^{3+}}^B)(r_{Fe^{3+}})].$$

В такому випадку теоретичне значення сталої ґратки  $a_{th}$  шпінелі обчислюється за допомогою співвідношення:

$$a_{th} = 8/3\sqrt{3} [r_A + R_0 + \sqrt{3}(r_B + R_0)],$$

де  $R_0 = 0,138$  нм – радіус іона оксигену  $O^{2-}$ .

Стала ґратки для фериту міді може змінюватися в широкому діапазоні.

Відповідно до проведених досліджень в роботі [7] для трьох зразків фериту міді кубічної симетрії, які були отримані методом золь-гель автогоріння і відпадених при трьох значеннях температури а саме 200, 500 і 800°C значення сталої ґратки становили 0,8372, 0,8364 і 0,3848 нм відповідно. Авторами [8] використано такий самий підхід до синтезу та отримано ферит міді в якому присутні як кубічна так і тетрагональна структури, а стала ґратки становить 0,8335 нм.

Значення сталої ґратки обчисленої в роботі [9] становить 0,8384 нм для матеріалу, який отримали методом співосадження.

Для структури шпінелі можливими є спотворення при переході до тетрагональної симетрії, яке можна вважати, як розтяг або стиск вздовж однієї з трьох осей куба (ефект Яна-Тейлора), а також структуру можна описати за допомогою групи симетрії  $F41/ddm$ . Однією із головних причин такого переходу являється присутність кооперативних ефектів в структурі іонного кристалу, в якому катіони перехідних металів перебувають в орбітально-вироджених станах. Отже ефект Яна-Тейлора це спонтанне спотворення симетрії координаційного поліедра при знятті виродження. При високих температурах зміни в структурі матеріалу, що виникають в обмеженій області без впливу на всю систему координаційних поліедрів вирівнюються та мають однакову ймовірність в трьох напрямках, і у випадку шпінелей структурний стан відповідає кубічній фазі.

При перевищенні певного значення концентрації катіонів які мають ступінь окиснення  $2+$  та зниженні температури шляхом накладання елементарних деформацій відбувається структурний фазовий перехід. Цей перехід супроводжується перетворенням кубічної структури на тетрагональне структурне впорядкування кристалу.

У структурі  $CuFe_2O_4$  катіони  $Cu^{2+}$ , які перебувають у деформованому октаедричному оточенні призводять до тетрагональної деформації структури ( $c/a > 1$ ). Для шпінельних структур у яких  $Fe^{2+}$  перебуває в тетраедричному оточенні і мають деформаційний тип  $c/a < 1$ . При зниженні симетрії шпінелі відбувається рі-



зміна її фізичних та хімічних властивостей. Ступінь інверсії шпінелі може змінюватися при переході з кубічної фази в тетрагональну і буде залежати від швидкості охолодження. Згідно з мікроскопічною теоретичною моделлю перехід між кубічною і тетрагональною фазами з погляду термодинаміки класифікується, як перехід першого роду, а ступінь оберненості структури безпосередньо залежить від тетрагонального спотворення. [10].

Структура фериту міді сформована щільноупакованою ґраткою іонів O, та має кубічну симетрію і відноситься до просторової групи Fm-3m. Іони купруму  $\text{Cu}^{2+}$  які мають орбітально-вироджені стани, можуть бути причиною тетраедричного спотворення кристалічної ґратки. [11] (Рис. 1.4).

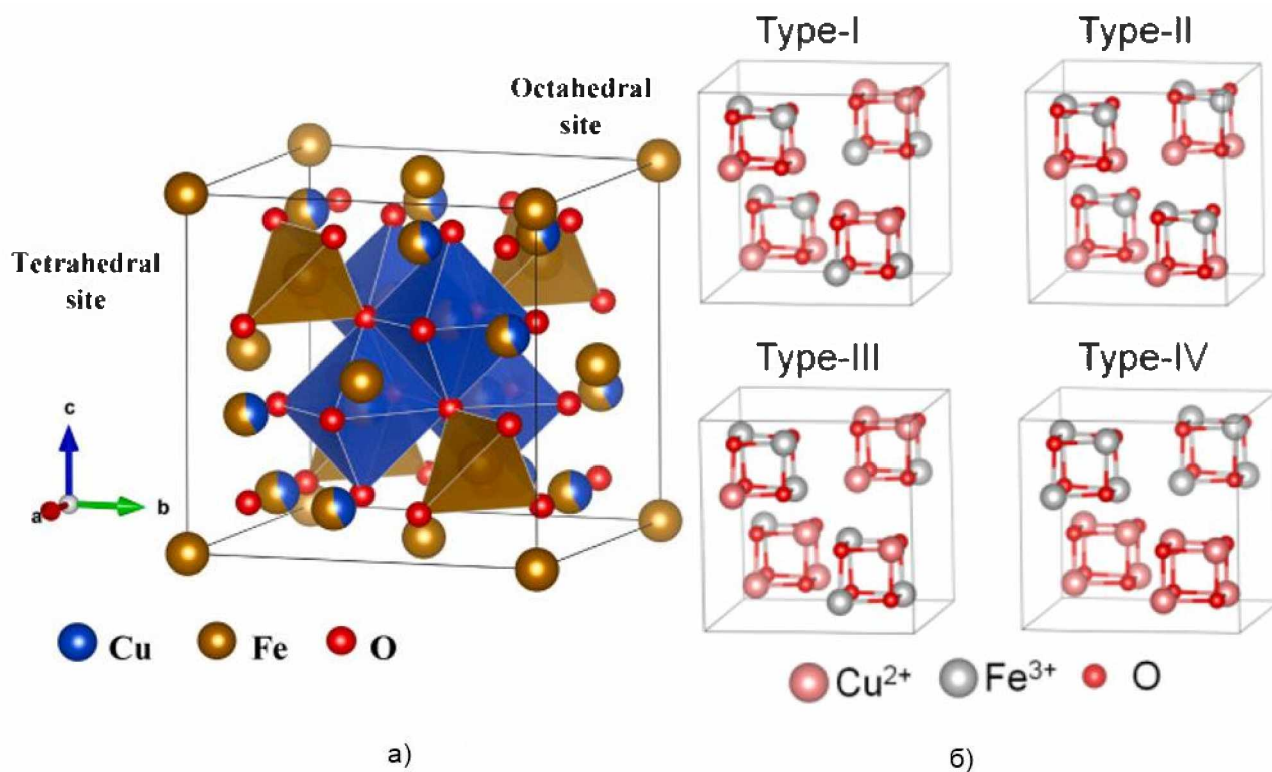


Рис. 1.4. Модель структури фериту міді  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [12]

При нагріванні в околі температур 900-1000°C та подальшим поступовим охолодженням у структурі  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  спостерігається зміна симетрії [13]

В роботі [14] отримані X-променеві дифрактограми  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  для кубічної та тетрагональної фаз рис. 1.5

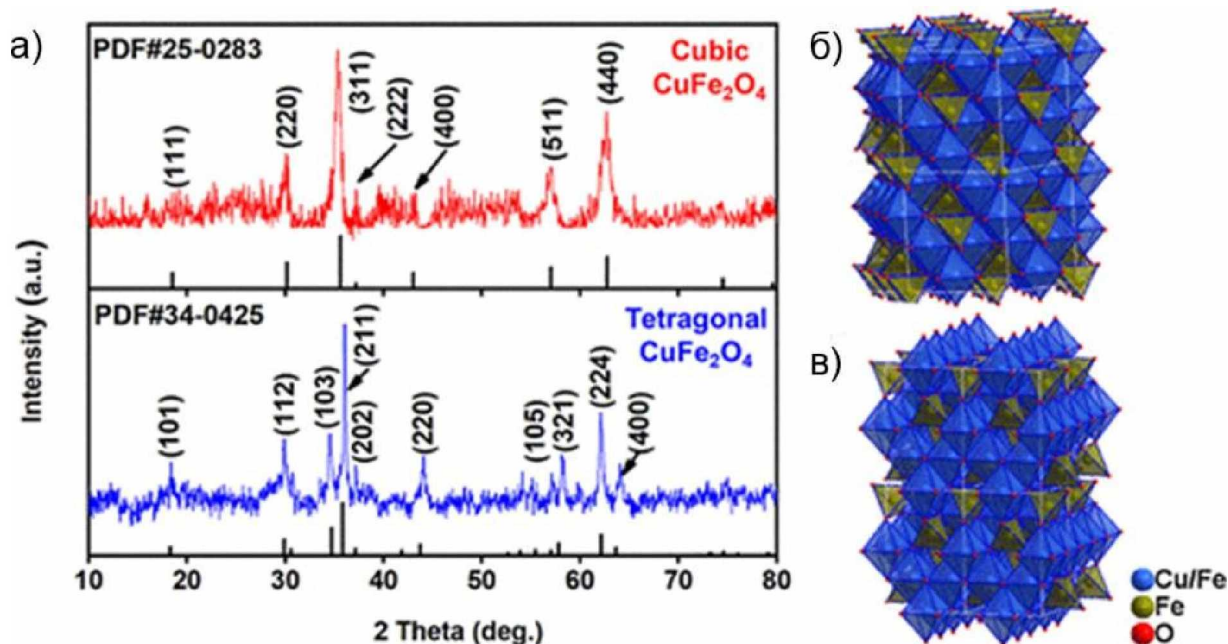


Рис. 1.5. X-променеві дифрактограми(а) для кубічної(б) та тетрагональної фаз фериту міді(в) [14]

## 1.2 Магнітні властивості фериту міді

Згідно з класичною теорією магнетизму Ланжевена–Кюрі, основним чинником наявності власних магнітних моментів іонів та атомів являється некомпенсовані спінові моменти електронів, які частково заповнюють d- або f-орбіталі. Електронна конфігурація для вільного атома заліза має вигляд  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ , видно, що d-орбіталь заповнена лише частково, що вказує на присутність некомпенсованого спінового моменту. Електронна конфігурація для вільного атома міді має вигляд  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$  (для перехідних елементів є типовим паралельне розташування спінів всіх п'яти електронів належних d-оболонці та для яких є притаманною менша енергія).

Розподіл 3-d електронів та локалізація відповідно до їх спінових магнітних моментів відповідають правилам Хунда. Отже магнітний момент вільного атома заліза володіє магнітним моментом чотирьох спінів ( $4\mu_B$ ), а вільний атом міді має d-орбіталь повністю заповнену d-орбіталь, поперана компенсація спінових магнітних моментів електронів, вказує на те що він є парамагнетиком.

Для іонів 3d-металів характерним є змінний ступінь окиснення, що визначає розподіл спінових магнітних моментів. Іон заліза  $\text{Fe}^{2+}$  магнітний момент складає  $4 \mu_B$ , а для  $\text{Fe}^{3+}$  це значення рівне  $5 \mu_B$ . З урахуванням спін-орбітальної взаємної значення магнітного моменту для іонів  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  рівні  $4,90 \mu_B$  і  $5,91 \mu_B$  відповідно. [15].

У результаті кулонівської взаємодії в кристалі потенціальна енергія паралельно орієнтованих спінів атомів у кристалографічно еквівалентних положеннях може бути меншою, ніж у випадку антипаралельних спінів. Це може призвести до формування єдиної орієнтації магнітних моментів для певної катіонної підґратки. У кристалі через кулонівську взаємодію потенціальна енергія спінів атома, які орієнтовані паралельно у кристалографічно-еквівалентних положеннях може бути меншою, ніж у випадку антипаралельних спінів, для певної катіонної підґратки це призводить до утворення єдиної орієнтації магнітних моментів. Іон міді має один неспарений електрон на 3d-орбіталі, тому значення магнітного моменту складає  $1,73 \mu_B$ . [15]. Ферошпінелі характеризуються антиферомагнітним впорядкуванням, в яких магнітні моменти іонів орієнтовані антипаралельно і займають тетрапозиції та октапозиції структури. Існування некомпенсованих магнітних моментів підґраток, вказує на феромагнітний тип магнітної мікроструктури (Рис. 1.6).

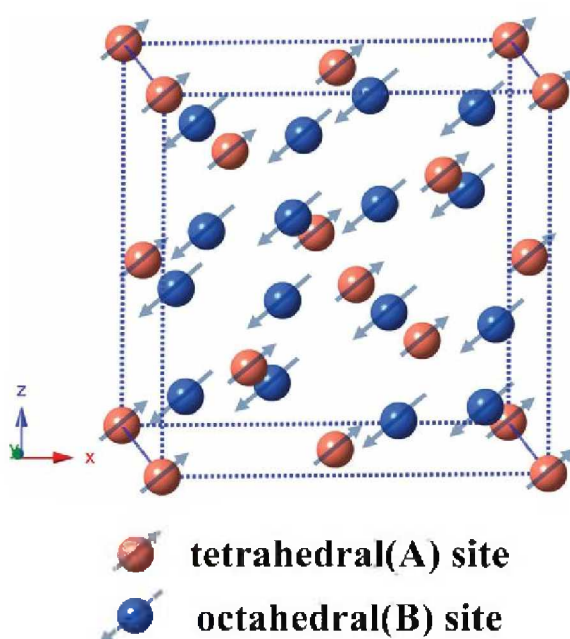


Рис. 1.6. Модель феромагнітного впорядкування в структурі шпінелі.

Загальний магнітний момент  $M$  для ферошпінелі можна записати у вигляді:  $M = M(B) - M(A)$ , де  $M(B)$  магнітний момент іонів в октаедричній координації, а  $M(A)$  – магнітний момент іонів в тетраедричній координації. Структуру  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  можна описати формулою  $(\text{Cu}_{1-\gamma}\text{Fe}_\gamma)_\text{A}[\text{Cu}_\gamma\text{Fe}_{2-\gamma}]_\text{B}\text{O}_4$ , де  $\gamma$  – величина ступеня інверсності. В ідеальному випадку при інверсності шпінелі ( $\gamma = 1$ ) структурна формула буде виглядати  $(\text{Fe}^{3+})_\text{A}[\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_\text{B}\text{O}_4$  і загальний магнітний момент рівний  $1,73 \mu_B$ . У загальному випадку зміни ступеня інверсності  $\gamma$  в діапазоні  $0,5 \leq \gamma \leq 1$  були розраховані сумарні магнітні моменти іонів в тетраокординаціях і октакоординаціях, що припадають на одиницю формульної структури (Рис. 1.7).

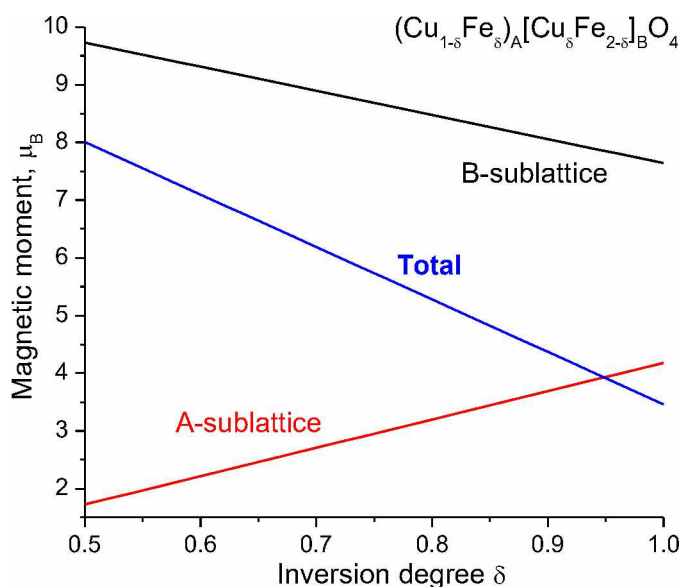


Рис. 1.7. Зв'язок між магнітними моментами окремих магнітних підґраток і загального магнітного моменту, який припадає на одиницю формульної структури  $(\text{Cu}_{1-\gamma}\text{Fe}_\gamma)_\text{A}[\text{Cu}_\gamma\text{Fe}_{2-\gamma}]_\text{B}\text{O}_4$ , як залежність ступеня інверсності  $\gamma$  (власний розрахунок).

Отже теоретичний зв'язок між магнітним моментом  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  та ступенем інверсності має вигляд  $M = 12,55 - 9,1 \gamma$ .

Отримані дані при обчисленнях узгоджуються з результатами, які отримані в роботі [16]

### 1.3 Механізми електропровідності матеріалів зі структурою шпінелі на прикладі $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Основний стан електронної будови матеріалів із структурою шпінелі, як магнітного ніпвпровідника характеризується тим, що зовнішні оболонки аніонів є повністю заповнені, а зовнішні оболонки катіонів залишаються порожніми. Для катіонів внутрішні d-оболонки не повністю заповнені, але існування сильного зв'язку між електронами, які перебувають на d-підрівні локалізуються на "своїх" атомах і не беруть участі в перенесенні заряду. Зона провідності утворюється в наслідок гібридизації частково заповнених та незаповнених станів електронних оболонок у катіонах. Валентна зона формується через перекриття електронних d-оболонок катіонів металу та зовнішніх оболонок кисневих аніонів. Для участі електрона, який знаходиться на частково заповненій d-орбіталі у процесах зарядового транспорту, йому необхідно отримати енергію активації  $E_v$ . Делокалізація електрона призводить до зменшення його енергії до величини енергії  $E_d$ . При умові  $E_v > E_d$  утворюється заборонена зона  $\Delta E = E_v - E_d$ . Енергія  $E_v$  для d-електронів може приймати досить низькі значення, внаслідок чого значення енергії ширини додаткової забороненої зони знижується практично до нуля, а тому 3d-електрони братимуть участь в утворенні провідності, вклад такого механізму мінімальний в загальну провідність. Для ферошпінелей, що є феромагнітними напівпровідниками, обмінна взаємодія між s-електронами та d-електронами призводить до розщеплення станів, які утворюють зону провідності, з формуванням двох підзон. Ці підзони відповідають станам електронів з протилежнонапрямленими спінами:  $+1/2$  та  $-1/2$  відповідно. Іншими словами, спінові магнітні моменти електронів можуть бути спрямовані паралельно або антипаралельно до сумарного вектора намагніченості. При температурах значно нижчих за температуру Кюрі заповненими будуть тільки ті електронні стани, розташовані поблизу дна нижньої зони (спін рівний  $+1/2$ ), тобто електрони будуть поляризовані за спінами. У випадку  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  температура Кюрі рівна 710 К та майже не змінюється, якщо матеріал переходить з мікроструктурного стану в наноструктуриний [17].

У ферошпінелях суперпозиція електростатичних і спінових взаємодій

спричиняє магнітні напівпровідникові механізми зарядового транспорту та будуть характеризуватися різними температурними залежностями провідності та значеннями рухливості. Можливим є перенесення електронів або дірок, як у випадку немагнітних напівпровідників. Термічно-активна провідність буде залежати від температури відповідно до класичного співвідношення [18]

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{W_t}{kT}\right],$$

де  $T$ —температура;

$W_t$ — енергія активації теплових переходів;

$k$ — стала Больцмана;

$\sigma_0$ — питома провідність при  $T \rightarrow 0$ .

Також можливе утворення поляронів, як квазічастинок та їх транспорт в кристалі, що утворюється з електрона та області поляризації кристалічної ґратки, внаслідок чого передбачається пружна ґраткова деформація та утворення фононного «шлейфу», який буде супроводжувати електрон. Частка іонного зв'язку для феритів із структурою шпінелі складає від 0,75 до 0,80 та буде зростати у випадку заміщення іонів заліза, тобто електрони провідності не будуть повністю вільними та будуть перебувати перебувають в поляризованому стані.

Полярони мають ефективну масу, яка може бути значно більшою, ніж маса вільного електрона, через те, що разом з електроном у кристалі рухається область поляризації ґратки внаслідок сильної електрон-фононної взаємодії.

При сильній електрон-фононній взаємодії полярони мають ефективну масу, яка може бути значно більшою, ніж маса вільного електрона, тому що у кристалі разом із ним рухається область поляризації ґратки. Таким чином утворюється полярон малого радіусу, який буде локалізований на аніонній або на катіонній вакансії.

Переміщення поляронів із малим радіусом здійснюється за так званим перескоковим (перколяційним) механізмом між еквівалентними позиціями у кристалі. Катіону для стрибка потрібна енергія активації перескоку, вона дорівнює роботі, яку потрібно затратити на поляризацію певної області кристалічної ґратки. Поляронну провідність можна описати співвідношенням :

$$\sigma = \frac{ne^2 d^2 \nu}{kT} \exp \left[ -\frac{W_H}{kT} \right],$$

де  $A = \frac{ne^2 d^2 \nu}{kT}$  – коефіцієнт, який є функцією, яка залежить від частоти перескоку «носія»;

$d$  – величина яка рівна відстані між локалізованими станами в ґратці шпінелі;

$e$  -заряд електрона;

$n$  – кількість носіїв заряду на одиницю об'єму;

$\nu$  – гранична частота активації перколяційного процесу, яка залежить від фонного спектру кристалу.

У роботі [19] розраховано енергію активації поляронного механізму для  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  величина, якої становить 0,4 еВ.

Значення енергії полярону та величина його радіусу встановлюється з умови зменшення повної енергії поляризованого електрона. Її складовими є кінетична енергія, пов'язана з обертанням полярону і потенціальна енергії, яка пов'язана із взаємодією електрона з поляризованою областю. В даних умовах значення енергії полярону і величини радіусу визначаються з умови мінімізації повної енергії поляризованого електрона, яка складається з кінетичної енергії його обертання в траєкторії радіусу  $r$  і потенціальної енергії взаємодії електрона з поляризованою областю ґратки.

Інший механізм переносу носіїв заряду в шпінельних структурах подібний до переміщення електронів у домішковому напівпровіднику, при якому електрони переміщуються між донорами враховуючи статичний чинник тривалості локалізації носія близько до відповідного іонізованого донора.

Для антиферомагнітної шпінелі особливість температурної залежності електропровідності являється відсутність локального мінімуму у зоні температури фазового переходу Нееля  $T_N$ . Різні механізми провідності з різними значеннями енергії активації та різними залежностями провідності, які залежать від температури, були відмічені в роботі, але не були інтерпретовані, проте це явище ще не було інтерпретоване. [20] (Рис. 1.8.).

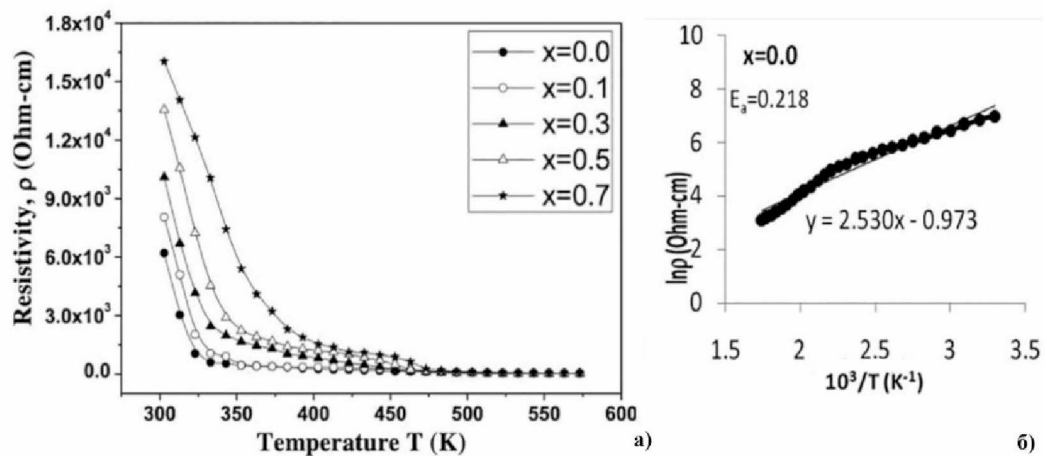


Рис. 1.8. Залежності температури питомого опору матеріалів  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$  і  $0.7$ ) (а) і побудова Ареніуса при  $x=0$  (б) [20]

Ферит міді це напівпровідник n- та р-типу із значенням ширини забороненої зони приблизно 1,15 еВ. [21] Отже провідність шпінельного матеріалу залежить від розмірів частинок, стану поверхні та концентрації дефектів.

#### 1.4 Методи синтезу ультрадисперсних шпінельних оксидів

Частинки з нанорозмірами оксидних матеріалів можна отримати за допомогою двох концептуальних підходів: "зверху вниз" та "знизу догори". Обидва підходи мають спільні вимоги, які визначають критерії ефективності та можливість використання певного методу. Серед основних вимог є можливість здійснювати контроль за розмірами і формою частинок, дисперсією розмірів, а також здатність синтезувати анізотропні частинки несферичної форми. У обох випадках для усунення (або значного зменшення) взаємодій між частинками використовується модифікація поверхні отриманих частинок з метою мінімізації величини їх поверхневої енергії. Для досягнення цієї мети можливе використання матриці, пасиваторів і додаткових середовищ. Методика ефективного синтезу повинна бути досить простою у виконанні, технологічно недорогою та легко відтворюваною. Вибір методу синтезу є вкрай важливим, оскільки він впливає на властивості кінцевого продукту. При осадженні складних сполук з парової фази важливо дотримуватися стехіометрії та забезпечити фазову однорідність продукту.



В ході синтезу методом магнетронного розпилення проблематично забезпечити однорідний розподіл різних елементів по товщині. У механохімічному диспергуванні порошкових оксидів втрачається їх фазовий склад. Для феритів у всіх випадках порушується аніонна стехіометрія.

#### *Нанодиспергування компактного матеріалу*

Метод диспергування оксидів перехідних металів в яких застосовуються млини з різним принципом роботи має переваги, а саме можливість отримати матеріали у великих кількостях. Але існує межа механічного подрібнення, що ускладнює досягнення високого рівня дисперсності подрібнення та неможливістю отримати малий розподіл частинок за розмірами. [22].

Великі енергетичні навантаження на матеріал спричиняють інтенсивну взаємодію наночастинок із середовищем в якому відбувається диспергація (ефект Кіркендала).

Для отримання нанодисперсного  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  існує кілька прикладів успішного застосування механохімічного диспергування, включаючи ті, які були зазначені авторами [23]

За допомогою метода помолу досягнуто суміш кубічної і тетрагональної фаз  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , середній розмір частинок яких складає 9 нм

Автори [24] отримали аналогічний результат при використанні кульового млина. Одним із видів механохімічного диспергування можна розглядати використання ультразвукового подрібнення речовин, з які було переведено у колоїдні розчини, такий спосіб є ефективний для речовин із шаруватою будовою. В дані роботі етап ультразвукового диспергування був необхідним і невід'ємно необхідним етапом процесу одержання колоїдів оксиду графену, як складова протоколу синтезу нанокompозитів фериту міді/відновлений оксид графену.

В [25] було застосовано аналогічний підхід та було одержано суміш кубічної і тетрагональної фаз фериту міді, розміри частинок матеріалу складали 35-40 нм. Даний матеріал можна застосувати в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів, а також як матеріал для фотокаталізаторів. Також в роботі автори [26] застосували сонохімічний синтез та отримали кубічний

$(\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{0.80})_{\text{A}}[\text{Cu}_{0.80}\text{Fe}_{1.20}]_{\text{B}}\text{O}_4$ , розміри частинок якого 8 нм (Рис. 1.9).

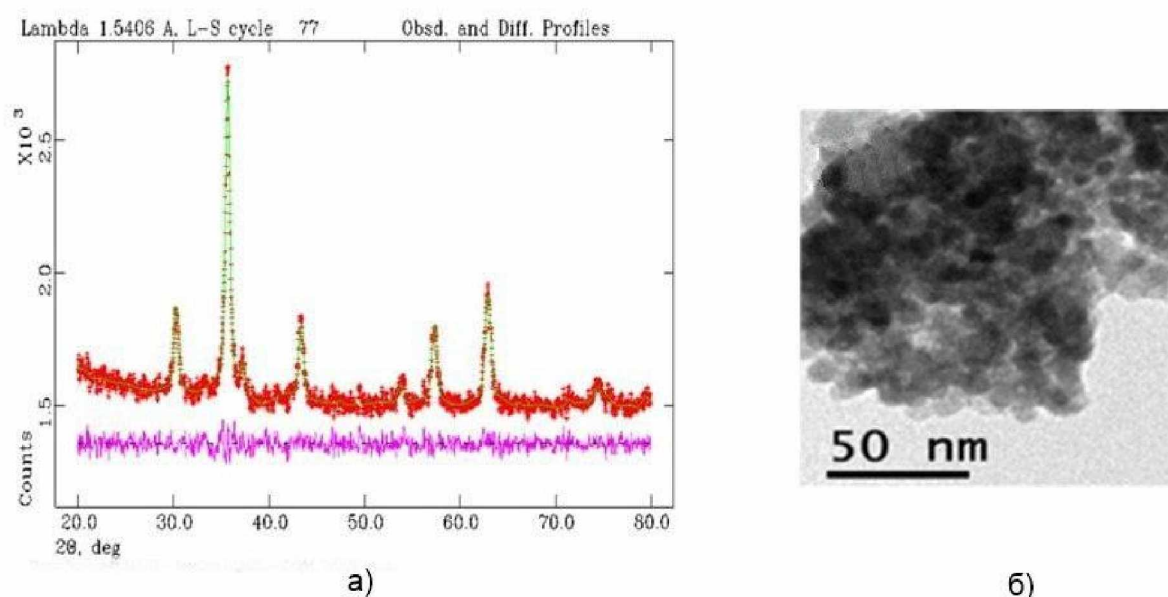


Рис. 1.9. Дифракційні картини(а) і ТЕМ зображення(б) наночастинок кубічного  $(\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{0.80})_{\text{A}}[\text{Cu}_{0.80}\text{Fe}_{1.20}]_{\text{B}}\text{O}_4$  отриманого сонохімічним методом [26]

Методи електрохімічного генерування і електроерозії відносяться до методів механічного диспергування, такі методи рідко використовуються для синтезу оксидів, які мають структуру шпінелі. В [27] втори отримали ферит міді електрохімічним окисленням сплаву  $\text{CuFe}_2$ . Найчастіше для отримання наночастинок ферошпінелі в тому числі і  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  застосовують хімічні конденсаційні методи.

#### *Методи хімічного співосадження*

Методи хімічного осадження (*співосадження*) включають у себе процес спільного осадження гідроксидної та оксидної фази зазвичай із водного розчину прекурсорів. Три види хімічного осадження, які є розповсюдженими, включають гідроксидний, оксалатний та карбонатний методи. Для осадження гідроксидів в якості вихідних реагентів використовую їхні ацетати або нітрати, в ролі коагуляторів використовують розчини аміаку або лугу. Для осадження оксалатів та карбонатів в якості вихідних реагентів використовують нітрати або ацетати перехідних металів, а в якості осадників застосовують суміші щавелевої кислоти ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) та аміаку, гідрокарбонату амонію, щавелевої кислоти і триетиламіном, карбонатів натрію чи тетраметиламонію. Осадження здійснюють при значенні рН більше 8, яке досягається шляхом введенням розчину аміаку або гідроксиду

натрію. Цей метод є технологічно простим та ефективним і часто використовується для синтезу наночастинок феритів, зокрема  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Автори [9] отримали матеріал з середнім розміром частинок в діапазоні від 8 до 10 нм, що близький до аморфного, який після відпалу при температурі  $600^\circ\text{C}$  переходить у монофазний кубічний  $(\text{Cu}_{0.23}\text{Fe}_{0.77})[\text{Cu}_{0.77}\text{Fe}_{1.23}]\text{O}_4$  (Рис. 1.10, а).

За допомогою месбауерівської спектроскопії встановлено, що ступінь інверсності буде зростати із збільшенням температури відпалу, а також після прожарювання матеріалу при температурі  $1000^\circ\text{C}$  параметр  $\gamma$  рівний одиниці (Рис. 1.10, б).

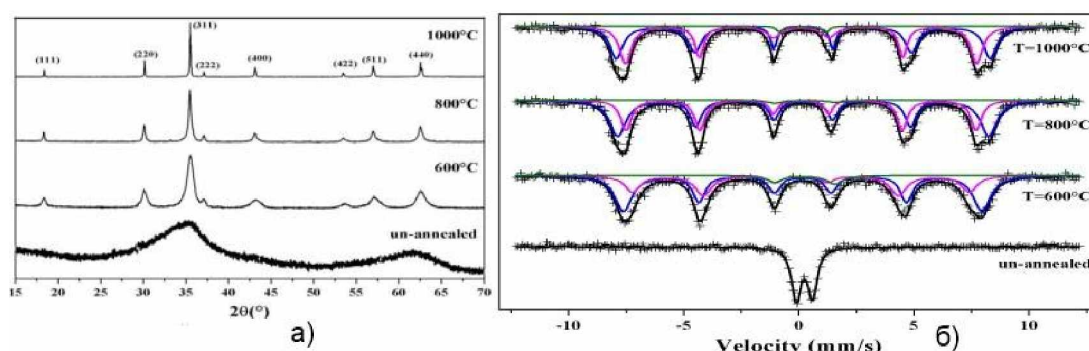


Рис. 1.10. Дифрактограми (а) та месбауерівські (б) спектри кубічного  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  одержаного методом співосадження і відпаленого при температурах  $600$ ,  $800$  та  $1000^\circ\text{C}$  [9].

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  було успішно синтезовано в [28] та зроблено порівняльний аналіз використання методу золь-гель синтезу у середовищі гліколю та осадження у водному розчині.

В одному випадку було отримано нанорозмірний  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  з кубічною фазою, а для випадку неводного середовища тетрагональну фазу з розмірами частинок більших ніж у випадку водного розчину. Перевагою методу співосадження є можливість контролювати розміри частинок у межах  $5 - 100$  нм за допомогою регуляції процесів нуклеації зародків та їхньої подальшої коагуляції. У той же час, основним чинником, що впливає на розмір частинок, це швидкість реакції нуклеації, що залежить від умов збільшення рівня рН у реакційному середовищі.

Забезпечити рівномірну зміну рівня рН у всьому об'ємі реакційного сере-

довища майже неможливо, та це створює проблеми контролю за розмірами частинок.

Морфологію синтезованих матеріалів буде визначати концентрація прекурсорів, оскільки це впливає на швидкість нуклеації. При високих швидкостях нуклеації не відбувається ріст частинок, і результат синтезу має кристалічно-організовану структуру, що утворюється агломератами наночастинок. При отриманні оксидів, які мають вузький розподіл за розмірами потребує контролю концентрації розчинів вихідних речовин.

Для одержання частинок оксидної фази, які б мали вузький розподіл за розмірами, потрібно забезпечити регулювання концентрації розчинів вихідних речовин. Обмежувачими факторами виступають тепловий та масовий перенос в ході експерименту. Золь-гель метод є близьким за концепцією до метода осадження, який складається з етапів взаємодії гідрокомплексів перехідних металів та утворенням колоїдного розчину (золю) і плавним вилученням розчинника і трансформацією в гелеву систему. Утворення гелю може призводити до утворення полімерних чи міцелярних гелів.

У першому випадку параметри осадження встановлюються присутністю у розчині іонів, які компенсують ПЕШ на поверхні міцел, або за рахунок просторових чинників, взаємозалежних з агломерацією та асоціацією колоїдних частинок. У другому випадку ключовим фактором є швидкість проходження хімічних реакцій, які контролюють розгалуженість і ріст полімерного ланцюга, утвореного у цьому реакційному середовищі. Метод золь-гель широко застосовується для синтезу складних оксидів, зокрема для ферошпінелей з нанорозмірними частинками. Його перевагами є гнучкість технології синтезу та можливість контролювати процес нуклеації частинок фериту за допомогою різноманітних факторів. Однак це може стати недоліком у випадку нечіткого контролю за умовами синтезу. Важливою перевагою методу є здатність високо гомогенізувати систему вихідних речовин у реакційному середовищі.

Склад та структурні характеристики кінцевого продукту залежать від стадії утворення золю, а важливі стадії такі як старіння та дегідратація гелю будуть

визначати морфологію. Реакція поліконденсації протікає протягом всієї стадії старіння гелю в реакційному середовищі. На стадії первинної поліконденсації утворення полімерних ланцюгів (які формуються із гідрокомплексів та зародків частинок), відбувається доповнення ланки ланцюгів, що веде до зближення гідроксильних груп, які знаходяться на поверхні, в свою чергу відбувається продовження протікання реакцій поліконденсації та при яких структура гелю перебуває при умові присутності пор різного розміру під впливом сил поверхневого натягу.

Рівень рН реакційного середовища є надзвичайно важливим фактором, при рівні рН який складає від 2 до 5 (кисле середовище) гідроліз відбувається швидше ніж поліконденсація і стадію утворення гелю визначає кінетика процесу конденсації. За таких умов у всьому об'ємі реакційного середовища формується значна кількість олігомерних або мономерних гідрокомплексів. Результатом є утворення розгалужених полімерів, сформованих внаслідок DLA (реакції дифузійно-обмеженої агрегації кластерів), яка протікає у всьому об'ємі середовища в якому відбувається дана реакція. Отже гель утворюється порівняно малими розмірами кластерів та містять мікропори і мезопори (дрібні пори). (Рис. 1.11).

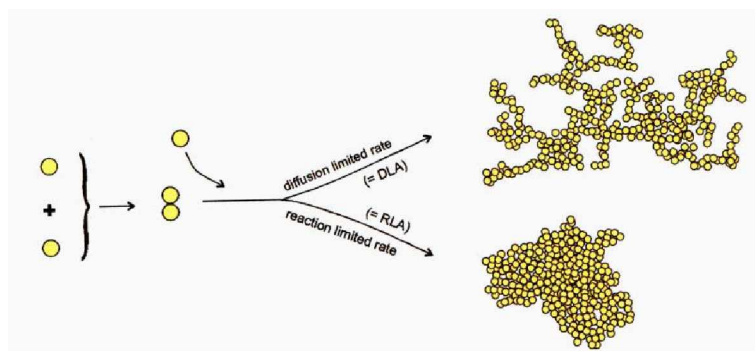


Рис. 1.11. Схема яка відображає процес агломерації, який обмежений дифузійною (DLA) та призводить до утворення агрегатів низької фрактальної мірності і процес агрегації, який обмежений швидкістю поліконденсації (RLA) та призводить до утворення вищої фрактальної розмірності [29].

Обмежуючою стадією процесу гідролізу, який протікає з реакцією в лужному середовищі з обмеженою швидкістю поліконденсації (RLA). Реакції поліконденсації, які проходять локально з утворенням центрів конденсації, внаслідок

цього гелю утворюється кластерами порівняно більшими розмірами та має мезопори і макропори (великі пори) (Рис. 1.12).

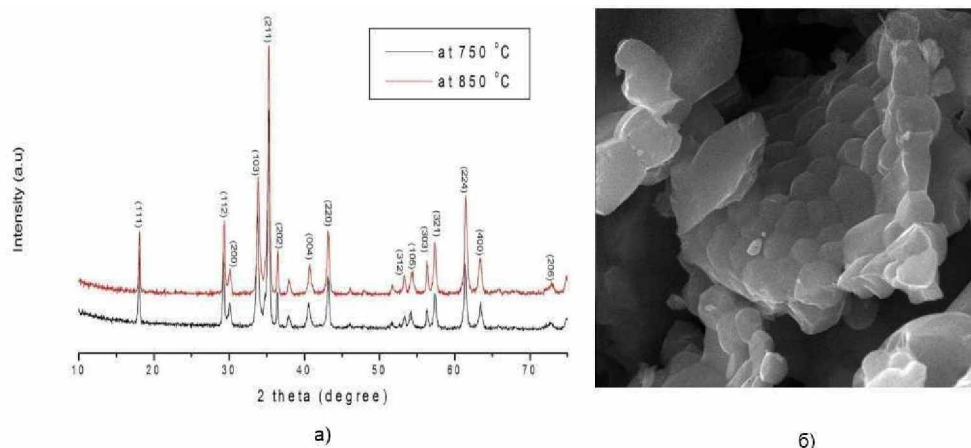


Рис. 1.12. Дифрактограма (а) і SEM зображення наночастинок (б) тетрагонального отриманих отриманого золь-гель методом з наступною термообробкою при 750°C та 850°C [30]

В [30] метод золь-гель синтезу використано для тетрагонального фериту міді з розмірами частинок 16нм. Ці характеристики дозволили застосувати синтезований матеріал в якості поглиначів мікрохвильового випромінювання. В роботі [31] синтезовано тетрагональний  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  та застосовано як фотокаталізатор для окислення  $\text{CO}$ . Автори [32] Для одержання  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  тетрагональною симетрії з розміром частинок 37 нм застосували золь-гель метод. Також даний метод дає змогу отримати наночастинки фериту міді з кубічною симетрією. До прикладу в [33] Отримано частинки  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , розміри яких знаходяться в діапазоні від 7 нм до 130 нм та є композитом  $\text{SiO}_2$ . Автори [34] спостерігали перехід від кубічної симетрії до тетрагональної після відпалу отриманого фериту міді за допомогою золь-гель методу. Отже можна зауважити, що тетрагональною симетрією в більшості випадків є високотемпературною, тобто після термохімічної обробки відбувається перехід від кристалічно-розпорядкованої або кубічної фази в тетрагональну. Одним із важливих і поширених методів є різновид золь-гель синтезу  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  який має шпінельну структуру це метод золь-гель самоспалювання або автогоріння. [35]. У порівнянні з традиційним золь-гель методом, особливістю цього методу є отримання золей з катіонних гідрокомплексів, які утворюються



за участі органічних лігандів на початковому етапі. Наступні стадії утворення гелю та старіння закінчуються після вилучення води з гелю та переходом в ксерогель. На початку такої стадії відбувається реакція горіння органічних складових гелю з виділенням тепла (екзотермічна реакція). Виділення тепла в екзотермічній реакції є рушійною умовою для дифузії катіонів і утворення оксидної фази. В залежності від вибору комплексоутворювача температура горіння буде коливатися від 600 до 1000°C. В якості вихідних речовин катіонів зручно використовувати саме нітрати перехідних металів, тому що при їх термічному розкладі утворюється оксид  $\text{NO}_3$ . Вид металоорганічних комплексів, кількість металорганічних сполук, які перебувають у газоподібному стані та є компонентами гелю, а також температура горіння залежить від вибору органічної складової. Такий метод із застосування сечовинив ролі хелатоутворювача застосовано при отриманні  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  кубічної симетрії з розмірами частинок, які знаходяться в діапазоні від 14 до 18 нм (Рис. 1.13) використано авторами [36]

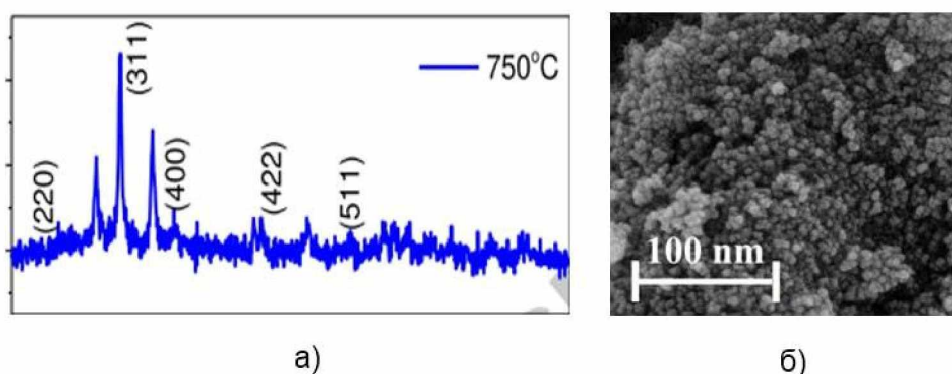


Рис. 1.13. Дифрактограма(а) і SEM зображення(б) поверхні наночастинок фериту міді кубічної симетрії, які отримані методом золь-гель авто горін самоспалювання при наступній термічній обробці  $t = 750^\circ\text{C}$  [36]

Зазвичай, розміри частинок феритів у діапазоні від 10 нм до 15 нм є скоріше винятком, ніж правилом при використанні методу золь-гель самоспалювання, і зазвичай розміри частинок значно перевищують ці значення. Автори [17] одержали  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  з одночасною присутністю як кубічної так і тетрагональної фазами із середніми розмірами частинок від 36 нм до 96 нм, в якості комплексоутворювача використовувався гліцин.

Можна окремо виділити гідротермальний метод синтезу нанодисперсних оксидів, які мають структуру шпінелі. Перший етап цього методу схожий на «класичний» метод золь-гель синтезу, але наступний етап включає гідротермальну обробку сформованого золя в реакторі високого тиску.

Перевага гідротермального методу синтезу полягає в можливості збільшення розчинності кількості неорганічних сполук у водних середовищах за температур, які знаходяться в межах від 150°C до 240°C та тисків в діапазоні від  $20 \cdot 10^5$  Па до  $150 \cdot 10^5$  Па, що водночас сприяє підвищенню швидкостей дифузійного перенесення компонентів.[37]. Роботі авторами [38], було одержано нанодисперсний кубічний  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  з слабоагломерованими. Розмір частинок є близькими між собою (Рис. 1.14) та визначався прямим методом (ТЕМ), а розраховувався за даними отриманими за допомогою X-променевої дифракції.

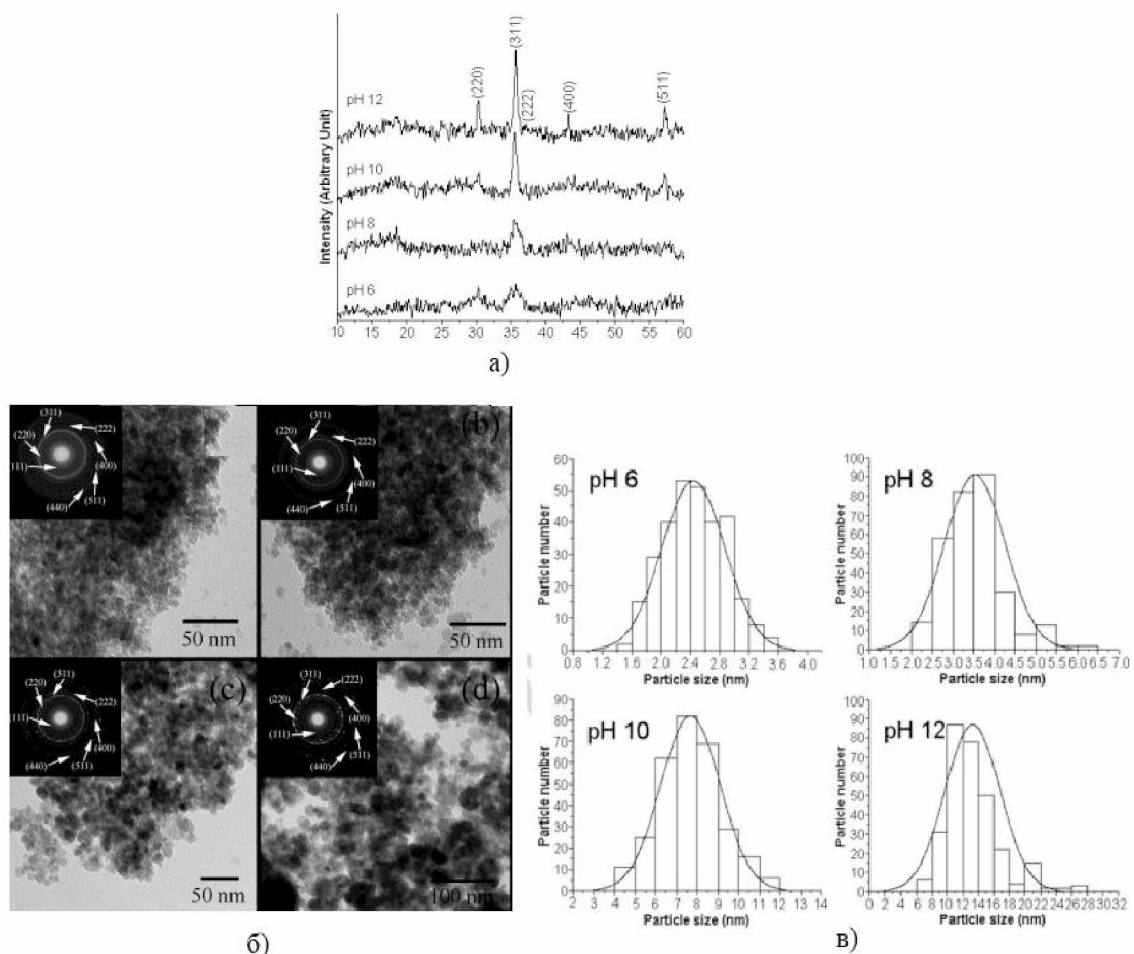


Рис. 1.14. Дифрактограми наночастинок кубічного тфериту міді, який отримано гідротермальним методом при різних рівнях рН реакційного середовища (а) і їхні ТЕМ зображення (б), а також розподіли пор за розмірами(в) [38]



Гідротермальний метод відзначається можливістю отримання частинок з надзвичайно малими розмірами. Для зазначеної роботи було отримано кубічний  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  з розмірами частинок 2.4 при значенні  $\text{pH}=6$ , 3.5, при значенні  $\text{pH}=8$  та при значенні  $\text{pH}=14$  нм.

Також перевага гідротермального методу полягає в можливості контролю за розмірами частинок та їхньою формою, за допомогою введення в реакційне середовище ПАР (поверхнево-активних речовин) або речовин, які контролюють форму. Компоненти реакційного середовища можуть впливати на структурні впорядкування продуктів реакції. В [39] отримано наночастинки фериту міді з тетрагональною симетрією розміри яких знаходяться в діапазоні від 10 нм до 25 нм, а частинки призматичної форми отримувались при застосуванні броміду цетилтриметиламонію (Рис. 1.15).

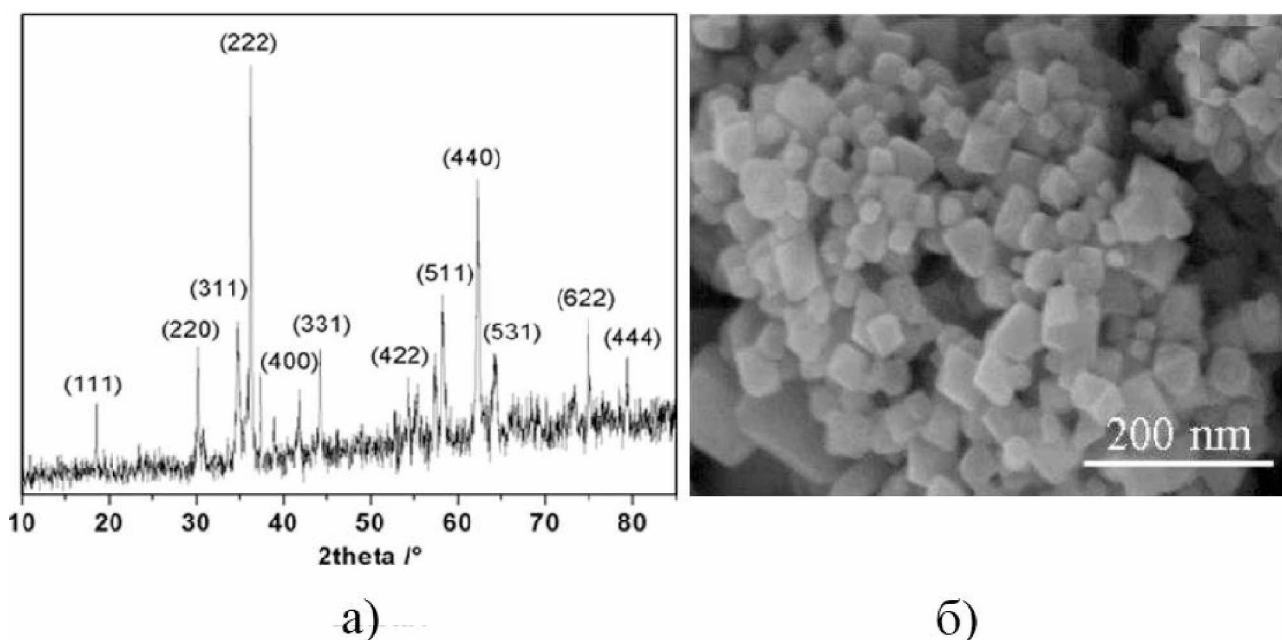


Рис. 1.15. X-променеві дифрактограми(а) і зображення ТЕМ(б) наночастинок кубічного фериту міді отриманого гідротермальним методом в присутності СТАВ [39]

Водночас, автори [40] за допомогою гідротермального методу при температурі  $180^\circ\text{C}$  впродовж 24 год одержано  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  частинки форми нанодисків та нанокубів без застосування ПАР (Рис. 1.16.)

В [41] кубічна фаза  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  одержувалася при різних рівнях  $\text{pH}$  від 9 до 12

з кроком 1 реакційного середовища. В дисертаційній роботі було застосовано гідротермальний метод для отримання нанодисперсного  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  та наноконпози- тів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ .

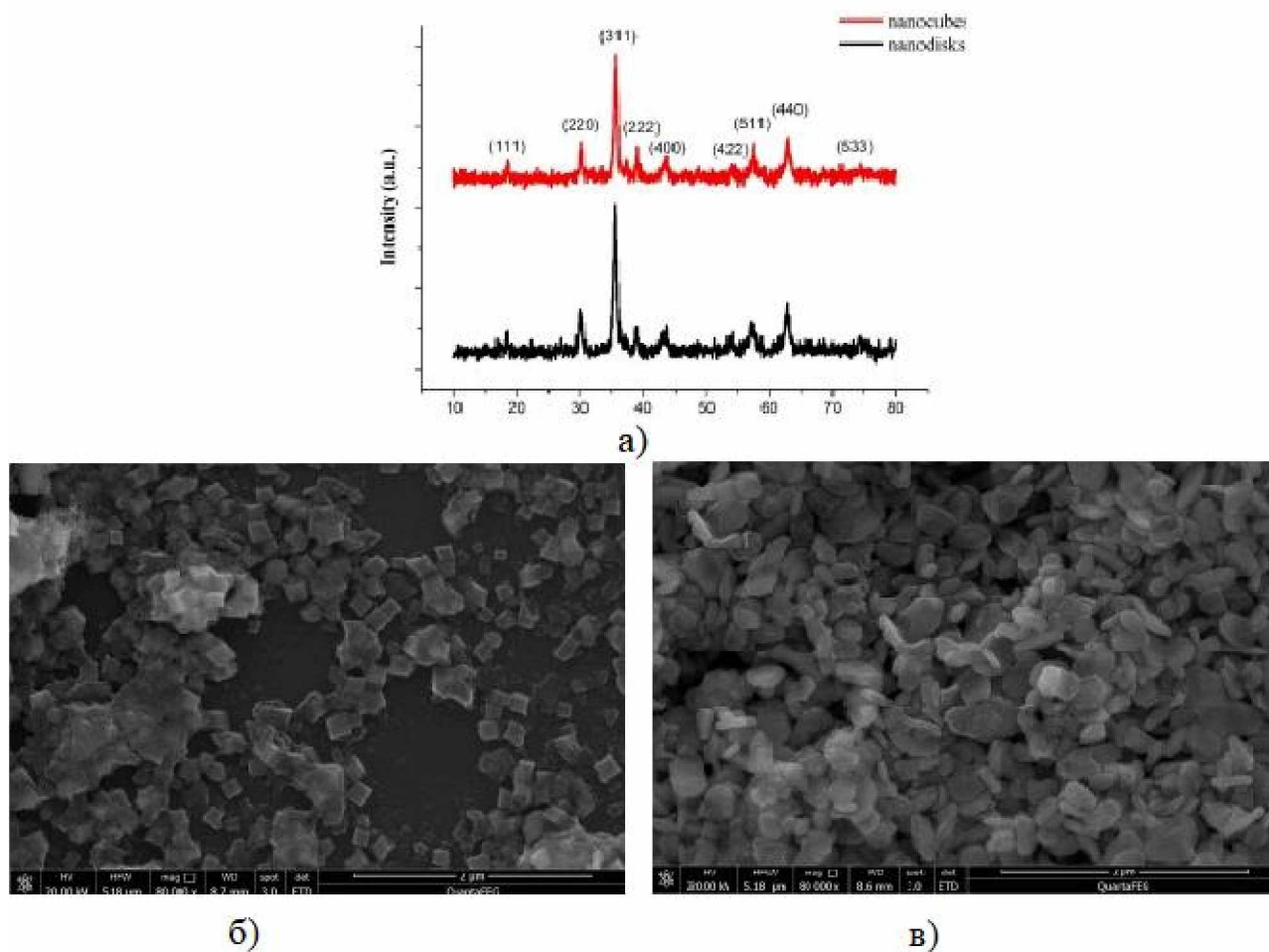


Рис. 1.16. X-променеві дифрактограми(а) та зображення TEM і розподіли пор за розмірами для наночастинок кубічного фериту міді одержаного гідротермальним методом при різних рівнях рН реакційного середовища [38]

### 1.5 Оксиду графену та його моделі будови

Оксид графену (GO)- це хімічна сполука з багатьма компонентами, що складається з пакетів графенових листів. Атоми карбону на поверхні цих листів утворюють кисневмісні функціональні групи різного роду з ковалентними зв'язками. На сьогоднішній день не існує загальноприйнятої будови оксиду графену,

і було запропоновано кілька моделей для його опису [42]. Різниця в експериментальних даних стосовно будови, хімічного складу та морфології оксиду графену є наслідком нестабільності його характеристик, можливості змін в широких межах співвідношення вуглецю та кисню з одночасною відсутністю точних аналітичних методів для аналізу властивостей квазидвомірних нанодисперсних матеріалів.

На вихідних стадіях вивчення будови оксиду графену дослідники спочатку представляли його як об'єднання окремих графенових шарів, які утворюють частину регулярної кристалічної ґратки графіту, якщо на базальних площинах такого матеріалу будуть присутні ланки C-O-C. Приведемо у приклад модель Хоффмана-Холста (Рис. 1.17), яка враховує епоксидні групи котрі розміщенні на поверхні базисних площин графіту. Продовжуючи дослідження наступною моделлю була модель Руесса, яка вводила ідею присутності в базальних площинах частинок ґратки графіту гідроксильних груп. Представлена модель допускала можливість переходу від  $sp^2$ - до  $sp^3$ -гібридизації через регулярні повторення ланок. У цій моделі четверта частина гексагональних ланок, включала епоксидні групи в положеннях 1 та 3, крім того у четвертому положенні знаходилися гідроксильовані епоксидні групи. Цей підхід базувався на аналізі структури полімерних утворень аналогічних до  $(CF)_n$ , де прогнозувалося утворення зв'язків C-F та цілковитої регібридизації  $sp^2$  зв'язків притаманних для графіту до  $sp^3$ -стану, який є властивим для циклогексильних структур [43]. Шольц та Бой, розробили більш складну модель, в якій епоксидні і ефірні групи заміщувалися регулярними хінонними групами, прикріплених до поверхні графенових листів [44]. Суттєвим стала модель Нака-

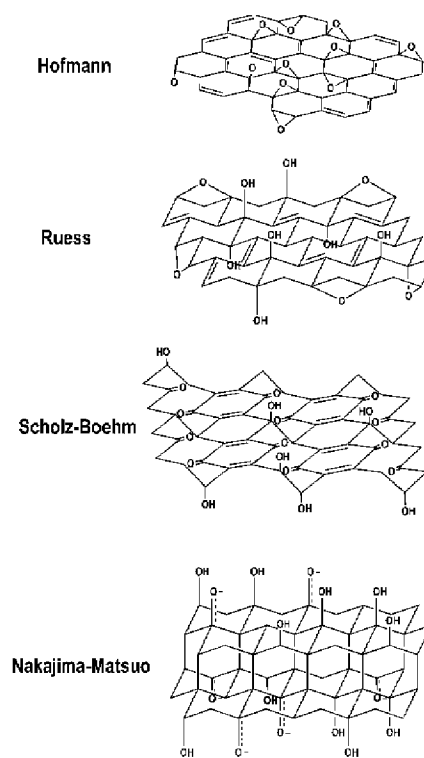


Рис. 1.17. Моделі структури оксиду графену

ма (Рис. 1.17), яка враховує епоксидні групи котрі розміщенні на поверхні базисних площин графіту. Продовжуючи дослідження наступною моделлю була модель Руесса, яка вводила ідею присутності в базальних площинах частинок ґратки графіту гідроксильних груп. Представлена модель допускала можливість переходу від  $sp^2$ - до  $sp^3$ -гібридизації через регулярні повторення ланок. У цій моделі четверта частина гексагональних ланок, включала епоксидні групи в положеннях 1 та 3, крім того у четвертому положенні знаходилися гідроксильовані епоксидні групи. Цей підхід базувався на аналізі структури полімерних утворень аналогічних до  $(CF)_n$ , де прогнозувалося утворення зв'язків C-F та цілковитої регібридизації  $sp^2$  зв'язків притаманних для графіту до  $sp^3$ -стану, який є властивим для циклогексильних структур [43]. Шольц та Бой, розробили більш складну модель, в якій епоксидні і ефірні групи заміщувалися регулярними хінонними групами, прикріплених до поверхні графенових листів [44]. Суттєвим стала модель Нака-

ями і Мацуо, що виникла внаслідок глибокого аналізу структури графіту, та графіту з фтором [45]. Головною перевагою цієї моделі є логічне пояснення хімічних характеристик оксиду графену та гіпотеза про поетапний характер його утворення під час окислення графіту [46]. Модель структури оксиду графену, яку запропонували Лі та Сатос [47] дозволила спрогнозувати розташування гідроксильних груп з урахуванням мінімізації енергії, їх електростатичної взаємодії при наявності епоксидних кетонних груп. На даний момент модель структури графенового оксиду розроблена Лерфом та Кліновським отримала широке визнання та підтвердження експериментально. [48]. Ця модель була детально вдосконалена різними дослідниками, зокрема [49] (Рис. 1.18). Базується вона на узагальненні результатів аналізу елементного складу, будови та реакційної здатності оксиду графену за допомогою метода твердотільної Мессбаурівської спектроскопії [50].

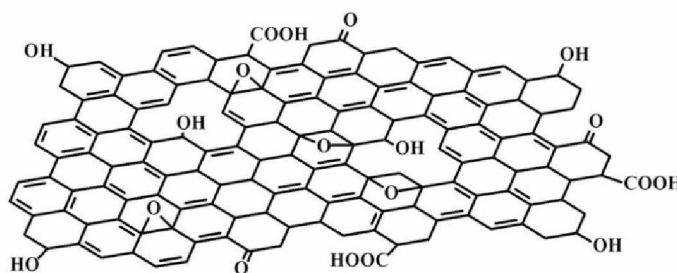


Рис. 1.18. Графічне представлення структури оксиду графену [Wang, X., Kalali, E. N., & Wang, D. Y. (2016). Two-dimensional inorganic nanomaterials: a solution to flame retardant polymers. *Nano Adv*, 1, 1-16.].

Концепція Лерфа-Кліновські у значній мірі узгоджується із якісними та кількісними показниками всіх функціональних груп, що розміщуються на поверхні графенових листів (окрім 1,2-етерів [51]). Однак просторове розташування більшості груп залишається темою для майбутніх дискусій. Наприклад, стосовно ізоляції або групування алкенів та їх можливої участі в ароматичних структурах чи кластерах, досі не досліджено. Ймовірно, ці відмінності можуть вказувати на формування форм оксиду графену, які відрізняються за кристалічною та електронними структурами а також хімічною активністю. Безперечно можна висло-

вити думку, що епоксидні та гідроксильні групи розміщуються на базальній площині графенових листів, водночас карбоксильні, карбонільні та лактонні групи розташовані на їх краях [52].

## 1.6 Колоїдні розчини оксиду графену

Внаслідок присутності гідрооксильних груп на поверхні оксиду графену, матеріал набуває гідрофільних властивостей і завдяки цьому утворює з водою стабільні колоїдні розчини із величиною концентрації до  $14 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$  [53]. Відповідно до даних отриманих в роботі [54] оксид графену можна розглядати, як амфіфільну речовину, так як він включає не лише гідрофільні області на краях, але й гідрофобні в базисних площинах. Ступінь іонізації  $-\text{COOH}$  груп на границі графенових площин та значення рН дисперсії безпосередньо впливає на амфіфільні характеристики оксиду графену. Параметри дзета-потенціалу демонструють збільшення густини заряду на компонентах оксиду графену зі зростанням рН колоїдного розчину, та призводить до підвищення гідрофільності, з іншого боку гідрофільні властивості зростають при зменшенні розміру фрагментів оксиду графену від 1000 до 100 нм, а ступінь відновлення знижуються (Рис. 1.19) [54].

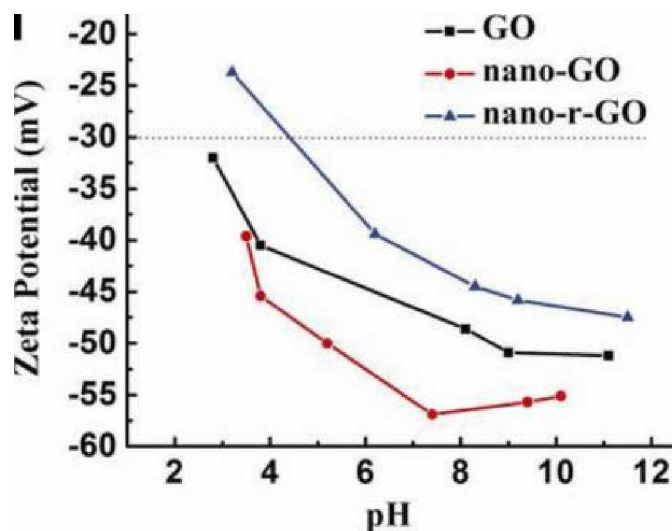


Рис. 1.19. Залежність дзета-потенціалу від рН середовища в якому був здійснений синтез частинок GO та rGO [54]

Збільшення рН колоїдного розчину може вплинути на гідрофільність пакетів листів оксиду графену причиною цього є іонізація функціональних груп на

границях графенових листів. Стійкість дисперсій матеріалу оксиду графену і оксиду графену відновленого хімічним способом (суспензія оксиду графену оброблялась розчином гідрозин гідрату і амонію) в залежності від рівня рН було проведено в роботі [55]. Автори встановили, що товщина пакетів оксиду графену виявляє тенденцію до збільшення при зниженні рівня рН за умови зростання ступеня протонування кисневих груп (C–OH, –COOH), що призводить до зменшення від'ємного заряду графенових площин, що у свою чергу зменшує інтенсивність електростатичного відштовхування між площинами. Результат зниження рівня рН призводить до виникнення агломерацій пакетів та втрати стабільності водної суспензії (Рис. 1.20). При аналізі залежності рівня рН від середнього розміру частинки виявлено: що при зростанні рівня рН в межах від 5 до 8, розмір частинок змінюються несуттєво, а при зростанні рівня рН в межах від 3 до 4 та в межах від 10 до 11, середній розмір частинок збільшується, що свідчить про розподіл частинок за розмірами.

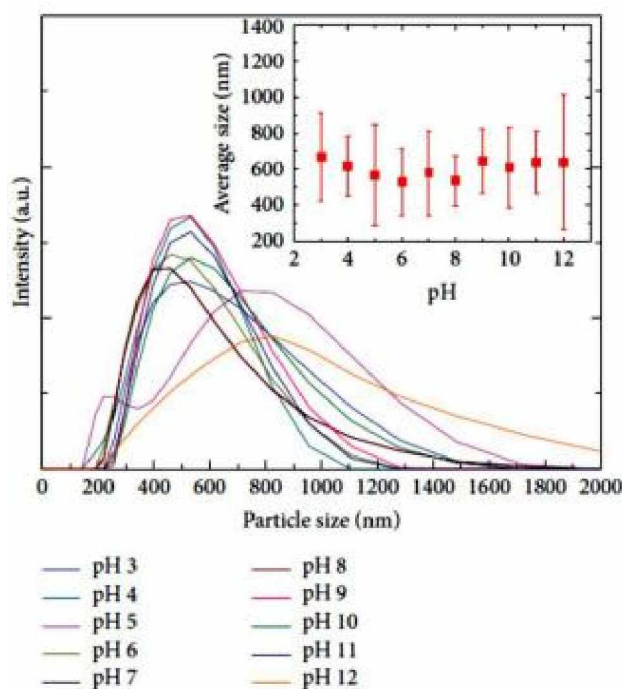


Рис. 1.20. Зміна розподілу частинок оксиду графену і відновленого оксиду графену при збільшенні рівня рН середовища через додавання розчину NaOH [55].

На підставі моєї практичної роботи з оксидом графену і відновленим окси-

дом графену, можна зазначити, що збільшення рН, у зазначених діапазонах, призводить до зростання середніх розмірів частинок, що пояснюється у великій мірі унікальністю морфології rGO, який був відновлений очищенням поверхні пакетів за допомогою NaOH від кисневмісних груп.

Авторами роботи [54] виявлена та досліджена залежність провідності водної дисперсії відновленого хімічним способом оксиду графену від зміни рівня рН за допомогою титрування розчинами соляної кислоти або гідроксиду калію в діапазоні рівня рН від 2 до 12, причому дослідження проводились на трьох видах суспензії при трьох різних діапазонах рівнів рН (< 3,5, від 3,5 до 10,5 та від 10,5 до 13 відповідно). В діапазоні рН від 10,5 до 13 суспензія вирізнялася високою стійкістю та максимальною провідністю, діапазоні рН від 3,5 до 10,5 суспензія демонструвала високу стійкість але низьку провідність а при рН < 3,5 спостерігалися середні значення стійкості при відносно великих значеннях провідності (Рис. 1.21).

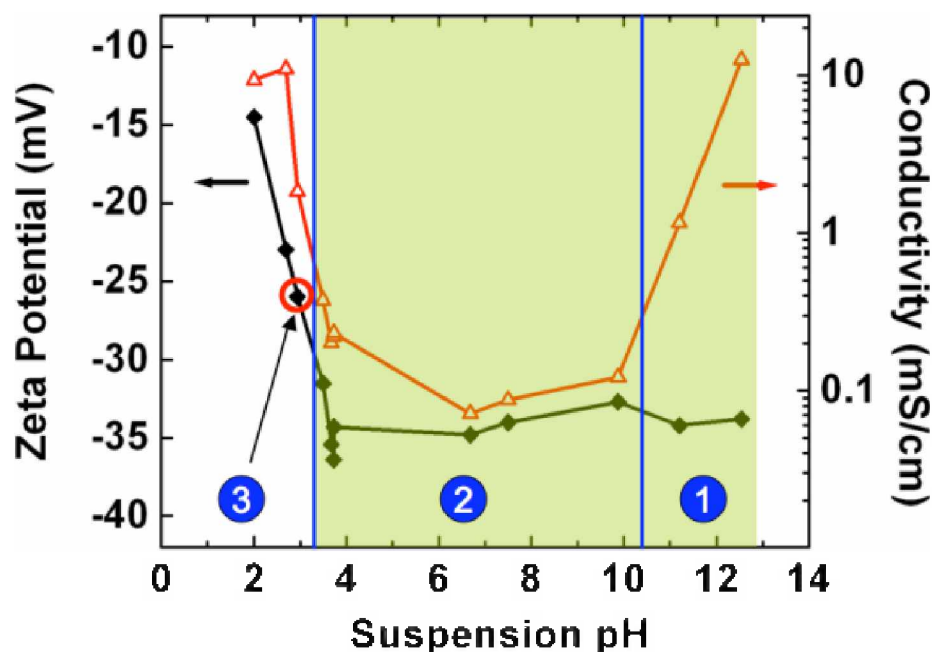


Рис. 1.21. Залежність дзета-потенціалу і провідності частинок rGO, як функції рівня рН водної дисперсії [54]

З погляду електричної провідності, оксид графену можна охарактеризувати, як електричний ізолятор за рахунок зміни типу гібридизації атомів. Збіль-

шення електропровідності досягається через ліквідацію кисневмісних функціональних груп, що у свою чергу зменшує рівень гідрофільності матеріалу та збільшує його здатність до агрегатаційної активності. Функціоналізація оксиду графену спроможна радикально змінити його властивості, при цьому цей процес можна контролювати, змінюючи поверхневу концентрацію функціональних груп.

Передумовами, які сприяють отриманню стабільної дисперсії, є параметр полярності молекул розчинника (стійкі дисперсії оксиду графену були одержані з додаванням N-метил-2-піролідон (NMP), N, N-диметилформаміді (DMF), етиленгліколь, тетрагідрофурані (THF)). Як зазначено у роботі [56] суттєвий вплив на стабільність дисперсії має значення коефіцієнта поверхневого натягу розчинника (при близьких значеннях коефіцієнту поверхневого натягу розчинника і поверхневої енергії графену дає змогу одержати більш стабільні суспензії). Важливо відзначити, що пакети листків GO мають більш високе значення поверхневої енергії (62 мН / м), ніж пакети відновленого rGO (46 мН/м). Максимальні величини розчинності GO і rGO виявилися при використанні в якості розчинника N-метил-2-піролідону концентрацією 8,7 г/л та 9,4 г/л, відповідно. важливо зауважити, що для водних розчинів ці величини також залишаються відносно високими і становлять 6,6 г/л та 4,7 г/л, відповідно.

Отримання стабільної дисперсії графену є високотехнологічним завданням, у зв'язку із тим що листи графену в різноманітних його модифікаціях виявляють тенденцію до агломерації і седиментації. В деяких дослідженнях, а саме [57] вивчався вплив поверхнево-активних речовин (ПАР) на стійкість диспергированного функціоналізованого графену (відновленого оксиду графену, із залишковими кисневмісними групами). Автори прийшли до висновку, що для досягнення стабільної дисперсії потрібно враховувати не тільки взаємодію молекул поверхнево-активних речовин з поверхнею графенових пакетів так і характеристики поверхнево-активної речовини, зокрема густини розподілу шарів ПАР на листах rGO, а також взаємодію молекул ПАР з поверхнею графенових листів. Як



наслідок неіоногенні поверхнево-активні речовини (наприклад, Triton X-100) виявилися менш ефективними у порівнянні з іоногенними ПАР для одержання стабільної дисперсії rGO. Стійкі графенові суспензії досягаються за умови використанні ПАР з молекулами, що мають плоскі гідрофобні ділянки (полістирол, пірен).

Під час УЗ обробки GO повністю дисоціюється в полярних органічних розчинниках, таких як N, N - диметилформамід (ДМФА) [58] і пропіленкарбонат [59]. Водні розчини GO розчиняються з ДМФА, етанолом, метанолом, ацетонітрилом, але осідають при додаванні толуолу і діетилового ефіру. В ацетоні і ТГФ коагуляція дисперсії спостерігається через одну добу, можливо переведення листів OG з водної фази в хлороформ з використанням четвертинних амонієвих солей [60].

Гідрофільність GO плавно зменшується в процесі його відновлення, паралельно здійснюється осадження відновлених графенових листів та агрегація, при цьому повторна диспергація осаду під впливом ультразвуку чи ПАР є неможливим [61].

Удосконалення поверхні дозволяє створювати на базі оксиду графену (на відміну від графену) стабільні дисперсії в апротонних та протонних розчинах. Функціональні поверхневі групи утворюються при окисленні графіту в кислих середовищах і при взаємодії з електролітом можуть взаємодіяти в процесах іонного обміну.

### ***Структура оксиду графену***

Оксид графену здатний зберігати кристалічну будову графіту з альтернативним розташуванням гексагональних груп атомів, навіть при збільшенні міжшарової відстані до 0,7 нм, під час окислення [62]. Взагальному відстань між прилеглими шарами графену змінюється в межах від 0,6 до 0,8 нм, які залежать від ступеня окиснення та методів одержання оксиду графену. Шари оксиду графену мають деформовану форму за рахунок переходу атомів карбону з  $sp^2$  в  $sp^3$  – гібридизований стан, а також включають досить велику кількість топологічних та структурних дефектів та розривів, особливо при слабкому зв'язку між шарами

оксида графену. Представлена X-променева рентгенограма графіту, оксиду графену та графену наведено на рисунку 1.22. [63]

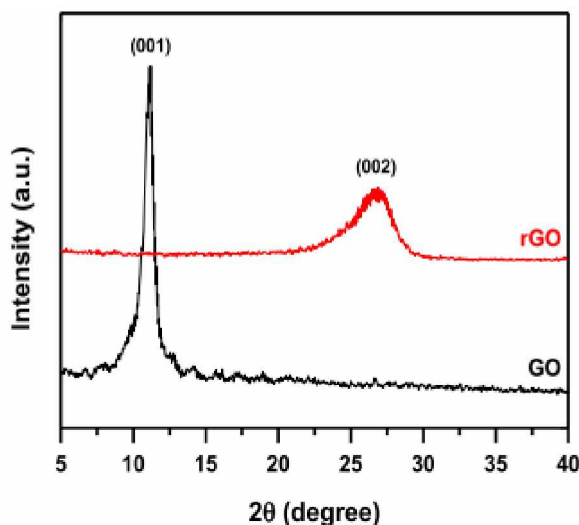


Рис. 1.22. X-променеві дифрактограми GO та rGO [63]

### *Одержання оксиду графену*

Основний спосіб одержання оксиду графену полягає у хімічному окислення графіту, з подальшим розшаруванням та диспергацією (Рис. 1.23.) [64] у полярних розчинника або воді. Цей процес відбувається за участю гідроксильних і епоксидних груп, розташованих на базисних площинах оксиду графіту, а також карбонільних і карбоксильних груп, які перебувають на границях цих площин. Важливим аспектом є вибір потужних окисників для графіту, таких як,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$ . [65]

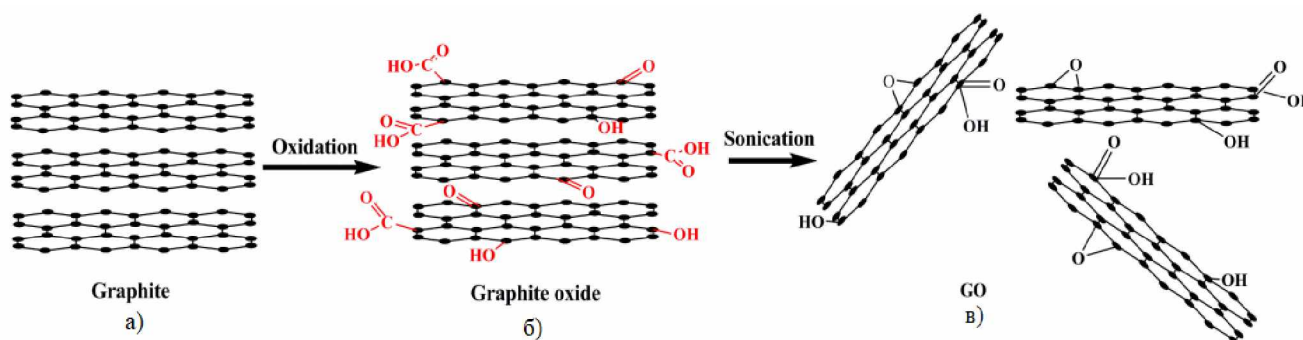


Рис. 1.23. Схематичне зображення ймовірного шляху окислення графіту(а) з утворенням спочатку оксиду графіту(б) та GO(в) до пакетів оксиду графену [66].

### ***Метод Броді та Стауденмайєра***

Перші дослідження з отримання оксиду графену припадають на середину XIX століття [67]. У цих роботах графіт змішували з  $\text{KClO}_3$  у приблизному співвідношенні 1:3 і піддавали впливу димлячій  $\text{HNO}_3$  при температурі  $60^\circ\text{C}$  протягом чотирьох діб. В одному із варіантів модифікованого методу отримання оксиду графену, пропонується замінити дві третини нітратної кислоти ( $\text{HNO}_3$ ) на концентровану сульфатну кислоту ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) з додаванням  $\text{KClO}_3$ , причому тривалість синтезу збільшити до семи діб, що може розглядатися, як основний недолік описаного методу. [68].

### ***Метод Хамерса та Оффемана***

Іншим підходом, який став альтернативою методу Стауденмайєра, був метод, запропонований Хамерсом та Оффеманом. [69], з подальшими модифікаціями, зокрема [70]. Як окислювач використовується розчин у концентрованій  $\text{H}_2\text{SO}_4$  солей  $\text{NaNO}_3$  і  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  (масове співвідношення, яких становить 3:0.5 відповідно). Метод Хамерса має кілька переваг, таких як менша тривалість перебігу синтезу (кілька годин), заміна  $\text{KClO}_3$  на  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  суттєво підвищує рівень безпеки синтезу (унеможливорює утворення вибухонебезпечного  $\text{ClO}_2$ ), за рахунок застосування  $\text{NaNO}_3$  замість димлячої  $\text{HNO}_3$ , дає можливість уникнути утворення кислотного туману, що підвищує рівень екологічної безпеки синтезу. [71]. Цей метод також має ряд недоліків один, з яких викид токсичних газів ( $\text{NO}_2$  і  $\text{N}_2\text{O}_4$ ), а також утворення залишкових іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{NO}_3^-$ . Ці елементи викликають ускладнення процесу очищення та видалення цих сполук з утворених стічних вод під час синтезу та очищення оксиду графену.

### ***Метод Маркано-Тоура***

Наступним кроком у розвитку методів одержання оксиду графену можна вважати підхід Маркано-Тоура [72]. Цей метод передбачає обробку графітових пластинок і  $\text{KMnO}_4$  сумішшю концентрованих сульфатної ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) та ортофосфатної ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) кислот взятих у співвідношенні 9 : 1 відповідно. Особливістю цього підходу є те, що він дозволяє отримати гідрофільний окислений графіто-

вий матеріал із меншим числом дефектів у базових площинах в порівнянні з методом Хамерса. Присутність функціональних груп полярного кисню на пластинках GO є причиною гідрофільності GO та його розшарування у водному середовищі. [73]. Цей вдосконалений метод має декілька переваг, зокрема, він дозволяє отримати більше матеріалу за більш короткий період порівняно класичним методом Хамерса, тобто суттєво збільшується продуктивність, що дає можливість використовувати його на виробництві, не дивлячись на використання більшої кількості концентрованих кислот. Ще однією перевагою методу є відсутність у використанні  $\text{NaNO}_3$  та тим самим уникнення утворення токсичних  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  та  $\text{ClO}_2$ , що робить цей метод більш екологічно безпечним.

### **1.7 Відновлення оксиду графену**

Оксид графену відзначається високою диспергованістю у воді та у органічних полярних розчинниках завдяки наявності кисневмісних функціональних груп. Ця характеристика дозволяє створювати гомогенні суміші де до оксиду графену додають наночастинки різного типу. Такий підхід дозволяє отримати композити з кращими електричними та механічними властивостями.

На сьогодні для визначення ступеня відновлення оксиду графену застосовують різноманітні методи, зокрема атомно-силову мікроскопію, рентгенівську фотоелектронну спектроскопію, X-променевиї аналіз і раманівську спектроскопію. Додатково для визначення властивостей графену застосовують рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (XPS). Раман-спектроскопія надає інформацію про структуру, тоді як інфрачервона спектроскопія підходить для визначення функціональних груп сполуки. УФ-видима (UV-vis) спектроскопія також використовується для аналізу оксиду графена та похідних від нього композитів.

Метод спектрофотометрії, який базується на вимірюванні спектрів поглинання світла в оптичному діапазоні електромагнітного випромінювання. Спектрофотометрія поділяється на молекулярну та атомну спектрофотометрію, залежно від властивостей досліджуваних систем. У даному дослідженні використо-

вувався метод UV-vis спектроскопії, що дозволило: 1) визначити число нанесених шарів GO; 2) виявити процес відновлення GO; 3) знайти оптичну заборонену зону; 4) впливати на утворення структури гібридного матеріалу з GO і молекул, до складу, яких входять нанокластери чи хромофорні групи плазмонних металів. Пік поглинання в ультрафіолетовому спектрі випромінювання GO спостерігається в межах від 230 до 240 нм завдяки  $\pi$ - $\pi^*$ -переходам C=C ароматичних кілець та плеча в межах від 290 до 300 нм, у відповідності переходам  $n$ - $\pi^*$  зв'язків C=O [74]. Смуга поглинання в області 230- 240 нм може служити для визначення кількості шарів GO, які нанесені на прозору підкладку. Під час відновлення ця смуга поглинання в області 230-240 нм зсувається в область 260-290 нм внаслідок збільшення довжини взаємозв'язків відновленої вуглецевої структури, тоді як смуга в області 290-300 нм зникає або зменшує свою інтенсивність через виключення C = O зв'язку [75]. Отже використання UV \ vis спектроскопії дозволяє зареєструвати процес відновлення GO. Проте у деяких випадках отримання графену, зокрема, хімічним осадженням із газової фази, не викличе збільшення довжини кон'югації, а тому довгохвильове зміщення буде відсутнім[76].

Таким чином, використання UV -vis спектроскопії дозволяє знайти заборонену зону оксиду графену із різним ступенем відновлення. Побудова та аналіз оптичних заборонених зон проводиться за допомогою метода Таука:

$$\omega^2 \varepsilon = (h\omega - E_g)^2,$$

де  $\omega$  - кутова частота,  $\varepsilon$  - оптичне поглинання;

$E_g$  - заборонена зона;

$\lambda$  - довжина хвилі.

Визначення  $\lambda_g$  виконується з побудови графіка лінійної залежності  $\varepsilon^{1/2}/\lambda$  від  $1/\lambda$ , а точка перетину графіка з віссю абсцис дає буде рівна  $1/\lambda_g$ . Автори [77] використовуючи цей підхід для вивчення змін оптичної забороненої зони у процесі контрольованого відновлення GO у парах гідразину протягом близько 100 годин спостерігався перехід від властивостей ізолятора ( $E_g = 3,5\text{eV}$ ) до напівпровідника ( $E_g = 1,6\text{eV}$ ) (Рис. 1.24.).

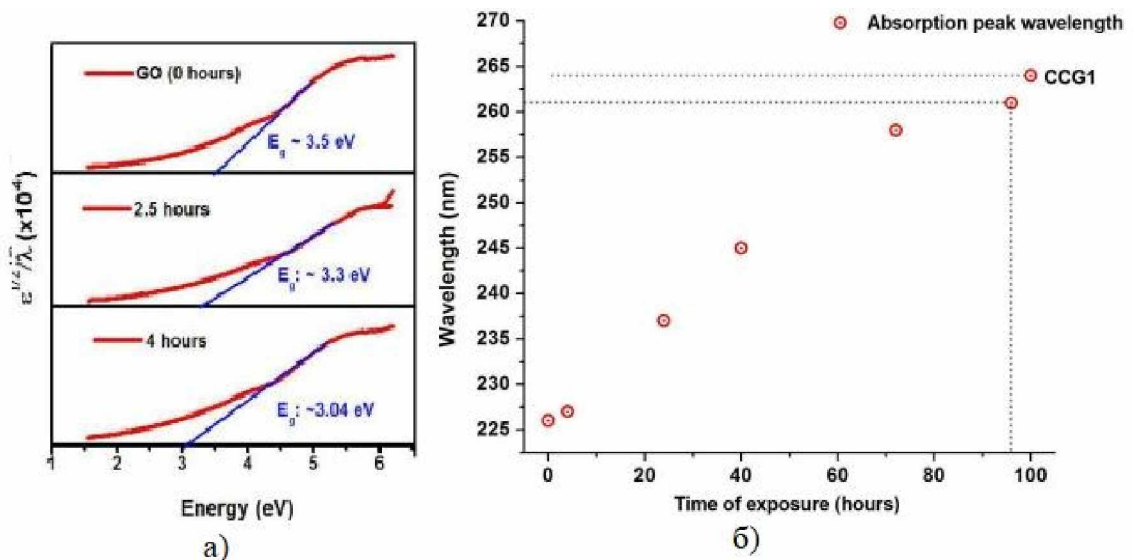


Рис. 1.24. Побудови Таука а) і зміна характеристичної довжини хвилі, яка відповідає ширині заборонної зони GO з різним ступенем відновлення б) [77]

### 1.8 Відновлений оксид графену

Використання оксиду графену та графеноподібних матеріалів у практиці визначається структурою та поверхневими характеристиками окремих шарів оксиду графену. Згідно з моделями [78], що ґрунтуються на спектрах C1sXPS і твердотільних FT-NMR спектрах  $^{13}\text{C}$ , у базальних площинах оксиду графену входять не тільки іміобілізовані епоксидні, гідроксильні і карбонільні функціональні групи а також структурні дефекти. При відновленні оксиду графену також присутнє часткове відновлення планарної структури листів GO, а також видалення функціональних груп із поверхні і утворення електричнопровідних властивостей. Процес відновлення має суттєве значення для успішного застосування графеноподібних вуглецевих сполук у пристроях накопичення енергії. Слід відзначити, що найбільш доступним та масовим методом отримання графену є відновлення з оксиду графену. Оксид графену включає в себе графен з приєднаними до його країв та всередині вуглецевої сітки функціональних груп, які містять кисень та/або молекул. Цей матеріал може бути отриманий шляхом окислення графіту за допомогою сильних окислювачів, що приєднують функціональні групи та роблять графен гідрофільним, а також розділяють сполуку на шари, що забезпечує його далі успішну екслоціацію у колоїдному розчині за допомогою ультразвуку.

Для одержання відновленого оксиду графену (rGO) існує кілька найпоширеніших підходів: термічний [79], хімічний [80], мікрохвильовий [81] способи.

### ***Термічне відновлення***

Одним із простих методів відновлення оксиду графену (GO) є швидке нагрівання GO зі швидкістю нагріву приблизно 2000 °C/хв. Під час цього процесу відбувається розшарування листів GO та вивільнення CO та CO<sub>2</sub> у міжшаровий простір, що призводить до формування графенових фрагментів. Процес термічної дисоціації та видалення функціональних груп зумовлює до різкого збільшення міжшарового тиску. Зокрема, при температурі 300 °C значення тиску становить 40 МПа при температурі 1000 °C значення тиску становить 130 МПа.[82]. Під час розрахунку константи Гамакера вважається, що для розділення двох шарів оксиду графену достатньо тиску приблизно 2,5 МПа. [82]. Листи які відокремилися в результаті термічної обробки можна вважати графеном, так як під час термічної обробки виникає не лише відокремлення оксиду графіту на окремі графенові шари, але й також розклад на поверхні графена кисневмісних груп, що вказує на процес його відновлення. Використання цього подвійного ефекту робить застосування термічної обробки GO ефективним для виробництва графену у великих об'ємах, однак отримані пакети графенових шарів визначаються суттєвою дефектністю і мають невеликі розмірами в базальній площині [83]. Процеси руйнування функціональних кисневмісних груп у GO спричинюють розкладання бензольних кілець, атоми карбону виходять разом із киснем з поверхні. Це призводить до ексfolіації листів графену, формуванню дефектів та спотворення структури вуглецевих фрагментів. Фактор, що впливає на електрофізичні властивості матеріалу, полягає в утворенні структурних дефектів під час окислення, що призводить до втрати приблизно 30% маси вуглецю. [83] що впливає на електрофізичні характеристики матеріалу. Електропровідність rGO надзвичайно чутлива до ступеня окислення, та є дещо нижча ніж електропровідність графену [84]. Термічне відновлення цього матеріалу викликає інтерес не лише через здатність використати низькотемпературний неперевний процес вигртовлення вуглецевого матеріалу, який за будовою є близький до графену, але й через

відсутність залишків хімічних відновлювачів. Це робить одержаний матеріал актуальним для біологічних та медичних застосувань [85].

Альтернативним методом відновлення оксиду графену є його нагрів у атмосфері відновника або інертного газу, що надає перспективу контролювати відношення вуглецю до кисню (C:O). Наприклад, дослідження, проведене авторами [83] показало, що при температурі меншій за 500 °C відношення C:O рівне 7, а при температурі 750 °C воно збільшується до 13. Відпал на повітрі призводить до збільшення електропровідності rGO. Після термообробки при температурі 500 °C питома провідність складала 50 См/см, а при температурі 700 °C провідність складала 100 См/см, при температурі 1100 °C – 550 См/см [86]. Автори [87] використали дуговий розряд в якості короточасного відпалу GO при температурі 2000 °C, що призвело до одержання шарів rGO зі значеннями питомої провідності 2000 См/см та відношенням C:O в межах від 15 до 18. Аналогічні результати можна спостерігати при відновленні в атмосферах інертних газів, а також у водневих атмосферах. Через високу відновлювальну здатність водню при підвищених температурах, можна провести відновлення оксиду графену при менших температурах. В роботі [88] пропонується відновлення оксиду графену в атмосфері Ar/H<sub>2</sub> за температури 450 °C впродовж двох годин. Це призвело до одержання шарів rGO із значенням питомої провідності на рівні 1000 См/см та відношення C:O = 14,9.

### ***Мікрохвильове відновлення***

Одним з альтернативних методів термічного відновлення є застосування мікрохвильового випромінювання, що вирізняється високою швидкістю та рівномірністю нагрівання, а також низькою енергоємністю. В роботі [89] процес мікрохвильового відновлення виконувався здійснювався протягом 45 секунд при значенні потужності 700 Вт. Порогова потужність для початку відновлення оксиду GO складала 280 Вт. Час процедури змінювався від 10 до 40 секунд в залежності від потужності мікрохвильової печі та маси матеріалу. Під час мікрохвильового опромінення, так само як і під час термічного відновлення, об'єм GO різко збільшується, колір змінюється від коричневого до чорного, а морфологія



переходить з плівкоподібної до порошкоподібної.

### ***Фотовідновлення оксиду графену***

Для відновлення GO можуть використовуватися імпульсні джерела світла, такі як ксенонові лампи, що випромінюють енергію з густиною яка приблизно становить  $1 \text{ Дж/см}^2$ . Ініційований нагрів, зумовлений поглинутим випромінюванням та призводить до руйнування оксигеновмісних функціональних груп та до відновлення GO[90]. Внаслідок швидкої дегазації у плівках оксиду графену відбувається значне розширення міжшарового простору, що сприяє збільшенню кількості кисневмісних функціональних груп, які руйнуються. Цей процес призводить до зростання електропровідності до  $10 \text{ См/см}$ . Застосування цього методу є перспективним у створенні пристроїв для нанoeлектроніки та входить у технологічні процеси літографічного друку функціональних структур за допомогою фотомасок.

### ***Хімічне відновлення***

Процес хімічного відновлення ґрунтується на взаємодії хімічних реагентів із графен оксидом при помірному нагріванні або при кімнатній температурі. Особливість цього методу полягає у відсутності необхідності використання спеціалізованого обладнання. Хімічне відновлення є більш доступним та економічно вигідним для масового синтезу графену, порівняно з термічною редукцією. Прикладом застосування цього методу є використання гідразину для відновлення оксиду графіту, яке було запропоновано дослідниками [91]. Додавання гідразину або його похідних, таких як гідрат гідразину або диметилгідразин, до водної дисперсії GO викликає агрегацію наночасточок графену завдяки росту гідрофобності. Після сушіння утворюється електропровідний чорний порошок а співвідношенням C/O у матеріалі становить приблизно 10. Найвищий рівень провідності rGO, отриманого виключно за допомогою гідразину, складає  $99,6 \text{ См/см}$ , а співвідношення C/O становить близько 12,5.

Гідриди металів, можуть виступати в ролі відновника GO гідрид натрію, зокрема борогідрид натрію ( $\text{NaBH}_4$ ) і літій-алюмінієвий гідрид, проте їх можливості у водних середовищах, обмежують їх практичне застосування хоча  $\text{NaBH}_4$ ,

вважається кращим відновником ніж гідразину. [92].

В ролі безпечної альтернативи токсичному гідразину можна використовувати аскорбінову кислоту [93]. Застосування вітаміну С для отримання відновленого оксиду графену може забезпечити співвідношення С/О яке становить приблизно 12,5 при величині значення питомої провідності 77 См/см. Основною перевагою аскорбінової кислоти є її нетоксичність та вища хімічна стійкість у водних середовищах. У літературі також згадуються інші відновники, такі як гідрохінон, концентровані розчини лугів (KOH, NaOH), пірогалол, гідроксиламін, тіосечовина та сечовина. Проте, їхня ефективність виявляється меншою порівняно із потужними відновниками, такими як гідразин чи  $\text{NaBH}_4$ . Важливо відзначити, що залишкові оксидні групи та дефекти поверхні, утворені під час відновлення оксиду графену, можуть спричиняти деформацію структури графенової площини, що робить неможливим проведення повної аналогії між відновленим оксидом графену і графеном.

У процесі хімічного відновлення в якості відновників застосовується фенілгідразин [94], глюкоза [95] гідроксиламін [96], гідрохінон [97], аскорбінову кислоту [98], і лужні розчини [99].

Для ефективного відновлення оксиду графену застосовують гідразин або NaOH. Відомо, що NaOH частково руйнує кисневмісні функціональні групи на поверхні графену, утворюючи активовані графенові шари. Ці шари, знаходячись у розчині і самостабілізуються та зменшують свій ефективний розмір. Гідруючий вплив NaOH сприяє підвищенню стабільності колоїдного графенового оксиду. Важливо враховувати, що процес відновлення не є абсолютно повним, і певна кількість кисню залишається в матеріалі. Навіть за умов високих масштабів виробництва та економічності, хімічні методи синтезу графену призводять до високої щільності поверхневих дефектів у отриманому матеріалі.

Авторами [99] було продемонстровано, обробку оксиду графену (GO) концентрованим лугом за температур від 50 до 90 °C призводить до видалення кисневмісних груп без застосування інших відновників. Отримані дисперсії залиша-

ються стабільними протягом кількох діб, ймовірно, завдяки посиленому в лужному середовищі електростатичному відштовхуванню залишкових кисневмісних груп. Механізм відновлення в лужних розчинах ще потребує подальше вивчення, але ймовірно, він є "зворотнім" у порівнянні з процесами окислення графіту в сильних кислотах. Крім того, встановлено, що швидкість відновлення GO зростає зі збільшенням рН реакційного середовища.

### **1.9 Композитні матеріали на основі шпінель/ відновлений оксид графену**

Функціональні можливості феритів із структурою шпінелі застосованні в якості хімічно-стабільних та електрохімічно активних магнітних напівпровідників при їх використанні як ефективних електродів для електрохімічних пристроїв накопичення заряду, а також каталізаторів, можуть бути розширені за допомогою створення нанокомпозитних систем на основі фериту перехідного металу / вуглецевий наноматеріал. Позитивним аспектом так такого підходу збільшення значень питомої площі поверхні оксидної складової завдяки пасивуючій та антикоагуляційній ролі вуглецевої компоненти. У більшості випадків практичного застосування важливою є провідність активного електрода. Тому утворення композиту з вуглецевим матеріалом, який має електронний тип провідності, дозволяє підвищити провідність матеріалу і одночасно збільшити ступінь дисперсності. Це може призвести до синергетичного ефекту покращення функціональних можливостей матеріалу, таких як збільшення питомої ємності, зростання каталітичної активності та інші.

Для композитів, а саме  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ / вуглецевий наноматеріал у ролі вуглецевої компоненти, може бути використаний біовуглець [100] вуглецеві нанотрубки [101], активований вуглецевий матеріал [102]. Присутні роботи в яких досліджено отримання та властивості композитів на основі фериту міді та графенових матеріалів, а саме GO, який може бути використаний як фотокаталітичний матеріал [103] або ефективного адсорбенту важких металів у водному середовищі [104] (Рис. 1.25)

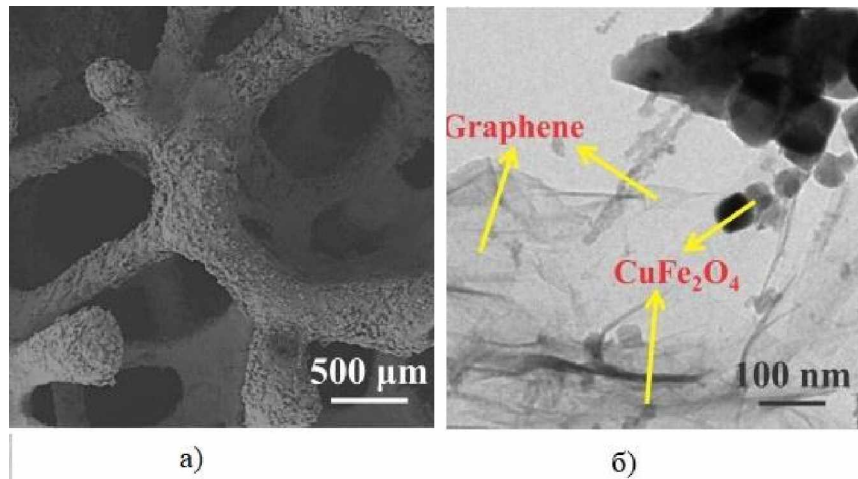


Рис. 1.25. Зображення SEM(а) і TEM(б) частинок композитної системи ферит міді /GO [104]

Публікацій щодо одержання властивостей композитів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  мало.

В роботі [105] отримання такого композиту ферит міді /відновлений оксид графену методом золь-гель автогоріння. Але такий метод призводив до утворення великих розмірів частинок оксидної фази більших 20 нм на X-променевої дифрактограмах(Рис. 1.26) не було виявлено будь яких проявів графенової компоненти, але було виявлено що матеріал має підвищену чутливість як сенсор  $\text{NH}_3$ .

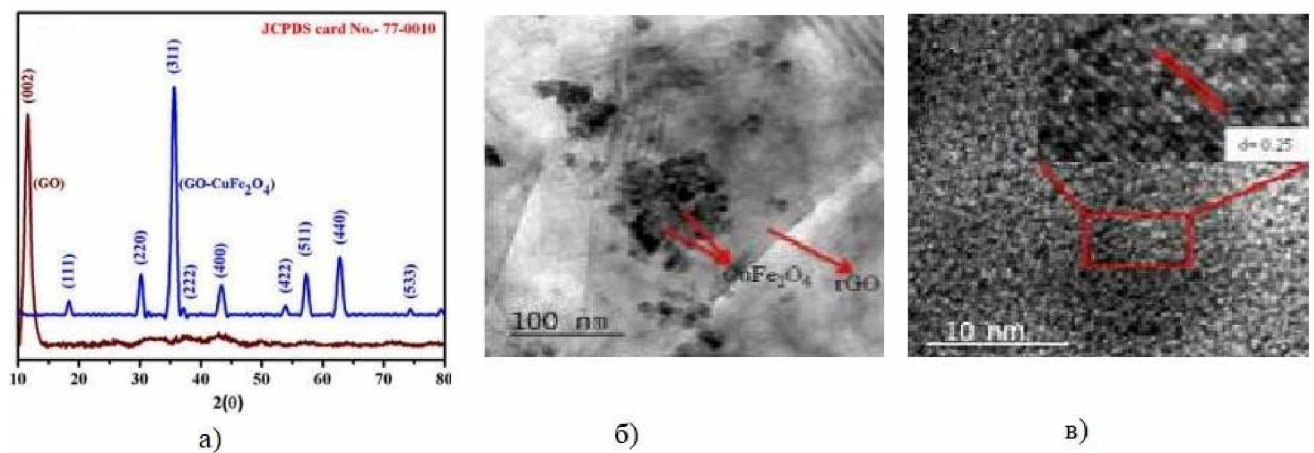


Рис. 1.26. X-променевої дифрактограма(а) і зображення TEM(б та в) частинок композиту кубічного фериту міді / rGO одержаних методом золь-гель самоспалювання [105]

В роботі [106] одержано композит кубічного фериту міді / rGO за допомогою методу гідротермального синтезу із різним вмістом графенової компоненти.

На дифрактограмах спостерігаються лише слабкі прояви присутності графенової компоненти (Рис. 1.27).

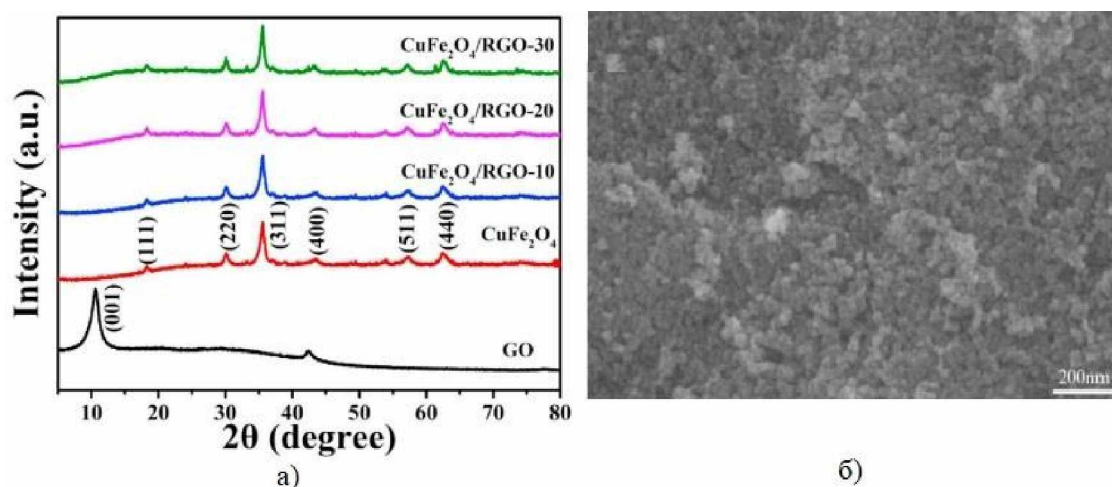


Рис. 1.27. X-променева дифрактограма(а) і зображення SEM(б) частинок композиту кубічного фериту міді / rGO отриманого гідротермальним синтезом золь-гель автогоріння [105]

Композити фериту міді / rGO тестувався, як активний анодний матеріал для літєвих джерел струму. У дослідженнях проведених, авторами [63] використовувався термохімічний синтез при температурі 850°C для отримання  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  з тетрагональною симетрією та з частинками мікрометричних розмірів (Рис. 1.28)

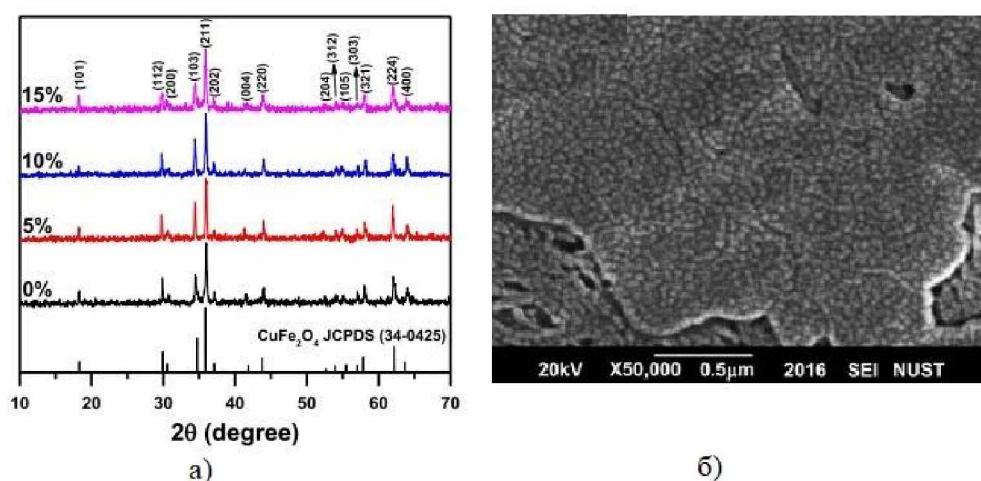


Рис. 1.28. X-променева дифрактограма(а) і зображення SEM(б) частинок композиту тетрагонального фериту міді / rGO одержаних методом термохімічного синтезу [63]

Протягом останніх п'яти років (2018-2024) з'явилися повідомлення щодо випробувань композитів фериту міді/rGO як електродного матеріалу для суперконденсаторів. Зокрема, в дослідженні авторів [107] було отримано ферит міді/відновлений оксид графену, при чому оксидна компонента якого має кубічну симетрію з розмірами частинок в діапазоні від 20 нм до 40 нм методом співосадження з обробкою мікро хвилями. Цей електрод показав покращені електрохімічні властивості в водному електроліті (6 М розчин KOH) (Рис. 1.29)

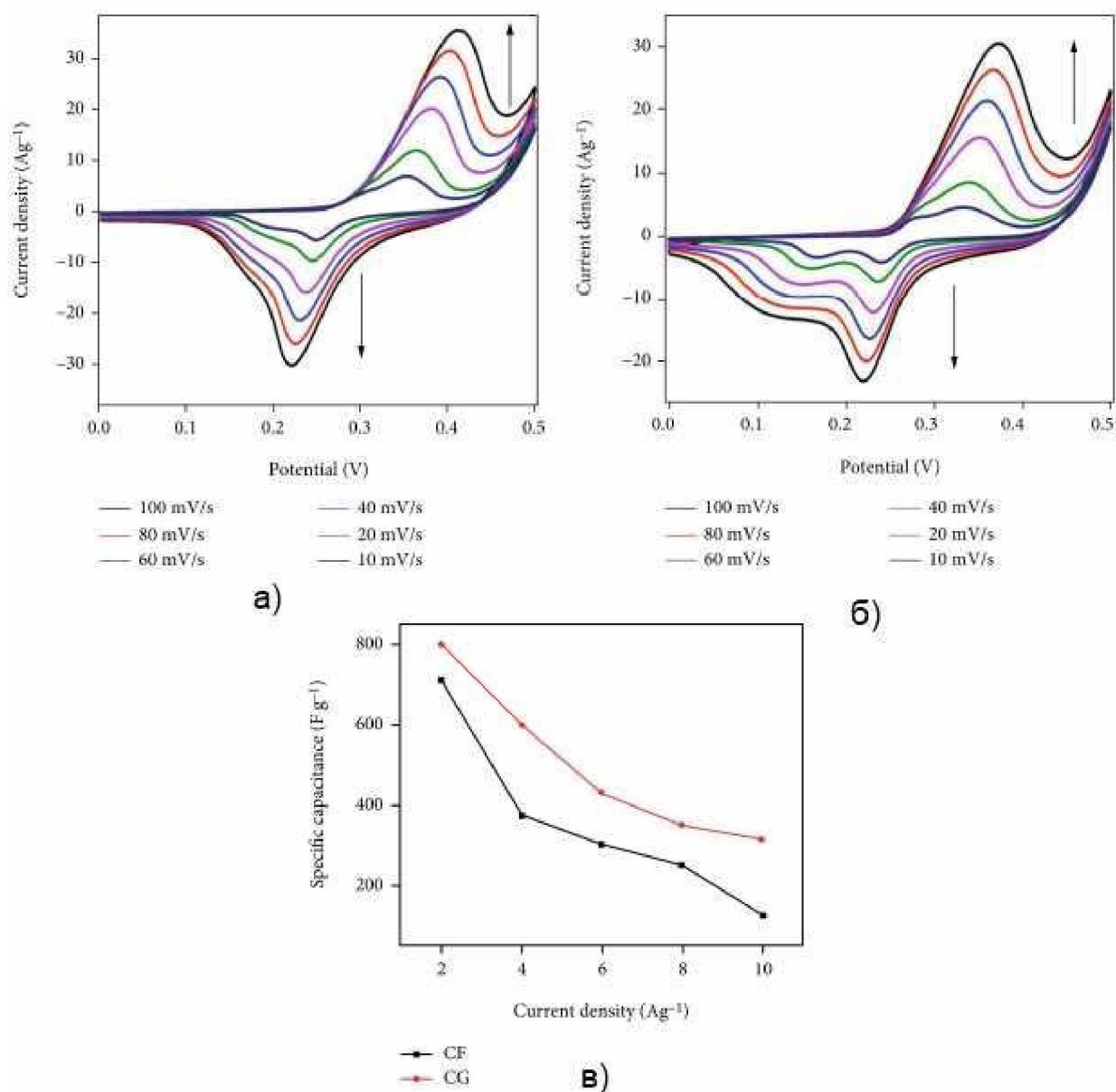


Рис. 1.29. ЦВА, одержані для електродів сформованих на основі кубічного CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (а) і CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / rGO (б), а також залежність питомої ємності зразків від густини струму розряду (в 6 М розчину KOH) [107]



Подібні результати були отримані в дослідженні [108] у цій роботі був отриманий композит отримано ферит міді/ відновлений оксид графену із структурою шпінелі з кубічною симетрією, де частинки мали розміри від 25нм до 60 нм. Цей композит використовувався в якості електроду в електроліті 3 М розчину КОН (Рис. 1.30).

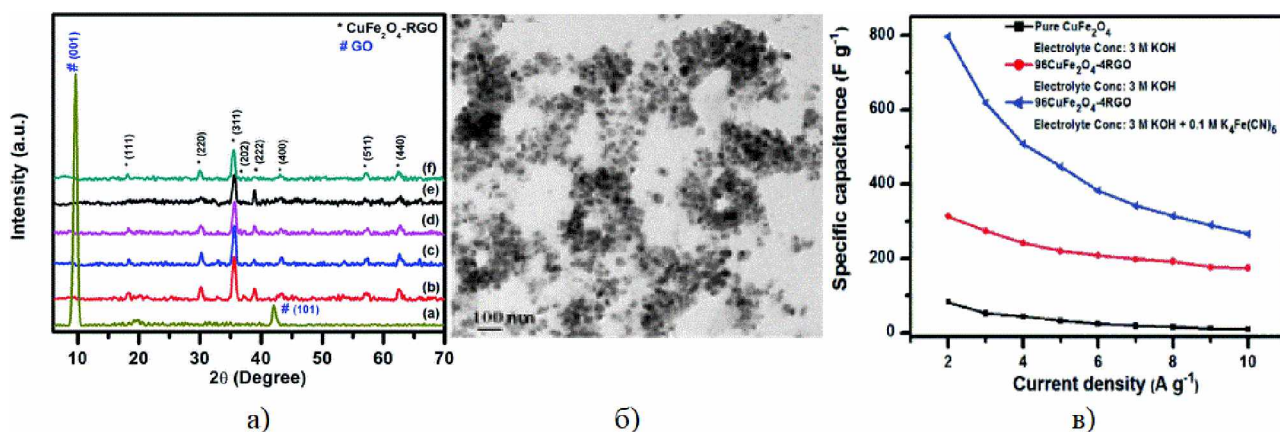


Рис. 1.30. X-променеві дифрактограми(а) та зображення ТЕМ(б) частинок композиту кубічного фериту міді / відновлений оксид графену одержаного методом співсаджень і залежності питомої ємності зразків від густини струму розряду(в) (3 М водний розчин КОН) [108]

Автори у роботі [109] розробили асиметричний суперконденсатор в якості катода використовували наноккомпозит ферит міді / відновлений оксид графену, а в якості анода rGO. Такий суперконденсатор продемонстрував вражаючу питому ємність 797 Ф/г при густині струму 4 А/г (при питомій енергії 38 Вт-год/кг і потужності 2600 Вт/кг). У випадку фериту міді без компоненти відновленого оксиду графену авторами [110] було досягнуто питомої ємності яка складала 189 Ф/г при 0.5 А/г. Збільшення густини струму призводило до зменшення швидкості дифузії йонів електроліту, що може впливати на величину питомої ємності.

Загальний висновок полягає в тому, що ультрадисперсний ферит міді та композити фериту міді /rGO мають великі перспективи використання в якості поліфункціональних матеріалів ,а особливо як електродні матеріали у високоємнісних гібридних суперконденсаторах. Усе це підкреслює важливість вивчення зв'язків між умовами синтезу, структурно-морфологічними характеристиками, а

також електрохімічними властивостями для розробки матеріалів з оптимізованими характеристиками для високопродуктивних гібридних суперконденсаторів.



## РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1. X-променевий структурний аналіз

X-променевий аналіз ґрунтується на явищі дифракції X-променів на атомних площинах кристалу, основною умовою є те, що довжина хвилі X-променів та відстаней між атомами є досить близькими за значеннями. Рівняння Вульфа-Брегга описує умову дифракції X-променів у вигляді:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda,$$

де  $d_{hkl}$  – відстань між кристалографічними площинами з індексами  $(hkl)$ ;

$\theta$  – кут відбиття;  $n$  – порядок дифракції;

$\lambda$  – довжина хвилі падаючого X-променя (Рис. 2.1) [111].

При дослідженні порошкоподібних матеріалів або полікристалів використовують метод Дебая-Шеррера-Хелла, цей метод заснований на паралельних пучках монохроматичних X-променів, які падають на зразок і розсіюються на атомних площинах створюючи набір коаксіальних конусів вісь яких збігається з напрямком пучка падаючих X-променів (Рис. 2.2.), для матеріалів у яких кристаліти мають хаотичне орієнтування умова дифракції задовольняє для кожної серії площин. Поло-

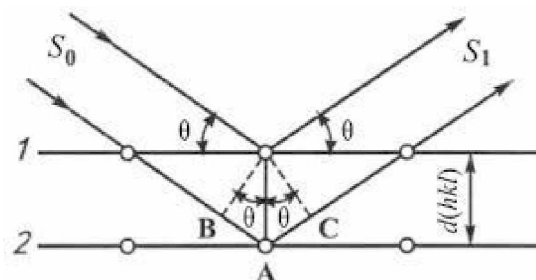


Рис. 2.1. Схема дифракції X-променів на атомних площинах (до виведення рівняння Брегга)

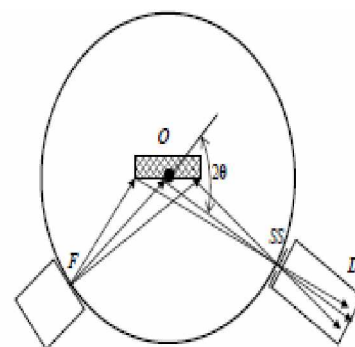


Рис. 2.2. Фокусування X-променів за схемою Брегга-Брентано.



Рис. 2.3. X-променевий дифрактометр

ження дифракційного максимуму спостерігатиметься під кутом  $2\theta$  та буде визначатися симетрією розміщення атомів в кристалі та величиною міжлощинної відстані  $d_{hkl}$ , інтенсивність – кількістю електронів в атомах, локалізованих у площині, на яких відбувається дифракція, а також симетрією кристалу та інтерференційними умовами [112].

Дифрактограми X-променевого дослідження дозволили визначити не тільки кількісний фазовий склад матеріалів rGO, нанодисперсного  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  та нанокompatитів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ , а також розміри частинок рентгенокристалічної складової. X-променеві дифрактограми отримувалися за допомогою дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Рис. 2.3). Аналіз експериментальних даних проводиться в рамках підходу Рітвелда, котрий передбачав виконання повно профільного аналізу, котрий в свою чергу включав інформацію про потенційні типи структурних конфігурацій і обчислення даних для побудови теоретичної дифрактограм, а також мінімізацію відмінностей між розподілом кутів в експериментальних та теоретичних розрахунках інтенсивності дифрагованих X-променів. Розрахунок теоретичних дифрактограм передбачав вплив поляризаційного фактора, пов'язаного із законами Лоренца, коефіцієнта повторюваності, структурного чинника, поправки на поглинання. Це було досягнуто завдяки використанню аналітичних функцій у вигляді псевдо-Войта, які описували профіль дифракційного рефлексу. У випадку моделювання, слабкокристалічних зразків (особливо, при дослідженнях rGO) передбачало вибір фону у вигляді степеневі функції. Для розрахунку середнього розміру області когерентного розсіювання  $D$  синтезованого матеріалу використовувалися наступне рівняння

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

де  $K$  – константа Ворена ( $K = 0,89$  в рамках моделі сферично симетричних областей когерентного розсіювання ),

$\lambda$  – довжина хвилі (0,15405 нм),

$\beta$  – повна ширина на половині максимуму піку ( $FWHM$ , в радіанах)

$\theta$  – кут Брега.

## 2.2. Раманівська спектроскопія

Раманівське розсіювання (також називається комбінаційним розсіюванням світлових хвиль) – це непружне розсіювання світла коливаннями атома або груп атомів, які складають конденсоване середовище, і супроводжується додатковою модою в спектрі розсіяних електромагнітних хвиль, частота, яких залежить від організації коливних рухів структурних одиниць та їх просторової симетрії в конденсованому середовищі. Коли на речовину діє світловий потік, електрони атомів середовища змушені коливатися під дією електромагнітного поля. Додатково встановлено пропорційність між величиною наведеного дипольного моменту та поляризаційною здатністю структурних одиниць середовища та напругою електричної складової електромагнітного поля падаючої хвилі. Передумовою прояви ефекту Рамана є зміна поляризації структурних компонентів середовища під час коливань. У раманівських спектрах, зазвичай, присутня одна смуга, яка є хвильовим числом джерела випромінювання, а також смуги, викликані коливаннями поляризованих компонентів середовища. Смуги переміщені в область низьких частот називають смугами Стокса, а область високих частот – антистоксовими смугами [114]

При пружному релєївському розсіюванні речовина перебуває на «нульовому коливальному рівні» поглинає фотон, а потім при поверненні на цей рівень відбувається створення вторинного фотона. Для випадку стоксового розсіювання, речовина поглинає фотон, частина енергії фотона іде на перехід із нульового коливального стану у збуджений стан, у випадку антистоксового розсіювання фотон поглинається речовиною та відбувається перехід з першого коливного рівня на збуджений, а при утворенні вторинного фотона речовина переходить на нульовий рівень. (Рис. 2.4).

У стані теплової рівноваги заселеність коливальних рівнів описується за розподілом Больцмана, ймовірність наявності електронів зменшується зі збільшенням рівня енергії. Імовірність заповнення першого збудженого рівня нижча,

ніж основного, що призводить до зменшення інтенсивності антистоківських ліній раманівського спектру порівняно з інтенсивністю випромінювання стоківського спектру.

В результаті спектр комбінаційного розсіювання складається зі значень хвильового числа стоківських ліній комбінованого розсіювання світла в порівнянні з "нулем", положення спектра визначається довжиною хвилі первинного збуджуючого випромінювання релєївського розсіювання, тобто розраховується "зсув" Рамана.

Інтенсивності ліній раманівського спектру залежать від симетрії просторового розміщення коливних центрів в конденсованому середовищі, раманівська спектроскопія може бути розглянута, як метод структурного аналізу. Це особливо цінно при дослідженні матеріалів зі слабо-кристалічною структурою та структурно-регульованих матеріалів, зокрема, вуглецевих наноситом, таких як оксид гафену та відновлений оксид графену.

У моїй дисертаційній роботі для проведення експериментів використовувався спектрометр HoribaJobin-YVON T-64000, який був обладнаний конфокальним мікроскопом Olympus BX41. Фокусування випромінювання здійснювалося за допомогою об'єктива  $\times 100$  з числовою апертурою 0,09 (див. Рис. 2.5). Під час

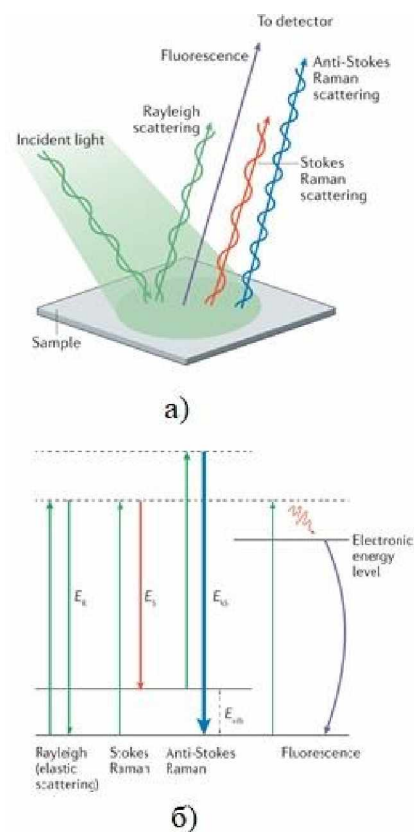


Рис. 2.4. Релєєвські переходи, стоксові переходи(а) та антистоксові переходи(б) для квантової системи при умові присутності коливних станів

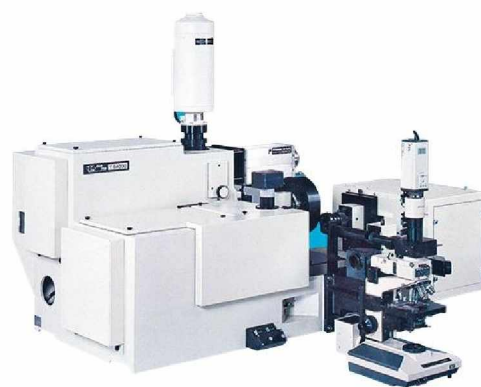


Рис. 2.5. Раманівський спектрометр HoribaJobin-YVON T-64000

реєстрації раманівських спектрів лазерне випромінювання фокусувалося в області з діаметром більше 1 мкм, а оптична потужність випромінювання коливалася в межах від 0,25 мВт до 20 мВт. Похибка при визначенні положення спектральної лінії не перевищувала від  $0,15 \text{ см}^{-1}$  до  $0,20 \text{ см}^{-1}$ .

### 2.3. Адсорбційна порометрія

Метод низькотемпературної адсорбційної азотної порометрії базується на вимірюванні кількості азоту, який адсорбується поверхнею матеріалу за температури його кипіння (77 К). Це відбувається при контролі відносного тиску парів азоту над поверхнею адсорбенту. Реєстрація кількості адсорбованого чи десорбованого газу при різних значеннях відносного тиску парів азоту, порівняно з тиском насиченої пари при температурі кипіння, формує ізотерму адсорбції-десорбції. Ця ізотерма визначається морфологічними параметрами адсорбента. Згідно з класифікацією IUPAC (Міжнародного союзу чистої та прикладної хімії), ізотерми систематизуються в залежності від діаметру пор, класифікуючи їх як: мікропори ( $d$  менше 2 нм), мезопори (знаходяться в межах від 2 нм до 50 нм) і макропори ( $d$  більше 50 нм) (див. Рис. 2.6).

У випадку ізотерми I типу спостерігається збільшення кількості адсорбованого

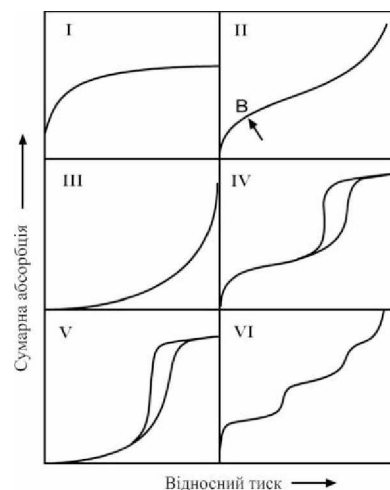


Рис. 2.6. Основні види ізотерм сорбції IUPAC.

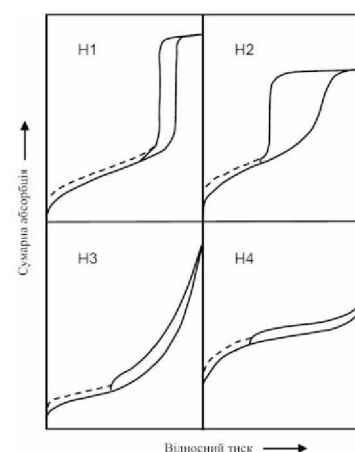


Рис. 2.7. Типи IUPAC петлі гістерезису.



Рис. 2.8. Сорбометр NOVA Quantachrome 2200e

азоту до насичення при збільшенні відносного тиску парів (значення відношення  $p/p_0$  наближеться до 1). Такі ізотерми характерні для випадку мономолекулярної адсорбції, чи десорбції. Це характерно для мономолекулярної адсорбції, обмеженої кількома шарами, що відповідає мікропористим сорбентам. Такий різкий зріст кількості адсорбованого газу при заповненні мікропор спостерігається через високі потенціали адсорбції та малі діаметри пор, які визначають об'єм мікропор [114]. Для матеріалів зі слабкою пористістю характерні ізотерми II типу, які відповідають моношаровій адсорбції. Особливістю є точка перегину ізотерми, що вказує на завершення формування моношару і початок полішарової мономолекулярної адсорбції.

Для ізотерми III типу характерна пуклість відносно осі відносних тисків, але відсутні точки перегину, що свідчить про слабку взаємодію між адсорбатом та адсорбентом, при умові інтенсивної взаємодії між адсорбатами. Ці ізотерми не виявляють загальної закономірності.

Адсорбція на мезопористих матеріалах викликає ізотерми IV типу. Однією з унікальностей цих ізотерм є наявність петель гістерезису, які виникають в результаті поліконденсації адсорбату в мезопорах. В межах високих відносних тисків низький рівень сорбції спричинює зменшення швидкості акумулювання азоту на поверхні сполуки, що передбачає більш повне заповнення пор. Початковий етап сорбції за IV типом можна описати, як комбінацію моно- та полішарової адсорбції. V тип ізотерм може включати в собі петлі гістерезису, але на противагу ізотерм IV типу, початкова область ізотерм V типу аналогічна до відповідної частини ізотерм III типу, що спричинене інтенсивною взаємодією адсорбата з адсорбентом. VI тип ізотерми обкреслює полімолекулярну адсорбцію на поверхні з низькою пористістю [115, 116]

Додаткову інформацію можна отримати аналізуючи петлі гістерезису (Рис. 2.7). Для сполук, в яких пори мають циліндричну форму, або за наявності агрегатів у вигляді сфери характерні петлі гістерезису типу H1. Для матеріалів для яких притаманний гістерезис типу H2, розподіл пор за розмірами є широкий і рівномірний, а також їм властиве структурне розвпорядкування. Тип гістерезису

НЗ зумовлений відсутністю граничної адсорбції при  $p/p_0 \rightarrow 1$ , що спричинене у різі адсорбції на агломератах для ламелярних мікрочастинок при умови наявності щілиноподібних пор (такий варіант є характерним з графеновими матеріалами). Для десорбційної ділянки ізотерми з гістерезисом типу НЗ властиво наявність області, для якої притаманна висока швидкість зміни кількості азоту, адсорбується, що корелює з утворенням замкнутої петлі гістерезису за рахунок ефекту «міцності на розрив», що виявляється сорбції азоту при температурі 77 К для значення відношення  $p/p_0$  від 0,4 до 0,45. Для адсорбентів з вузькими порами, при наявності мікропор характеризуються петлями типу Н4. Значення питомої площі поверхні обчислюється за допомогою метода Бранауера, Еммета і Теллера (ВЕТ), котрий ґрунтується дослідженні ізотерми адсорбції згідно рівняння:

$$a = \frac{a_m \cdot C \cdot P / P_0}{(1 - P / P_0) \cdot [1 + (C - 1) \cdot P / P_0]},$$

де  $a$  – рівноважне значення кількості молей азоту при сорбції з одного грама сорбенту;

$C$  – параметр першого шару адсорбенту, який взаємодіє з адсорбатом;

$P/P_0$  – відносний тиск пари азоту.

Лінеаризація функціональної залежності

$$\frac{P / P_0}{a(1 - P / P_0)} = f(P / P_0),$$

згідно рівняння ВЕТ у вигляді

$$\frac{P / P_0}{a(1 - P / P_0)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot (P / P_0),$$

Дає можливість обчислити величину  $a_m$  та значення  $S_{\text{mum}}$  питому площі поверхні за формулою

$$S_{\text{mum}} = a_m \cdot \omega \cdot N_{A.},$$

де  $\omega$  – площа, яку займає молекула адсорбтиву яка розміщена на поверхні адсорбенту (для гексагонального густого моношару азоту при температурі 77 К площа поперечного перерізу  $\omega$  становить  $16,2 \text{ \AA}^2$ ).

За допомогою теорії функціонала густини використовуючи скориставшись

методом моделі у дисертаційній роботі був побудований розподіл пор за розмірами. В якості сорбена був використаний NOVA Quantachrome 2200e для одержання ізотерм (Рис. 2.8).

#### 2.4. Месбауерівська спектроскопія

Месбауерівська спектроскопія базується на ядерному магнітному резонансі поглинання гамма-квантів ядрами  $Fe^{57}$ , які наявні в структурі матеріалу. Для досягнення умови резонансу та зміни енергії гамма-квантів використовується ефект Доплера завдяки зміні швидкості руху джерела відносно поглиначача. Ці спектри є чутливими до змін в ближньому оточенні ядер  $Fe^{57}$ , що надає можливість одержати незалежну інформацію про кристалічну та магнітну мікроструктуру матеріалів [117]. Зміни в близькому оточення ядер  $Fe^{57}$  суттєво впливають на месбауерівські спектри, що надає можливість одержати інформацію про магнітну та кристалічну мікроструктури сполук. Месбауерівський спектр відображає ймовірність ядерного магнітного-резонансу поглинання як функцію швидкості руху джерела відносно поглиначача, в діапазоні від -15 до +15 мм/с.

Однією з ключових характеристик месбауерівського спектру є ширина лінії  $\Gamma$ . Цей параметр визначається тривалістю переходу ядра  $Fe^{57}$ . Однією з ключових характеристик месбауерівського спектру є ширина лінії  $\Gamma$ , котра залежить від тривалості переходу між основним станом та станом збудження, та обчислюється за формулою:

$$\Gamma = \hbar / 2\tau$$

де  $\tau$  - середня тривалість існування збудженого стану та обумовлюється періодом піврозпаду ізотопу  $Co^{57}$  [118]

Ширини лінії месбауерівського спектра становить орієнтовно  $10^{-7}$  еВ, що свідчить про надзвичайно високий рівень роздільної здатності методу.

За умови тотожності ядер в джерелі і поглиначі, в розумінні, енергетичного стану, який описується характеристиками внутрішньокристалічного електричного поля, нульова відносна швидкість буде відповідати максимуму лінії



поглинання, а за умови нетотожності ядер між лініями випромінювання і поглинання виникає різниця, яка виражається в одиницях швидкості ( Рис. 2.9). Яка носить назву хімічний ізомерний зсув ( $\delta$ ) і обчислюється за формулою:

$$\delta = \frac{4}{3} \pi c^2 z \frac{\Delta R}{R} R^2 \left[ |\psi_{Innoz}(0)|^2 - |\psi_{Ivsein}|^2 \right],$$

де,  $R_0$  - радіус ядра;

$\Delta R/R$  – зміна радіуса ядра;

$c$  - швидкість світла.

Різниця у густині s-електронів на ядрах між джерелом та поглиначем буде визначати хімічний зсув.

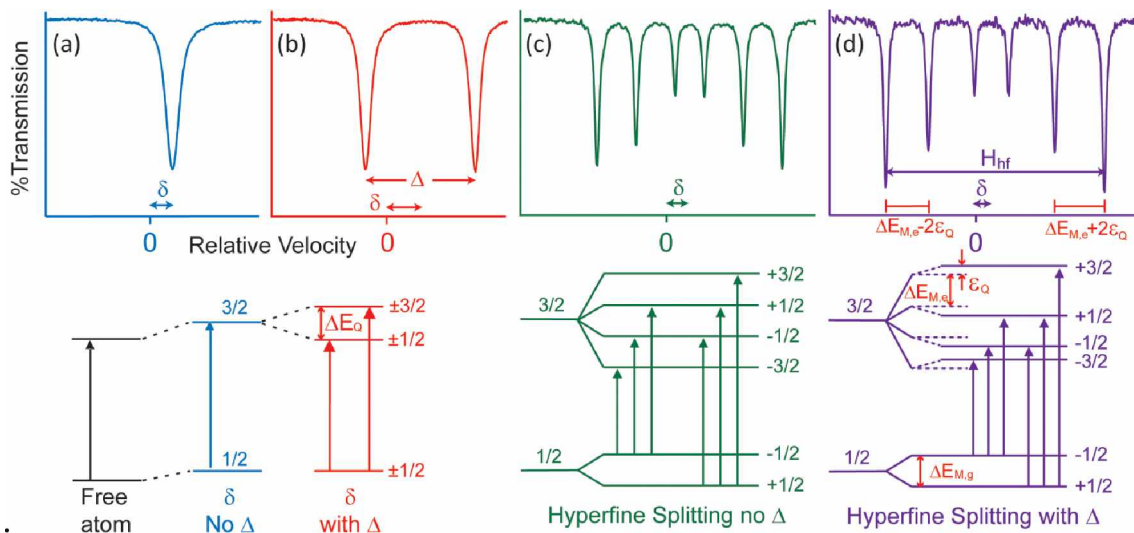


Рис. 2.9. Головні параметри месбауерівських спектрів [119]

Квадрупольне розщеплення ( $E_Q$ ) визначається під час аналізу спектру як відмінність між центрами ліній дублету та залежить від параметрів взаємодії електричних квадрупольних моментів ядер з внутрішньокристалічним електричним полем. Формула для розрахунку квадрупольного розщеплення має вигляд:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4J(2J-1)} \left[ 3m_j^2 - J(J+1) \right] \cdot \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2},$$

де  $m_j = J, J-1, \dots, -J$  – магнітне квантове число;

$q$  – градієнт електричного поля в точці локалізації ядра;

$\eta$  – параметр, асиметрії ліній (див. Рис. 2.9).

Магнітне розщеплення месбауерівських ліній визначає ефективне магнітне поле ( $B_{\text{eff}}$ ) на ядрах  $\text{Fe}^{57}$ . Цей параметр розраховується як різниця між положеннями крайніх ліній у спектрі (Рис. 2.9). Такий метод дозволяє отримати докладну інформацію про внутрішню структуру та взаємодію ядер у вивчених матеріалах. Ця деталізована інформація виявляється важливою для розуміння фізичних властивостей та поведінки матеріалів на атомарному рівні.

Месбауерівські дослідження проводилися за допомогою месбауерівського спектрометра MS-1104Em з азотним кріостатом в режимі постійних прискорень (Рис. 2.10). Для експериментів використовувалося джерело  $\text{Co}^{57}$  в хромовій матриці активністю 10-12 мCi. Калібрування ізомерних зсувів проводилося в відносно  $\alpha\text{-Fe}$ , при цьому ширина лінії металічного  $\alpha\text{-Fe}$  становила 0,29 мм/с.



Рис. 2.10. Зображення месбауерівського спектрометра з азотним кріостатом MS-1104Em

## 2.5. Циклічна вольтамперометрія

Електрохімічні властивості синтезованих матеріалів досліджувались за допомогою триелектродної комірки. За робочий електрод було взято матеріал ферит міді і композити фериту міді/rGo. Платиновий електрод ЕПВ-1, функціонував, як протиелектрод, а електродом порівняння виступав електрод ЕВЛ-1М3.1  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  в 3,5 М розчині  $\text{KCl}$ . Було застосовано традиційну компоновку тест-системи з використанням містка  $\text{KCl}$ , виготовленого з агар-агару. За допомогою потенціодинамічного методу вивчення смісної поведінки зразків відбувається шляхом лінійної зміни потенціалу на робочому електроді, при одночасному реєструванні струму в електричному колі між робочим електродом та електродом

порівняння (Рис 2.11).

Швидкість зміни потенціалу відносно часу залишається сталою величиною і записується як:

$$S = dE / dt .$$

На першому етапі при протіканні фарадеївського (окисно-відновного) процесу на робочому електроді відбувається утворення ПЕШ (ділянка 1, Рис. 2.12) цей процес супроводується зростанням струму при збільшенні поляризації та розвитком електроокислених процесів (ділянка 2, Рис. 2.12). Досягнення максимального значення струму біля поверхні електрода відповідає піку 3 на рисунку.2.12, поблизу електрода відбувається зменшення концентрації активних частинок, які перебувають у відновленому стані, що призводить до початку зменшення величини струму (ділянка 4, Рис. 2.12). Збільшення максимального потенціалу призводить до зменшення струму до граничного дифузійного струму. При зміні напрямку руху потенціалу на розгортці (точка 5 на рисунку 2.12) струм в колі робочого електрода спочатку змінює свій напрямок на протилежний, зростання буде відбуватися через переважання процесів відновлення (зростання струму на ділянці 6, Рис. 2.12). На ділянках 1-5, при зворотньому струмі спостерігається максимум, після цього настає зменшення струму до значення зарядження подвійного електричного шару. (ділянка 9, Рис. 2.12). Величина заряду, який накопичив електрод за один цикл заряду або розряду, транспортованого через електроліт за одиницю часу

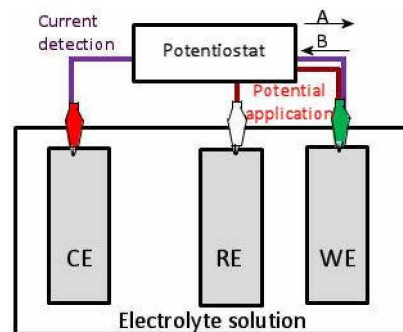


Рис. 2.11. Схематичне зображення триелектродної комірки

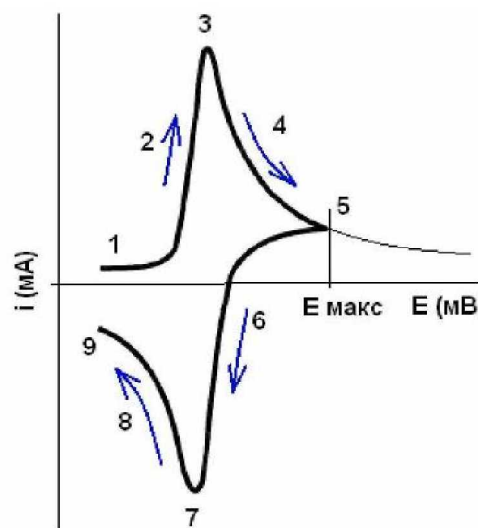


Рис. 2.12. Циклічна вольтамперограма квазіоборотного електрохімічного процесу

при зміні прикладеної напруги на одиницю:  $C = \frac{I(U)dt}{dU}$  Швидкість скану-

вання потенціалу можна визначити за формулою  $S = \frac{dU}{dt}$ , отже  $C = \frac{I(U)}{S}$ . Петля

утворюється кривою заряду і розряду в координатах  $I-U$ , її площа рівна

$$A = \int_{U_1}^{U_2} I(U)dU, \text{ тому можемо записати } A = \int_{U_1}^{U_2} CSdU = CS\Delta U.$$

Знаючи площу петлі координатах  $I-U$ , можна розрахувати ємність за фор-

$$\text{мулою[120]: } C = \frac{A}{(U_2 - U_1)S}$$

Дослідження здійснювалися з використанням приладу Autolab PGSTAT 12/FRA-2 (Рис. 2.13)



Рис. 2.13. Потенціостат-гальваностат Autolab PGSTAT 12/FRA – 2

## **РОЗДІЛ 3. ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ ГРАФЕНУ (OG), ЯКИЙ ВІДНОВЛЕНИЙ ГІДРОТЕРМАЛЬНИМ МЕТОДОМ В ПРИСУТНОСТІ ГІДРОКСИДУ НАТРІЮ (NAOH)**

### **3.1. Синтез, структурні, морфологічні і електрофізичні властивості оксиду графену (GO) і відновленого оксиду графену (rGO)**

Вивчення та дослідження (характеристик і властивостей) відновленого оксиду графену (rGO) зумовлено тим, що за фізичними та хімічними властивостями він наближається до графену, проте його отримання є технологічнішим і тому є економічно доцільнішим. Тому оксид графену є досить привабливим для використання його в якості сировини для отримання різноманітних функціональних наноматеріалів. Оксид графену утворюється в результаті розшарування кристалу оксиду графіту, і являється нестехіометричною сполукою змінного складу і складається з пакету графенових листів, що містять кисневмісні функціональні групи на базисній площині та периферії. Товщина таких пакетів зазвичай становить від 1 до 10 нм, а їхні поперечні розміри коливаються від декількох нанометрів до декількох мікронів.

#### **3.1.1 Метод Тоура**

Для досягнення завдань, які поставлені в роботі, а саме, отримання оксиду графену було був використаний метод Тоура [72] аналогічно, як описано в нашій роботі [121]

Для синтезу було використано у ролі вихідної речовини високоякісний синтетичний графіт (марки Aldrich, #282863, CAS 7782-42-5), який має розміри частинок менші за 20 мкм. Дифракційна картина отриманого графіту представлена на рисунку 3.1 та містить інтенсивний пік (002) при значеннях кута лічильника  $2\theta = 26,65^\circ$  та низькоінтенсивний рефлекс при куті  $2\theta = 54,85^\circ$ . Рефлекс в околі кута  $2\theta = 43^\circ$  не простежується, що вказує на високу кристалічність матеріалу. Сторонні фази не були помічені.

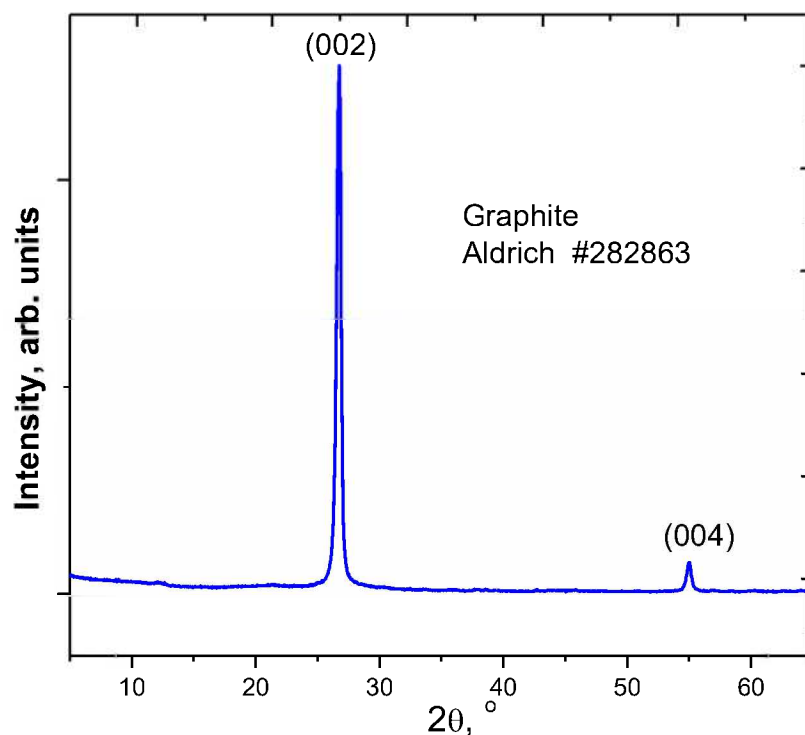


Рис. 3.1. Дифракційна картина вихідного графіту марки (Aldrich, #282863)

На першому етапі синтезу було підготовлено суміш, яка складалася з 225 мл сульфатної ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) і 45 мл ортофосфорної ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) кислот. Порошкоподібний графіт без попередньої обробки масою 6 г (Aldrich, #282863) був доданий повільно до суміші кислот у конічній колбі загальним об'ємом 1500 мл, перемішування компонент суміші відбувалося неперервно на льодяній бані в температурному діапазоні від  $2\text{ }^\circ\text{C}$  до  $5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Одержаний колоїд за температури  $0\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 3 годин з частотою обертання 300 об/хв. Наступним кроком було додавання 36 г перманганату калію ( $\text{KMnO}_4$ ) до реакційного середовища, термостабілізація колоїдного розчину відбувалася при перемішуванні впродовж 30 хв і при температурі менше  $4\text{ }^\circ\text{C}$ .

Нагрівання колби з колоїдним розчином відбувалося повільно на магнітній мішалці до температури  $40\text{ }^\circ\text{C}$  з послідуною витримкою протягом 1 години 30 хвилин при цій же температурі. При неперервному перемішуванні до колоїду в колбі з використанням бюретки повільно додавалося 270 мл дистильованої води з дотриманням правил безпеки і уникненням зростання температури реакційного середовища понад  $65\text{ }^\circ\text{C}$ . В реакційне середовище додавався тридцяти відсотко-

вий водний розчин пероксиду водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) при постійному перемішуванні у кількості, котра призвела до зміни кольору розчину з темно-коричневого на брудно-жовтий. До утвореного колоїду додано 250 мл дистильованої води, після чого розчин перемішувався протягом 1 год.

У результаті одержано колоїд світло-жовтого кольору з рівнем рН від 2,0 до 2,1. Одержаний колоїдний розчин розбавлявся дистильованою водою орієнтовно у п'ять разів окремими порціями об'ємами 75-100 мл. За допомогою ультразвукового диспергатора марки УЗДН-А (акустична потужність знаходиться в межах 50-55 Вт та частота 22 Гц) колоїд піддавався ультразвуковій обробці протягом 0,5 год., якої було здійснено 6 серій з перервами по 5 хв. Після цього колоїд центрифугувався впродовж 3 хв при частоті обертання 1000 об/хв, для виокремлення частинок матеріалу з мікроскопічними розмірами. Для досягнення рівня рН, який не перевищує 5, одержаний колоїд очищався дистильованою водою.

### **3.2.2 Відновлення оксиду графену за допомогою гідротермального методу.**

Оксид графену відновлювався гідротермальним методом безпосередньо під час процесу синтезу композитів і без використання вихідних речовин для отримання оксидів перехідних елементів в аналогічних умовах з використання гідрат гідразину. Попередньо перед синтезом композитного матеріалу гідрогель оксиду графену диспергували за допомогою ультразвуковій обробці. В якості відновника використовувалося 5 мл  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , яка додавалася по крапельно до реакційної суміші при неперервному перемішуванні. Суміш переносили в тефлоновий стакан, який поміщали в реактор високого тиску РВД-1-250 (виробник Укроргсинтез, Україна) та піддавали термічній обробці при температурі  $120^\circ\text{C}$  впродовж 24 годин. Одержаний осад промивався етанолом і дистильованою водою з наступним центригуванням і висушуванням при температурі  $85^\circ\text{C}$  до повного відщеплення води.

### 3.3.3 Вивчення структурних параметрів оксиду графену за допомогою X-променевого дифракційного аналізу і раманівської спектроскопії

Вихідний колоїдний розчин оксиду графену був відібраний перед промиванням при рівні рН = 2,2 та після ультразвукової обробки і центрифугування висушувався при температурі 80°C на повітрі. Таким чином отримано плівку жовтого кольору з товщиною від 0,8 мм до 0,9 мм. Одержаний матеріал було промарковано символами "GO-2.2"

Після кількаразового промивання розчину оксиду графену дистильованою водою при рівні рН = 5,5, з послідовним висушуванням на повітрі за температурі 80°C на повітрі. Таким чином отримано плівку світло-жовтого кольору з товщиною від 0,5 мм до 0,7 мм. Матеріал було промарковано GO-5.5. Всі матеріали які були отримані вивчалися за допомогою X-променевого дифракційного аналізу за допомогою X-променевого дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Рис. 3.2 а,в). Зйомка відбувалась за умов використання схеми фокусування Бреґга-Брентано ( $\theta$ - $2\theta$  оптична схема), напруга на трубці становила 30 кВ, а сила струму на трубці - 40 мА, Си-К $\alpha$  випромінювання (довжина хвилі  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Обробку експериментальних дифрактограм проводили за допомогою програмного забезпечення Match!/FullProf. На X-променевої дифрактограмі плівки оксиду графену GO-2.2 присутній чіткий інтенсивний пік при  $2\theta = 9,71^\circ$  який ставиться у відповідність дифракції рентгенівських променів на площинах (001) ґратки GO (Рис. 3.2,а). Отримана дифрактограма (Рис. 3.2, а) повністю відповідає наведеним даним в джерелах, а саме, [122]

Рефлекс (001) було апроксимовано за допомогою аналітичної функції Лоренца, застосовуючи програмне забезпечення OriginPro (Рис. 3.2, б,г) завдяки якій було знайдено його положення, яке характеризується значенням кута  $2\theta$ , на половині висоти значення повної ширини (FWHM) Рівняння (3.1) Вульфа-Бреггів об'єднує довжину хвилі  $\lambda$  X-променів та подвійний кут Бреґга  $2\theta$  (кут лічильника) при, якому можна спостерігати дифракційний максимум для набору кристалографічних площин (001) відстань між якими становить  $d$ .



$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Застосовуючи рівняння (3.1) можна розрахувати середню відстань між площинами графену, які утворюють кристаліти оксиду графену та на яких відбувається когерентне розсіювання X-променів.

Для першого порядку дифракції при  $n=1$  значення довжини хвилі рентгівського випромінювання становить  $\lambda = 0,15405$  нм, а значення міжплощинної відстані  $d$  складає  $0,912$  нм, що узгоджується з даними наведеними в роботі [123].

Відстань між площинами для базальної (002) кристалічної ґратки графіту марки Aldrich #282863, що використовувався як вихідний прекурсор при синтезі матеріалу промаркованого символами "GO-2.2", складає  $0,335$  нм. Що є свідченням, того що при синтезі було отримано саме оксид графену.

Значення міжплощинної відстані  $d$  для графенових шарів в пакетах оксиду графену пов'язаний із ступенем та типом концентрації функціональних груп, які знаходяться на поверхні, а також відстань  $d$  залежить від присутності молекулярної води в міжшаровому просторі та від повздовжніх розмірів пакету площин. [124]. Закон Бреґа буде справедливий у випадку, паралельності площин атомів вуглецю. При порушенні паралельності цих площин простежується уширення дифракційного максимуму. Різниця ходу між променями, які розсіяні під кутами  $\theta$  та  $\theta+\Delta\theta$  на двох паралельних сусідніх площинах, позначеними індексами  $(hkl)$ , може бути обчислена за допомогою формули Вульфа-Брегга:

$$\delta = 2d\sin(\theta + \Delta\theta) - 2d\sin(\theta) \quad (3.2)$$

Враховуючи формулу тригонометричної функції суми аргументу для синуса, та використавши, що  $\cos(\Delta\theta)=1$  та  $\sin(\Delta\theta)=\Delta\theta$  при  $\Delta\theta \rightarrow 0$ , отримаємо

$$\delta = 2d\cos(\theta)\Delta\theta \quad (3.3)$$

Значення області когерентного розсіювання (ОКР) для кристаліта, який формується з  $n$  атомних площин  $(hkl)$  знаходиться із співвідношення:

$$\delta_n = 2d_{hkl}\cos(\theta)\Delta\theta \quad (3.4)$$

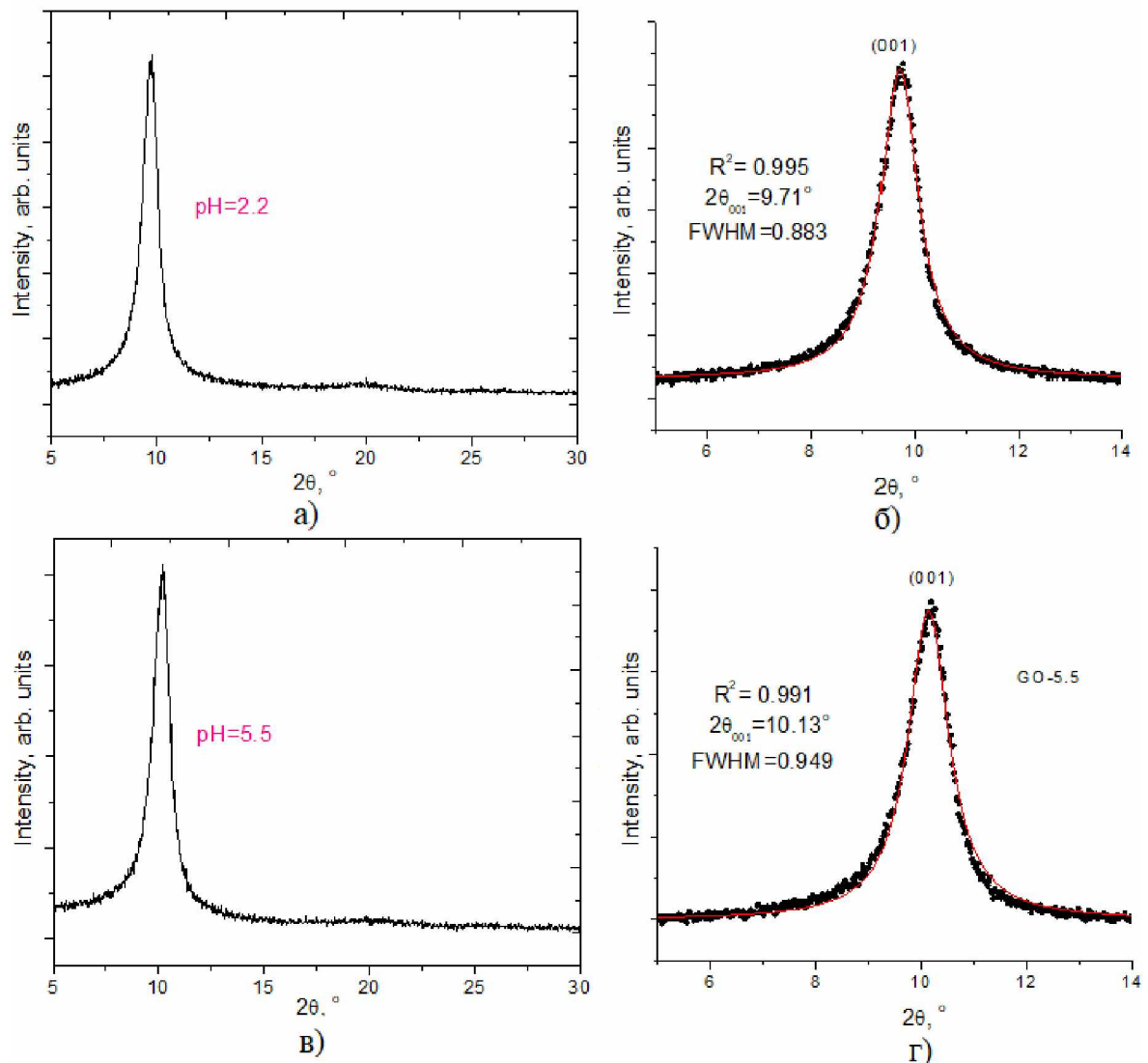


Рис. 3.2. Дифракційні картини плівок оксиду графену GO-2.2 при рівні рН=2,2 (а) і плівок оксиду графену GO-5.5 при рівні рН=5,5 (в), та результати апроксимації піків (001) функціями Лоренца (б,г) відповідно

При різниці ходу хвиль, відбитими від 1-ї та n-ї площин буде меншою за  $\lambda$  ( $\delta_n < \lambda$ ) між хвилями, які відбилися окремими площинами здійснюватиметься когерентна інтерференція.

При рівності  $\delta_n$  та  $\lambda$  хвилі будуть розсіюватись під кутами  $\theta$  та  $\theta + \Delta\theta$  і повністю скомпенсують одна одну. Умова (4) встановлюватиме ширину дифракційного максимуму

$$\beta_s(2\theta) = \Delta\theta = \frac{K\lambda}{2 \langle D \rangle_V \cos(\theta)} \quad (3.5)$$

де  $\beta_s(2\theta)$  – ширина дифракційного профілю, який визначено експериментально;

$\langle D \rangle_V$  – розмір кристаліта (в цьому випадку пакета графенових площин) в перпендикулярному напрямку до сімейства площин з індексами  $(hkl)$  (в даному випадку  $(001)$ ), тобто ширина дифракційного піку для них є  $\beta_s(2\theta)$ .

Значення  $\beta_s(2\theta)$  рівне повній ширині, яке знаходиться на половині висоти та отримане за допомогою апроксимації. Стала  $K$  залежить від структури кристалітів. Для кристалів, які не мають кубічної симетрії та не володіють анізотропією  $K$  дорівнює 0,89. У даній роботі припускається, що частинки (пакети графенових площин) сильно фрагментовані, тому значення  $K$  було прийняте рівним 0,89. Отже, щоб визначити середні розміри  $D$  (ОКР) в напрямку до кристалографічної площини  $(001)$ , а саме в перпендикулярному напрямку до поверхні площин, які знаходяться в пакеті оксиду графену, застосовано рівняння Шерера

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.6)$$

де  $\lambda$  – довжинахвилі, яка рівна 0.15405 нм;

$2\theta$  – кутове положення піку;

$\beta$ =FWHM – повна ширина, яка знаходиться на половині висоти рентгенівського піку розрахована в радіанах.

Визначено, що матеріал GO-2.2 утворений частинками товщина, яких рівна приблизно 8.93 нм при середньому значенні відстані між площинами в перпендикулярному напрямку до базальної площини  $(002)$  складає 0,912 нм та відповідає 10 -тьом або 11-ти площинам в одному пакеті. Отже отриманий зразок GO-2.2 це багатошаровий оксидом графену. Такий самий алгоритм для аналізу було використано для X-променевої дифрактограми матеріалу з маркуванням GO-5.5 (Рис. 3.2, в). Згідно із апроксимаціями піків дифрактограми матеріалу GO-5.5 (Рис. 3.2, г) було визначено, що промивка, яка веде до збільшення водного показника, і центрифугування призводить до змін у структурі матеріалу. Зокрема, було зафіксоване чітке зменшення відстані між площинами  $d$ , яке становить 0,872 нм.

Водночас, при збільшенні повної ширини, яка знаходиться на половині висоти піку (001) для GO-5.5 FWHM рівне 0.949, та відповідає середнім розмірам кристаліта 8,31 нм (середній розмір кристалітів зменшився приблизно на 7% у порівнянні із параметрами матеріалу GO-2.2), а середня кількість графенових площин, які формують пакет залишилася незмінною та становить 10-ть або 11-ть.

Інформацію про структурні характеристики зразків GO-2.2 і GO-5.5 (відстань між площинами  $d$  та середню товщину кристаліта  $D$ ) подано та узагальнено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Параметри, які отримано експериментальним шляхом за допомогою раманівської спектроскопії в діапазоні від 750 до 2150  $\text{cm}^{-1}$  для вихідного графіту марки Aldrich #282863, для зразка GO-2.2 при значеннях рівня  $\text{pH}=2,2$  та зразка GO-5.5 при значеннях рівня  $\text{pH}=5,5$  (GO-5.5)

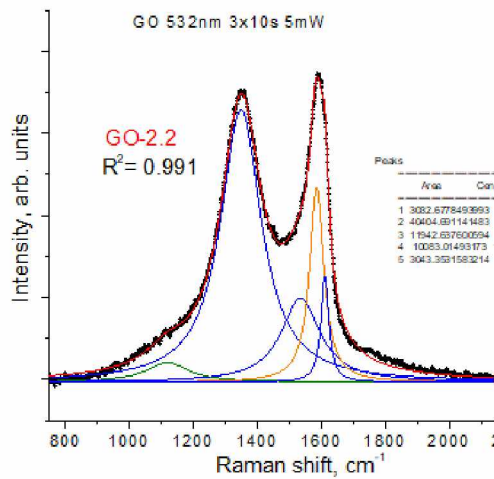
	Area, %	Center, $\text{cm}^{-1}$	Width, $\text{cm}^{-1}$	$I_{D1}/(I_G+I_{D3})$	$L_R$ , nm	$I_{D4}/(I_G+I_{D3})$	$d_{001}$ , нм	$D_{001}$ , нм
Графіт Aldrich #282863								
G	100	1582.4	13.5	–	–	–		
GO-2.2								
D4	4.4	1119.5	163.6	3.09	6.2	0.23	0.912	8.93
D1	59.0	1349.4	155.0					
D2	17.4	1535.8	149.0					
G	14.7	1586.1	54.1					
D3	4.4	1611.9	30.0					
GO-5.5								
D4	4.4	1128.9	174.1	2.91	6.6	0.21	0.949	8.31
D1	60.3	1347.2	168.6					
D2	14.5	1519.0	138.3					
G	14.1	1574.9	62.4					
D3	6.6	1602.9	41.1					
GO-5.5-HT								
D4	2.8	1117.0	130.4	3.00	6.4	0.13	0.841	6.36
D1	62.1	1350.9	180.6					
D2	14.5	1522.8	137.2					
G	13.1	1576.7	63.9					
D3	7.5	1605.7	43.1					

Електромагнітне випромінювання яке взаємодіє з речовиною при умові, що частота хвиль, які випромінюються суттєво різняться в порівнянні з частотами електронних коливних переходів через поляризаційні ефекти та є причиною стоксового випромінювання, а саме комбінаційного розсіювання з частотою меншою за частоту збуджуючого випромінювання. Інтенсивність ліній стоксового випромінювання пропорційна інтенсивності ліній падаючого світла.

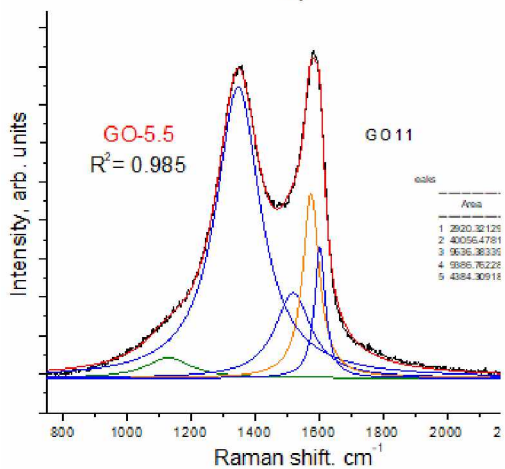
У зв'язку з тим, що раманівська спектроскопія базується на реєстрації збудження коливних мод дозволяє здійснити аналіз структурних особливостей складних атомних систем на відміну від оптичної спектроскопії, яка базується на електронних переходах. Спектр комбінаційного розсіювання на відміну від релєївського включає в себе спектральні смуги (лінії), які відсутні в спектрі первинного світла. У такому випадку відбувається реєстрація різниці хвильових чисел між експериментальним випромінювання і збуджуючим, тобто раманівського зсуву.

Спектри отримані за допомогою раманівської спектроскопії для впорядкованих атомних структур, частково впорядкованих і аморфних, формуються за допомогою смуг, що відповідають розсіюванню випромінювання на колективних збуджених станах ґратки, при цьому переходи стають активними як для оптичних, так і для акустичних фононів. Кількість та розташування таких ліній залежать від молекулярної будови матеріалу. Спектроскопія комбінаційного розсіювання має перевагу з погляду структурного аналізу, тобто існує можливість вивчення систем, які складаються з багатьох компонент при генеруванні коливних мод, яку можна використати для складних ґраток з різним ступенем дефектності. У дисертаційній роботі отримано спектри за допомогою раманівської спектроскопії для синтезованого графену і композитних матеріалів, як стоксові моди під час опромінення зразків лазером (з довжиною хвилі рівною 488 нм). Одержання спектрів відбувалось при кімнатній температурі із застосуванням геометрії зворотного розсіювання.

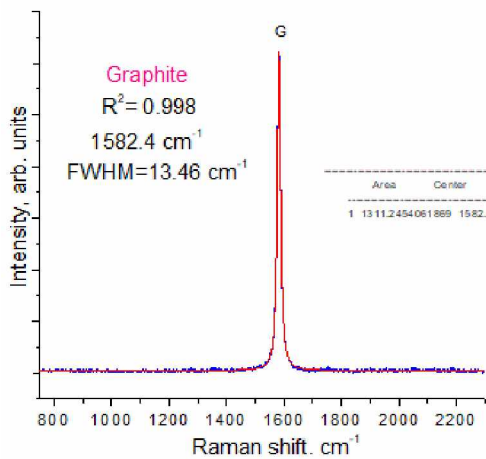
Спектри, які отримані для матеріалів GO-2.2 і GO-5.5 за допомогою раманівської спектроскопії утворюються завдяки двом характеристичними смугами в спектральному діапазоні від  $750 \text{ cm}^{-1}$  до  $2300 \text{ cm}^{-1}$  (рис 3.3 а, б, в)



a)



б)



в)

Рис. 3.3. Раманівські спектри оксиду графену для зразка GO-2.2 при значенні рН=2,2 (а) і для зразка GO-5.5 при значенні рН=5,5(б), та для вихідного графіту марки Aldrich #282863 ( у спектральному діапазоні від 750 до 2300 см<sup>-1</sup>)

Пік з максимумом близько  $1350\text{ cm}^{-1}$  можна віднести до смуги D, яка включає в себе багато компонент та характеризується  $\pi-\pi^*$  переходом для коливних, мод в яких беруть участь атоми карбону та перебувають в  $sp^3$ -гібридизованому стані. Для іншого піку близько  $1520\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$  можна віднести до смуги G, та присутність, якої у спектрах вказує на кратно вироджені іононні моди E2g при симетричних коливаннях  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону. Наявність D смуги вказує на поверхневі і структурні дефекти системи, яка утворюється з атомів карбону при умові зміни ефективної структури (перехід між  $sp^2$ -  $sp^3$ ). Для D смуги відносна інтенсивність зростає при збільшенні структурного розвпорядкування, спричинене фрагментуванням та рості дефектів в структурі в графенових площинах, та формуванням аморфної фази  $sp^3$ -вуглецю. [125]. Для вихідного графіту марки Aldrich #282863 отримано раманівської спектри (Рис. 3.3, в) В спектральному діапазоні від  $750\text{ cm}^{-1}$  до  $2300\text{ cm}^{-1}$ , видно що відсутня D смуга і спектр утворюється лише G смугою, це вказує на те,що матеріал високочистіший та  $sp^2$ -стан атомів карбону є домінуючим.Отримані результати в дисертаційній роботі узгоджуються з даними отриманими в [126], варто відмітити, що спектри для вихідного графіту включають слабку D смугу, що може вказувати на присутність аморфної складової у результаті високоенергетичного механічного диспергування (рис 3.4).

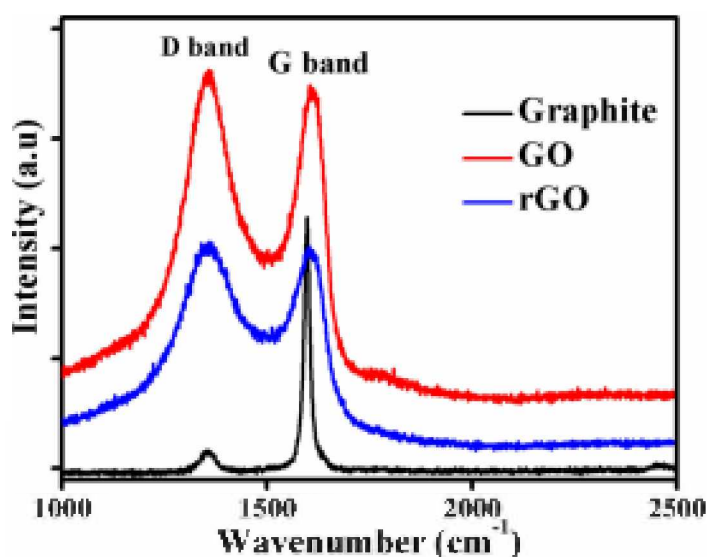


Рис. 3.4. Раманівські спектри для графіту, GO (оксиду графену) і rGO (відновленого оксиду графену) [126]

Як вже зазначалося, D-смуга раманівського спектру для вуглецевих наноматеріалів володіє складною будовою та складається з декількох компонент, як показано на (рис 3.5. а та б)

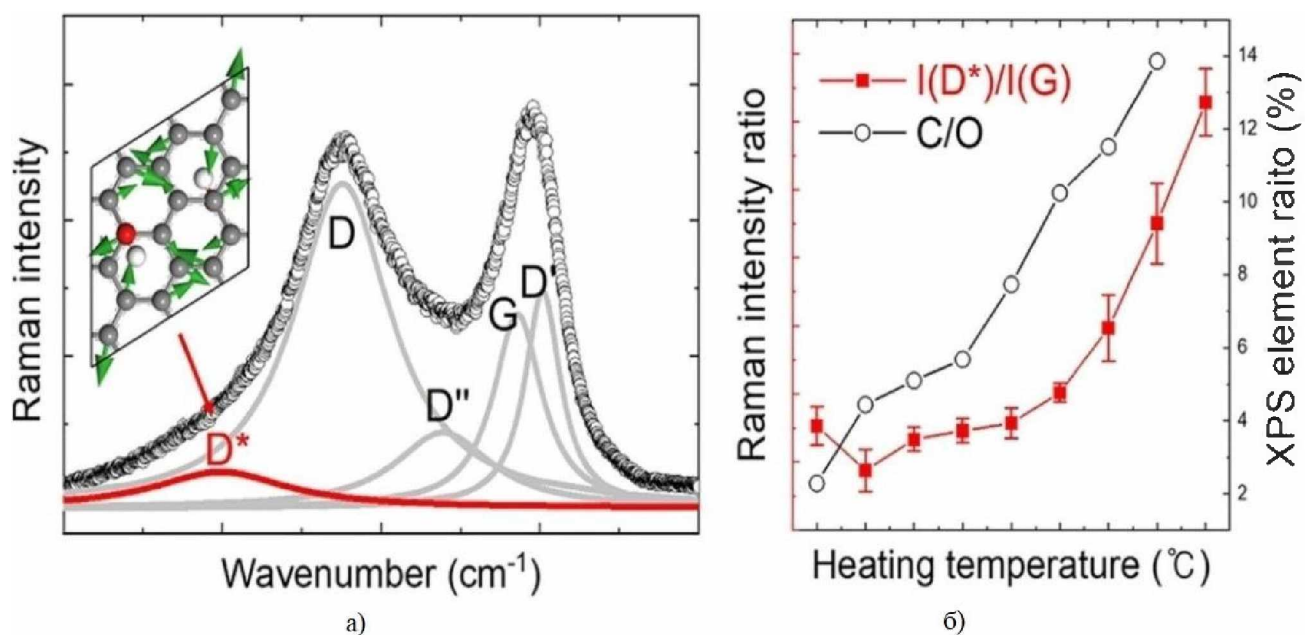


Рис. 3.5. Найпоширеніша модель для апроксимації характеристичної області раманівського спектру(а), що застосовується для вуглецевих наноматеріалів та описано в [127] (а) і [128.] (б) в характеристичній області (діапазон від  $750\text{ cm}^{-1}$  до  $2300\text{ cm}^{-1}$ ) б) в характеристичній області (діапазон від  $750\text{ cm}^{-1}$  до  $2300\text{ cm}^{-1}$ )

можна виокремити такі компоненти:

G-смуга (діапазон від  $1530$  до  $1590\text{ cm}^{-1}$ ) ставиться у відповідність коливним модам розтягу-стиску, а саме  $E_{2g}$  симетрії, тобто  $sp^2$ -зв'язаного вуглецю для ідеальної ґратки графіту;

D смуга (D1- смуга) знаходиться в діапазоні від  $1340$  до  $1370\text{ cm}^{-1}$  та ставиться у відповідність коливанням розупорядкованої ґратки графіту (внаслідок наявності обірваних країв графенового шару), простежується як результат порушень правил відбору, а саме  $q \neq 0$ . Мода  $A_{1g}$  симетрії для шестикратно виродженого ароматичного карбонового кільця, демонструє "дихаючий" характер.

D2 смуга ( D'-смуга) відповідає діапазону від  $1605\text{ cm}^{-1}$  до  $1615\text{ cm}^{-1}$  та простежується в результаті розупорядкування в структурі кристалічної ґратки графіту та може бути представитися, як плече G смуги, яка формується в присутності



вільних поверхонь графенового шару та відповідає  $E_{2g}$  симетрії;

D3 смуга (D'' смуга) міститься в діапазоні від  $1515\text{ cm}^{-1}$  до  $1550\text{ cm}^{-1}$  та присутня у випадку аморфної структури вуглецю, або як результат присутності функціональних груп на поверхні графенових листів;

D4 смуга (D\* смуга) знаходиться в діапазоні від  $1110\text{ cm}^{-1}$  до  $1250\text{ cm}^{-1}$  формується внаслідок наявності дифектної графітної ґратки при *sp*-гібридизованих станах вуглецевих ланцюжках і домішках.

Розташування смуг визначається довжинами хвиль лазерного випромінювання, яке застосовують для збудження коливних мод для раманівського розсіювання. В середовищі програмного пакету OriginPro було здійснено деконволюцію раманівських спектрів для зразка GO-2.2 при значенні рівня рН рівного 2,2 та для зразка GO-5.5, значенні рівня рН рівного 5,5 та для вихідного графіту марки Aldrich #282863. Спектри зразків GO було подано у вигляді суперпозиції п'яти лоренцівських ліній. Детермінаційний коефіцієнт складає 0,985 та є характеристикою достовірності апроксимації. Відносна похибка складала не перевищує 2%. Результати які були отримані зведені в таблицю 3.1 та відображені на рис3.3.

Повна ширина смуги G оксиду графену різко зростає (більш ніж на порядок) в порівнянні з вихідним графітом. Для положення G- смуги спостерігається довгохвильовий зсув при переході від зразка GO-2.2 до зразка GO-5.5.

Порівнюючи параметри компонентів спектрів зразків GO-2.2 і GO-5.5, можна заявити, що відносний вміст компоненти D4, яку описано та зафіксовано авторами[129] в діапазоні від  $1100\text{ cm}^{-1}$  до  $1200\text{ cm}^{-1}$  для вуглецевих матеріалів з розвпорядкованою структурою та значним вмістом  $sp^3$ - атомів карбону, є однаковим для двох зразків оксиду графену. Також було помічено, що тенденційно зменшення відносного вмісту компоненти D2, що відповідає вкладу фононної густини станів у нанокристалах графіту [130]. Збільшення відносного вмісту компоненти D3 із збільшенням рівня рН середовища, яка відповідає підвищенню аморфності зразка, який у свою чергу складається з  $sp^3$ -атомами карбону, або із більшою ймовірністю є функціоналізаційна зміна поверхні кристалів GO.

Авторами в [131] виявлено лінійну залежність між часткою інтегральних інтенсивностей D і G смуг та величинами пакетів вуглецевого матеріалу, яка описується формулою :

$$L_a = (2,4 \cdot 10^{-10}) \lambda^4 \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

де  $L_a$  – середня величина кристалітів, нм;

$\lambda$ – довжина хвилі, яка відповідає збуджуючому випромінюванню при раманівському розсіюванні світла (у даній роботі  $\lambda$  складала 488 нм).

Обчислення здійсненні за формулою (3.7) показують, що латеральні розміри кристалітів зразків GO-2.2 рівні 6,2 нм, а зразка GO-5.5 рівні 6,6 нм. Таке зростання середніх розмірів кристалітів можна отримати після промивання дистильованою водою, що веде до зміни гранулометричних компонент системи, тобто відбувається втрата “малих” частинок у процесі декантації.

Авторами роботи [127] виявлений кореляційний зв’язок між відношенням інтегральної інтенсивності  $I_{D4}$  (для смуги D4 ) та інтегральної інтенсивності  $I_G+I_{D3}$  та ступенем відновлення GO, дані про, який отримували за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) (Рис. 3.6).

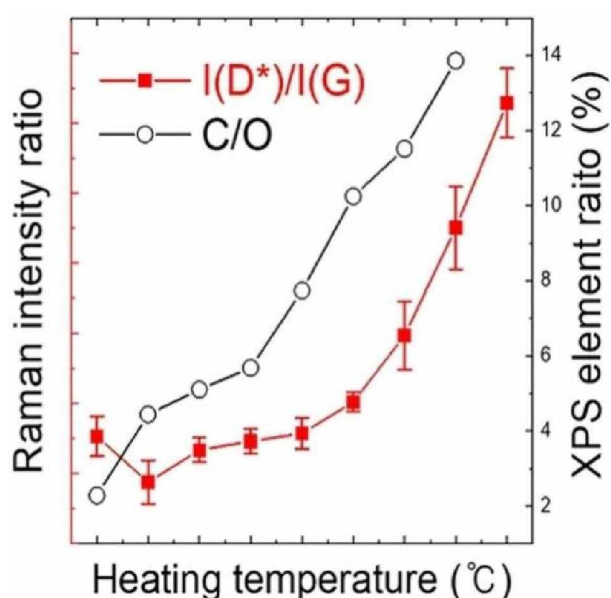


Рис. 3.6. Кореляційний зв’язок між відношеннями інтегральних інтенсивностей смуг  $I_{D4}/I_G$  і ступеня відновлення (відношення атомних вмістів карбону (C) і оксигену(O)) при термічному відновленні GO[127]

Ріст відношення інтенсивностей  $I_{D4}/(I_G+I_{D3})$  вказує на те, що процес відновлення оксиду графену відбувся. Для зразка GO-2.2 при pH=2,2 та GO-5.5 при pH=5,5, значення відношення інтенсивностей  $I_{D4}/(I_G+I_{D3})$ , а отже і ступінь відновлення не буде мінятися, що повністю відповідає моделі процесів, які протікають у системі яка досліджувалась.

Допоміжну інформацію про характеристику структури GO можна одержати при аналізі характеристичної області комбінаційного спектру в діапазоні від  $2200\text{ см}^{-1}$  до  $3300\text{ см}^{-1}$ , яка складається із смуг раманівського розсіювання другого порядку (рис 3.7). D смуга класифікується, як смуга другого порядку, яка виникає за рахунок обертонів коливних мод для двофоновної ґратки, ця смуга не залежить від дефектів, але є чутливою до електронної структури для графенових матеріалів [132]. D смуга залежить від впорядкування і їхньої кількості, які розташовані вздовж кристалографічної осі (перпендикулярно до базальної площини). Якщо графен складається з одного шару смуга вироджується, та перетворюється в симетричний інтенсивний пік, який відповідає формі Лоренца при хвильовому числі, яке рівне  $2685\pm 1\text{ см}^{-1}$  [133].

Збільшення кількості графенових площин викликає зміни в електронній структурі, що призводить до появи додаткових мод з одночасною появою короткохвильового зсуву всієї 2D смуги. 2D-смуга спектру, отриманого за допомогою раманівської спектроскопії для об'ємного (мікрокристалічного) графіту утворена з двох смуг - інтенсивної 2D1-смуги та додаткової 2D2-смуги, яка зміщена в довгохвильову область. [134].

За результатами дослідження [135] для багатошарового графену( з 5-6 шарами і більше) профіль 2D-смуги подібний до профілю 2D-смуги графіту, але при аналізі експериментальних даних які отримані в даній роботі (Рис. 3.7) таке твердження спростовується.

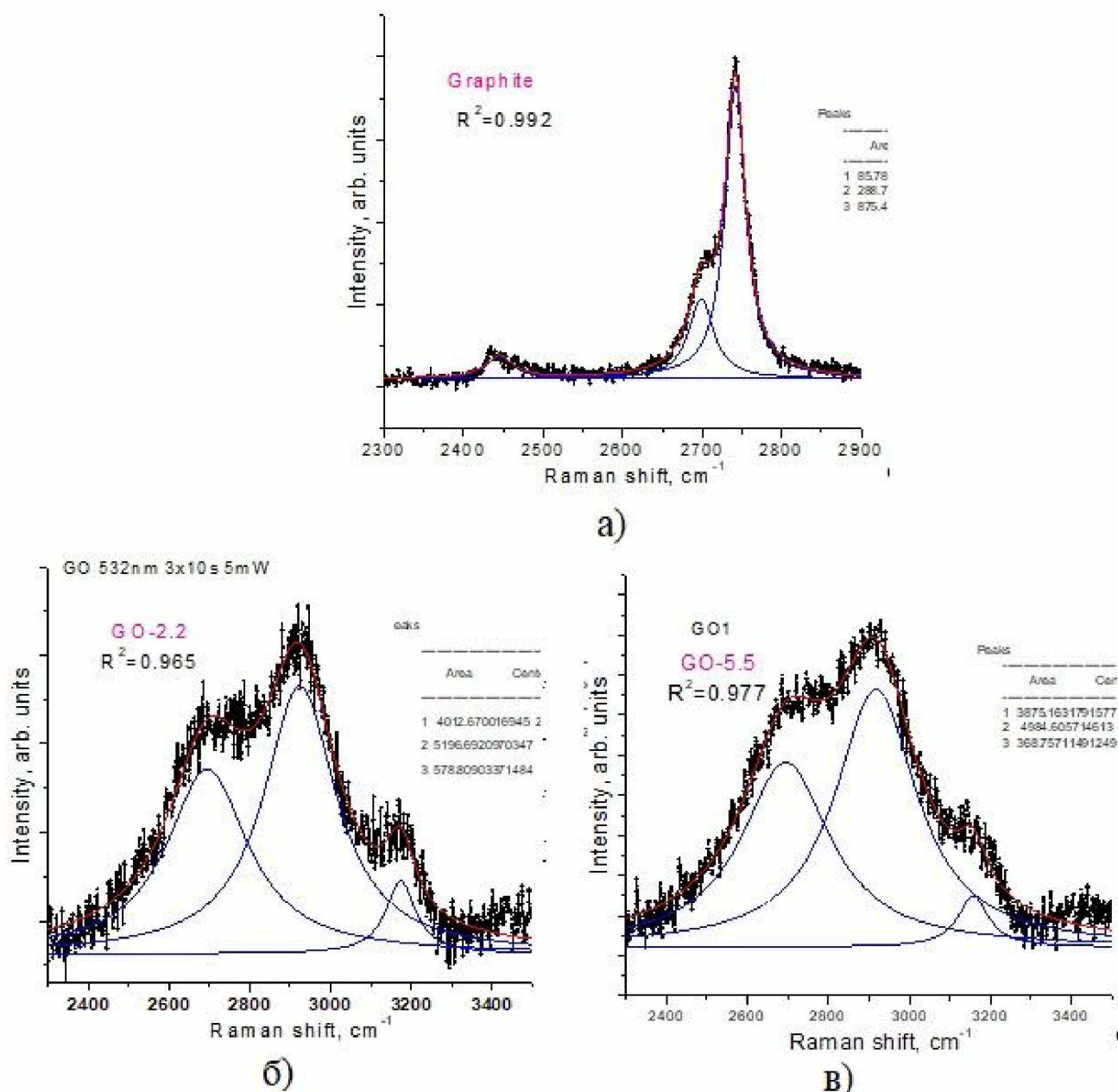


Рис. 3.7. Раманівські спектри для графіта(а) а також GO який марквоаний GO-2.2(б) при значеннях рівня рН=2,2 та для зразка GO-5.5(в) при рівні рН=5,5 і для вихідного графіту марки Aldrich #282863 (спектральний діапазон знаходиться в межах від 2300 до 3500  $\text{cm}^{-1}$ )

Аналізуючи раманівські спектри для графіту можна стверджувати, що 2D смугу утворюють дві чітко виражені компоненти, а саме компонента 2D2 з відносною інтенсивністю 23,1 % та – 2D1 з відносною інтенсивністю 70,0 %, що повністю відповідає роботі [134] (Таблиця 3.2). При 2445  $\text{cm}^{-1}$  в спектрі додатково міститься компонента, яка має відносну інтенсивність 6,9 % та позначається як

2DX.

Таблиця 3.2. Характеристики компонент раманівських спектрів, які отримані експериментально в діапазоні від 2300 до 2900  $\text{cm}^{-1}$  для вихідного графіту марки Aldrich #282863 та зразків GO-2.2 і GO-5.5 при значеннях рівня рН=2,2 та рівня рН=5,5 відповідно.

	Area, %	Center, $\text{cm}^{-1}$	Width, $\text{cm}^{-1}$	$I_{2D1}/I_{2D2}$
Графіт Aldrich #282863				
2DX	6.9	2445.0	40.8	3,03
2D2	23.1	2698.7	38.1	
2D1	70.0	2741.7	31.5	
Зразок GO-2.2				
2D2	41.0	2695.1	244.7	1.23
2D1	53.1	2924.5	218.7	
2D3	5.9	3174.0	89.6	
Зразок GO-5.5				
2D2	42.0	2694.4	267.9	1.29
2D1	54.0	2917.4	246.9	
2D3	4.0	3157.7	91.8	

Для зразка GO-2.2 смуга 2D утворена суперпозицією трьох компонент, а саме: смугою 2D1 з інтенсивністю 53,1 % при  $2917 \text{ cm}^{-1}$ , 2D2 смуги з відносною інтенсивністю 41,0 % при  $2695 \text{ cm}^{-1}$  і 2D3 смуги, яка є додатковою та має відносну інтенсивність яка складає 5,9 % та зміщена в область з вищими частотами до  $3174 \text{ cm}^{-1}$ . Для смуги 2D3 характерне значно менша ширина в порівнянні із значенням ширин 2D1 і 2D2 смугами, що вказує на відносно високий ступінь симетрії для оточення структурних одиниць, а утворення 2D3 смуги являється причиною моди коливаль. Ширина 2D1 смуги для зразка GO-2.2 орієнтовно в 7 разів більша, ніж для вихідного графіту. Смугою 2D раманівського спектру для зразка GO-5.5 має

таку саму компоновку, як для матеріалу GO-2.2 із тенденційним зниженням відносного вмісту смуги 2D3 при відносній інтенсивності котра не перевершує 4 %, при збереженні співвідношення між інтегральними інтенсивностями смуг 2D1 і 2D2 без значних змін у положенні всіх трьох компонент, на тлі збільшення їх ширини (Таблиця 3.2).

### **3.2 Структурні характеристики відновленого зразків оксиду графену, отриманих гідротермальною обробкою при різних значеннях рН реакційного середовища.**

Наступний етап експериментів із графеновими системами включав вивчення впливу рівня рН середовища на структурні властивості оксиду графену після гідротермального синтезу, проведеного в аналогічних умовах як при отриманні матеріалу GO-5.5-НТ. Важливо відзначити, що матеріал GO-5.5-НТ синтезувався у реакційному середовищі з рівнем рН 5,5.

На цьому етапі (три проби по 100 мл) колоїдний розчин оксиду графену GO-5.5 піддавався центригуванням і промиванням з подальшим зниженням рівня рН до значень 8,0, 10,0 та 12,0 шляхом додавання водного розчину 1 М NaOH, контроль рівня рН здійснювався приладом рН-метром SX-620. Процес розкислення здійснювався при постійному перемішуванні колоїду застосувавши магнітну мішалку марки PIVA-02 при окремому контролі температури, значення якої становило від 50° до 55°С.

При дослідженні стану отриманих колоїдів було виявлено: при рівні рН = 8,0 колір колоїду став світло-коричневий, а при рівні рН = 10,0 для світло-коричневого реакційного середовища при проходженні світла виявлялись досить дрібні частинки, при рН = 12,0 забарвлення колоїду ставало світло-жовтим, в якому спостерігались агломерати темних частинок. Одержані колоїди поміщались в тefлонові стакани в термостабілізаційних кожухах реактора високого тиску РВД-1-250. Нагрівання досліджувальних зразків від кімнатної температури до температури 150°С здійснювалась впродовж від 90 хв до 100 хв з послідуною витри-

мкою зразків при температурі 150°C протягом 12 годин. Після охолодження зразків, їхній колір змінився на чорний, що спричинене наявністю темних частинок для зразків з різними рівнями рН. Для зразка з рівнем рН = 12,0 виявлений чорний осад. Одержані зразки промивались та висушувались на повітрі за температури 80°C в термостійких силіконових ємкостях. Кожний із зразків був промаркований символами " rGO-XX", де символи XX – рівень рН маркованого зразка. Дослідження структурних характеристик одержаних матеріалів здійснювалось методами раманівської спектроскопії та X-променевого аналізу.

На дифрактограмах одержаних для всіх трьох зразків фіксується повне зникнення рефлексу в районі значень кута лічильника  $2\theta \approx 10^\circ$  та виникнення широкого піку у межах кутів лічильника від  $2\theta$  від  $15^\circ$  до  $35^\circ$ . Цей пік можна однозначно віднести до рефлексу (002) структури rGO (Рис. 3.10). Зокрема, на всіх дифрактограмах чітко спостерігається пік в межах кутів лічильника від  $42^\circ$  до  $43^\circ$ , що відповідає рефлексу (100) (які іноді позначають (10) та іменують як двомірний (two-dimensional) рефлекс [136]).

Слід звернути увагу, що збільшення рівня рН у реакційному середовищі викликає суттєві зміни у формі та положенні рефлексу – для зразка rGO-8.0 чітко відслідковується «двомодовість» його профілю, для зразка rGO-10.0 якісна оцінка вказує на присутність кількох компонент, що призводить до суттєвої асиметрії профілю, але ця асиметрія зменшується для зразка rGO-12.0. Область дифрактограми в області значення кутів лічильника від  $5^\circ$  до  $50^\circ$  піддана операції деконволюції, результати якої представлені на Рис. 3.9 а числові дані зведені в табл.3.3. Встановлено, що матеріал rGO-8.0 складається з двох фракцій частинок, причому їхній вміст становить 36% та 64 % та з середніми величинами міжплощинної відстані  $d_{(002)}$ , яка рівна 0,461 нм та 0,364 нм відповідно.

Середні значення товщин частинок цих фракцій складають 1,67 нм та 1,21 нм відповідно, число графенових шарів, що утворюють частинки для обох фракцій становить від 4-рх до 5-ти.

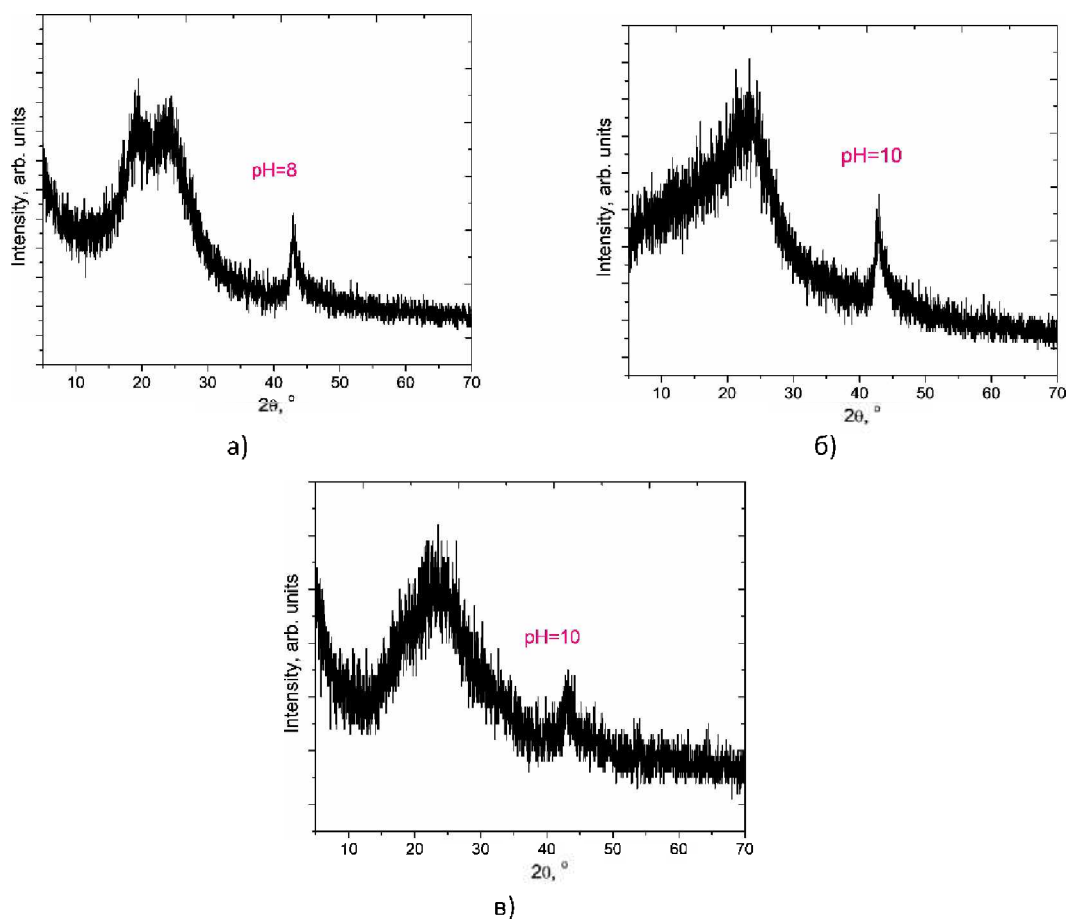


Рис. 3.8. Дифрактограми матеріалів, які отримані за допомогою гідротермальної обробки оксиду графену промаркованого GO-5.5 за різних значень рівня рН реакційного середовища 8.0 (а), 10.0 (б) та 12.0 (в), (в якості регуляторна рН використовувався 1М водний розчин NaOH)

Для визначення латеральних розмірів частинок rGO використовувалася методика, представлена у роботах [137] та [138]

. Ця методика базується на використанні рівняння Шерера з константою Ворена, значення якої становить 1,84. Апроксимація рефлексів (10) здійснювалася за допомогою аналітичних функцій Лоренца, а також було визначено значення повної ширини на половині висоти рефлексів (10) та знайдено значення  $L_{(10)}$  (табл.3.3). Встановлено, що середні латеральні розміри частинок rGO становлять 10,89 нм.



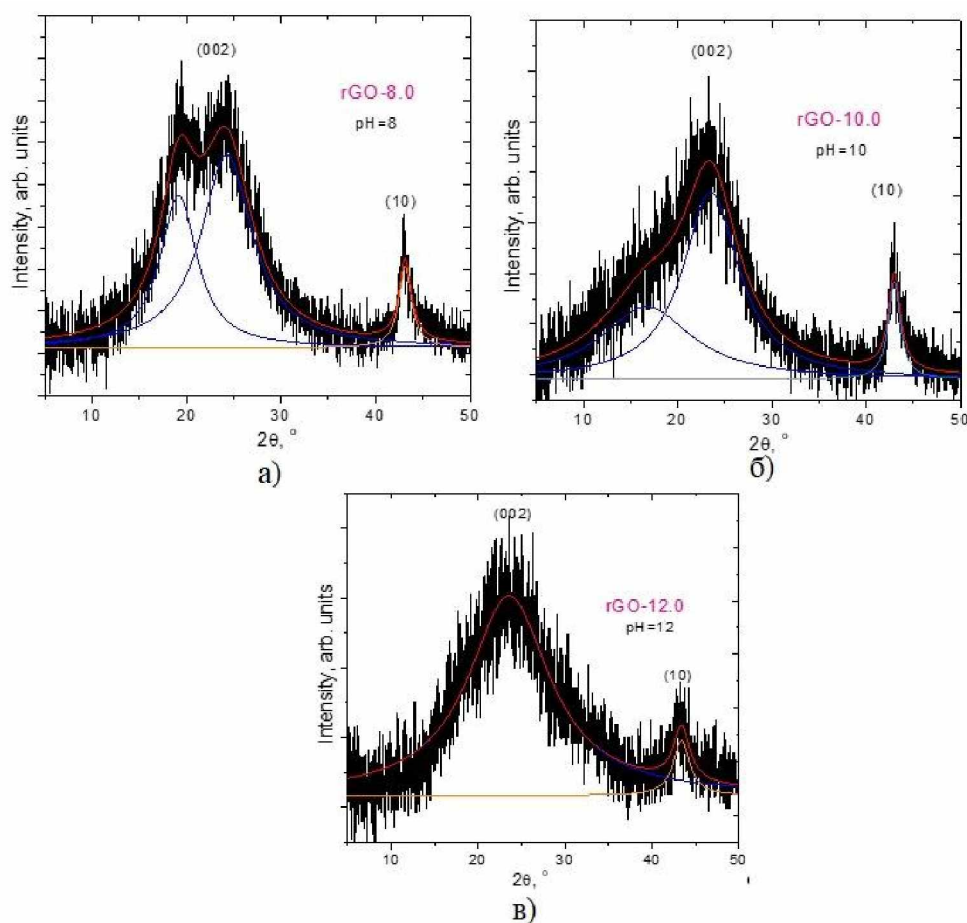


Рис. 3.9. Деконволюція X-променевого дифрактограма для матеріалів

rGO-8.0 (а), rGO-10.0 (б), rGO-12.0(в)

В результаті проведення аналізу дифрактограми побудованої для зразка rGO-10.0, було виявлено, що в межах прийнятої моделі, яка передбачає наявність двох фракційних частинок з характерними геометричними розмірами при розгляді кутового проміжку  $2\theta$  від  $5^\circ$  до  $35^\circ$ , який описується за допомогою двох лоренціан, можна зробити висновок про те, що матеріал утворюється частинами з найімовірнішими середніми міжплощинними відстанями  $d_{(002)}$ , які становлять 0,528 нм та 0,376 нм з вмістом фракцій 39 % та 61 % відповідно. Середня товщина частинок для першої фракції становить 0,74 нм а другої – 1,11 нм, кількість графенових шарів, що утворюються частинками складає від 2 до 3 і 4, відповідно. Середні значення латеральних розмірів частинок rGO складає 10,75 нм.

Таблиця 3.3. Параметри структури матеріалів, отриманих методом гідротермальної обробки оксиду графену GO-5.5 при різних значеннях рівня рН реакційного середовища 8.0, 10.0 і 12.0 (зразки rGO-8.0, rGO-10.0 та rGO-12.0)

	Area, %	Peak position $2\theta$ , °	FWHM, °	$d_{002}$ , нм	$D_{002}$ , нм	Number of layers	$L_{(002)}$ , нм
rGO-8.0							
$A_{(002)}$	36.3	19.16	4.78	0.461	1.67	4-5	–
$B_{(002)}$	63.7	24.25	6.63	0.364	1.21	4-5	–
$C_{(10)}$	100.0	43.14	1.63	0.205	–	–	10.89
rGO-10.0							
$A_{(002)}$	38.6	16.71	10.81	0.528	0.74	2-3	
$B_{(002)}$	61.4	23.50	7.22	0.376	1.11	4	
$C_{(10)}$	100.0	42.98	1.65	0.205	–	–	10.75
rGO-12.0							
$A_{(002)}$	100.0	23.54	11.42	0.375	0.70	3	
$C_{(10)}$	100.0	43.37	2.34	0.204	–		7.59

Дифрактограма зразка rGO-12 оптимально описується за умови наявності лише однієї фракції частинок, з середньою міжплощинною відстанню рівною 0,375 нм та з товщиною частинок приблизно 0,70 нм. Отже, частинки матеріалу rGO-12 в середньому включають три графенові площини. Частинки відновленого оксиду графену, котрі формують матеріал rGO-12 мають латеральні розміри рівні 7,59 нм.

Потрібно відзначити, що значення кута, котрий визначає положення квазі-двомірний рефлекс (10) з ростом рівня рН реакційного середовища практично не змінюється. Для зразків систем rGO-8.0, rGO-10.0, rGO-12.0 відстань між площинами, що відповідає цьому рефлексу становить від 0,203 нм до 0,204 нм.

Гідротермально одержані матеріали досліджувалися із застосуванням раманівської спектроскопії. Встановлено, що раманівські спектри в межах хвильових чисел від  $750\text{ см}^{-1}$  до  $2300\text{ см}^{-1}$  для відновленого оксиду графену мають компоновку, схожу на будову спектрів оксиду графену (Рис. 3.10.)

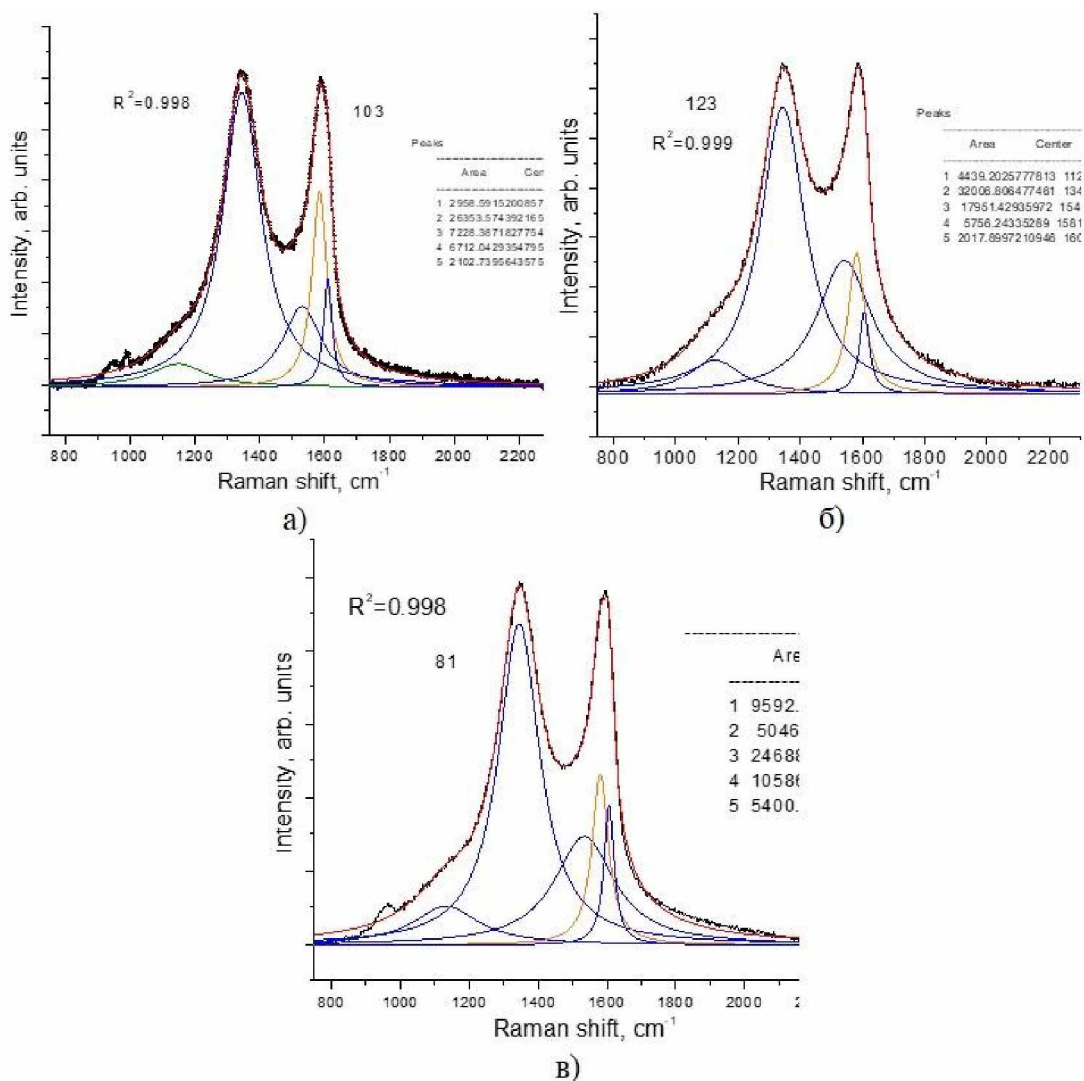


Рис. 3.10. Спектри отримані за допомогою раманівської спектроскопії для зразків rGO-8.0(a), rGO-10.0(б), rGO-12.0(в) ( у спектральному діапазоні від 750 см<sup>-1</sup> до 2300 см<sup>-1</sup>)

Використовувався аналогічний алгоритм аналізу, як для зразків GO-2.2, GO-5.5 та GO-5.5-НТ. Параметри компонент спектрів, одержаних внаслідок здійснення операції деконволюції зведено в табл. 3.4. Було встановлено, що зростання рівня рН реакційного середовища при таких самих умовах, як і при гідротермальному синтезі призводить до зростання відносного вмісту компоненти D4, що вказує на збільшення відношення кількості атомів карбону до кількості атомів кисню. В той час інтенсивність компоненти D1 систематично зменшується, що вказує на формаьне зменшення кількості структурних дефектів. Однак в цьому випадку доречно вести мову про це, як про результат спричинений

фрагментацією матеріалу із одночасним зменшенням лінійних розмірів ламелярних частинок, в базальній площині, так і їхньої товщини. Таке зменшення геометричних параметрів латеральних частинок підтвердилось експериментально.

Таблиця 3.4. Параметри компонент отриманих за допомогою раманівської спектроскопії для матеріалів GO-8.0, rGO-10.0, rGO-12.0.

	Area, %	Center, cm <sup>-1</sup>	Width, cm <sup>-1</sup>	I <sub>D1</sub> / (I <sub>G</sub> +I <sub>D3</sub> )	L <sub>R</sub> , nm	I <sub>D4</sub> / (I <sub>G</sub> +I <sub>D3</sub> )
103 rGO-8.0						
D4	6.5	1148	208.1	2.99	6.4	0.34
D1	58.1	1344.5	145.5			
D2	15.9	1530	146.2			
G	14.8	1584	55.8			
D3	4.6	1609.8	31.7			
123 rGO-10.0						
D4	7.1	1126.3	208.1	3.16	6.1	0.61
D1	51.5	1344.4	176.2			
D2	28.9	1541.8	212.1			
G	9.3	1581.3	64.6			
D3	3.2	1606.1	39.2			
81 rGO-12.0						
D4	9.5	1133.1	232.3	4.12	4.7	0.57
D1	50.1	1345.2	147.0			
D2	24.5	1534.4	213.2			
G	10.5	1580.7	58.1			
D3	5.4	1606.4	36.0			

При проведенні аналізу відношення інтегральних інтенсивностей компонент I<sub>D1</sub> до суми I<sub>G</sub>+I<sub>D3</sub>, виявлено, що ріст рівня рН реакційного середовища призводить до зменшення геометричних параметрів латеральних частинок, а саме, для матеріалу rGO-8.0 до 6,4 нм, для матеріалу rGO-10.0 – 6,1 нм і матеріалу rGO-

12.0 – 4,7 нм.

В роботі [139] в рамках описаної моделі ґрунтовно пояснено зменшення розмірів кристалітів оксиду графен під час процесу його відновлення.

Основоположним твердження запропонованої моделі є те, що при  $sp^2$ -гібридизованому стані зв'язки С–С мають вищу відносну стійкість на розрив в порівнянні із  $sp^3$ -гібридизованим станом. Як підсумок для почасті відновленого оксиду графену причиною фрагментації при зменшенні латеральних розмірів частинок являється руйнування вздовж зв'язків  $sp^3$ , для яких властиво нижчий рівень енергії розриву зав'язків в порівнянні з  $sp^2$  (Рис. 3.11).

Важливо відзначити велику різницю між латеральними розмірами кристалітів rGO, визначеними за допомогою раманівської спектроскопії і X-променевої дифрактометрії. Варто зауважити, що в обох ситуаціях використовувались непрямі методи, а рівняння, представлене в [131] носить емпіричний характер.

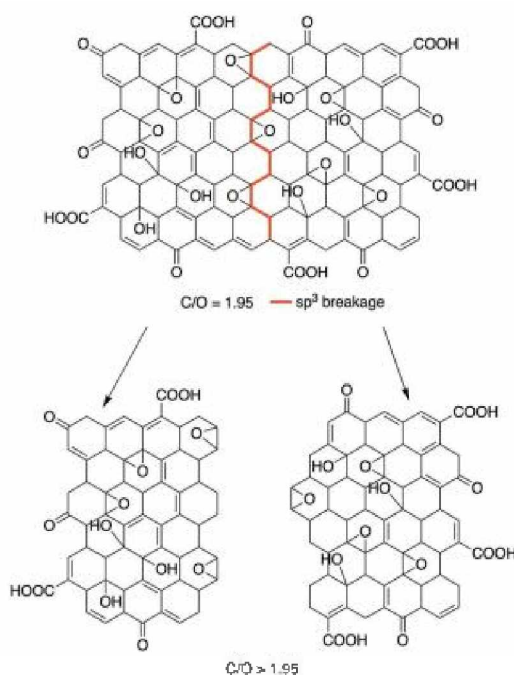


Рис. 3.11. Модель латеральної фрагментації частинок rGO[139]

При аналізі латеральних розмірів визначених за даними X-променевої дифрактометрії та раманівської спектроскопії виявились однакові тенденції зміни цих розмірів, а також виявлена сильна позитивна кореляція між ними, про що свідчить значення коефіцієнта Пірсона, котрий рівний 0,99.

Для раманівських спектрів зразків rGO компонування 2D смуги зберігається і не залежить від рівня рН реакційного середовища та складається з трьох компонент і подібна до характеристик зразків GO-2.2, GO-5.5 і GO-5.5-НТ поданих на рисунку 3.11 і таблиці.3.5. Чітко виражених тенденцій змін положень компонент та їх ширини при збільшенні рівня рН реакційного середовища, не виявлено. Необхідно відзначити із зростанням ступеня відновлення збільшується відносний вклад 2D1 компоненти, а також виявлений негативний кореляційний зв'язок (при значенні коефіцієнта Пірсона рівного 0,82) між середньозваженими значеннями розмірів частинок графену (значення, яких становлять 1.38, 0.97 та 0.70 нм для зразків rGO-8.0, rGO-10.0 та rGO-12.0, відповідно) і значеннями відношень  $I_{2D1}/I_{2D2}$  (1.03, 1.04 та 1,31 для зразків rGO-8.0 , rGO-10.0 та rGO-12.0, відповідно), але для проведення більш ґрунтовного і системного кореляційного аналізу наявних даних недостатньо.

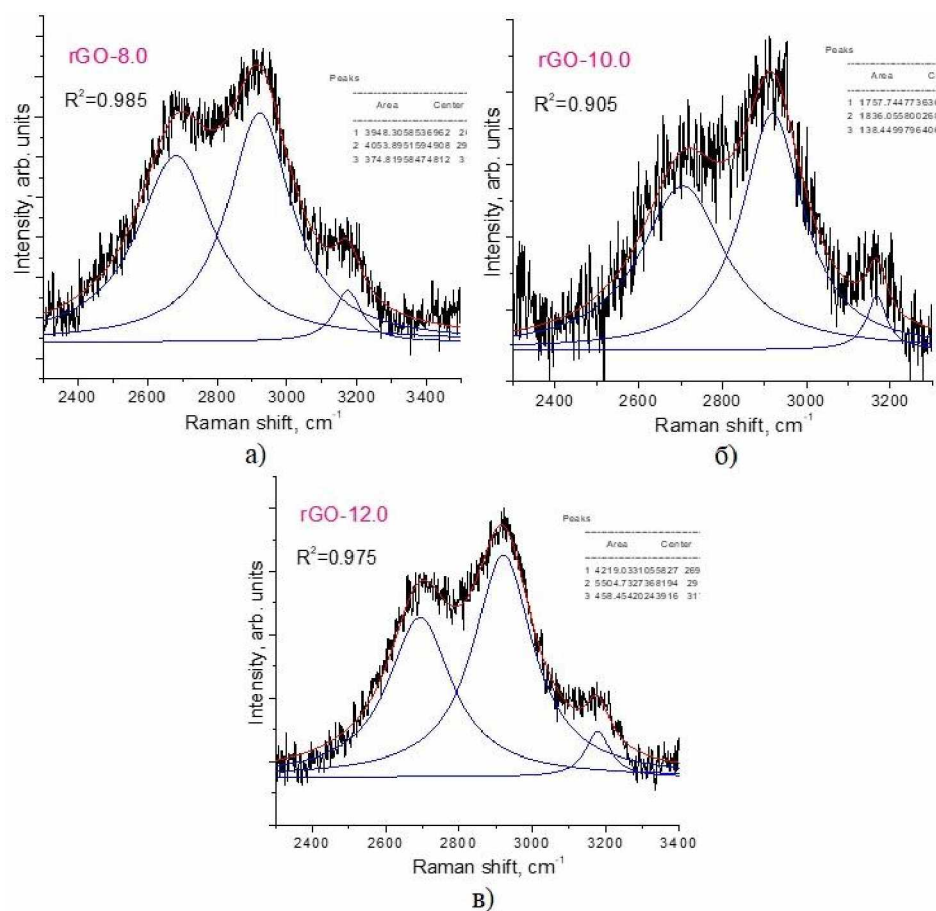


Рис. 3.12. Раманівські спектри матеріалів rGO-8.0(а), rGO-10.0(б), rGO-12.0(в) в спектральному діапазоні від  $2300\text{cm}^{-1}$  до  $3400\text{cm}^{-1}$

Таблиця 3.5. Параметри компонент раманівських спектрів, які отримані експериментальним методом в діапазоні від 2300  $\text{cm}^{-1}$  до 3400  $\text{cm}^{-1}$  для матеріалів rGO-8.0, rGO-10.0, rGO-12.0

	Area, %	Center, $\text{cm}^{-1}$	Width, $\text{cm}^{-1}$	$I_{2D1}/I_{2D2}$
rGO-8.0				
2D2	47.1	2681.6	272.2	1.03
2D1	48.4	2921.5	226.9	
2D3	4.5	3174.4	94.0	
rGO-10.0				
2D2	47.1	2704.7	246.4	1.04
2D1	49.2	2919.1	178.7	
2D3	3.7	3167.2	59.3	
rGO-12.0				
2D2	41.4	2693.0	214.2	1.31
2D1	54.1	2920.0	200.3	
2D3	4.5	3178.3	81.3	

### 3.3 Морфологічні характеристики матеріалів rGO, які отримані гідротермальною обробкою GO при різних рівнях рН реакційного середовища

Морфологічні характеристики матеріалів відновленого оксиду графену вивчалися методом низькотемпературної азотної порометрії за температури 77 К із застосуванням Quantachrome Autosorb Nova2200e. Дегазація матеріалів проходила при температурі 105 °С протягом 18 год, параметри процесу підбирались із умови мінімізації вплив дегазації та термообробки на властивості одержаних матеріалів. При обчисленні параметра  $S_{\text{BET}}$  (питомої площі поверхні,  $\text{m}^2/\text{г}$ ) застосовувався багатоточковий метод Брунауера-Емета-Теллера (BET) в діапазоні відносних тисків  $p/p_0$  від 0,050 до 0,035 [140]. Розподіл пор за розмірами будувався за допомогою методу NL-DFT в межах моделі щілиноподібних пор, аналогічно до підходу описаного авторами роботи [141]. Експериментальні ізотерми зразків rGO8, rGO-10 і rGO-12 представлені на рисунку 3.13, та можна охарактеризувати як поєднання II типу і IV типу стандартизованих ізотерм згідно із класифікацією IUPAC [142].

Одержані ізотерми виявляють ряд характерних ознак, а саме "відкритість"

для всіх трьох зразків, що зумовлює досить складну ієрархічну пористу структуру, яка передбачає з високою долею ймовірності наявність розгалужених багаторівневих пор, які поєднують мікро- (розмірами меншими за 2 нм) та мезо- (розмірами більшими за 2 нм) рівнів. Подібні компоновки ізотерм описані для оксиду графену авторами [143.] (Рис. 3.13,а) та [144] (Рис. 3.13, б)

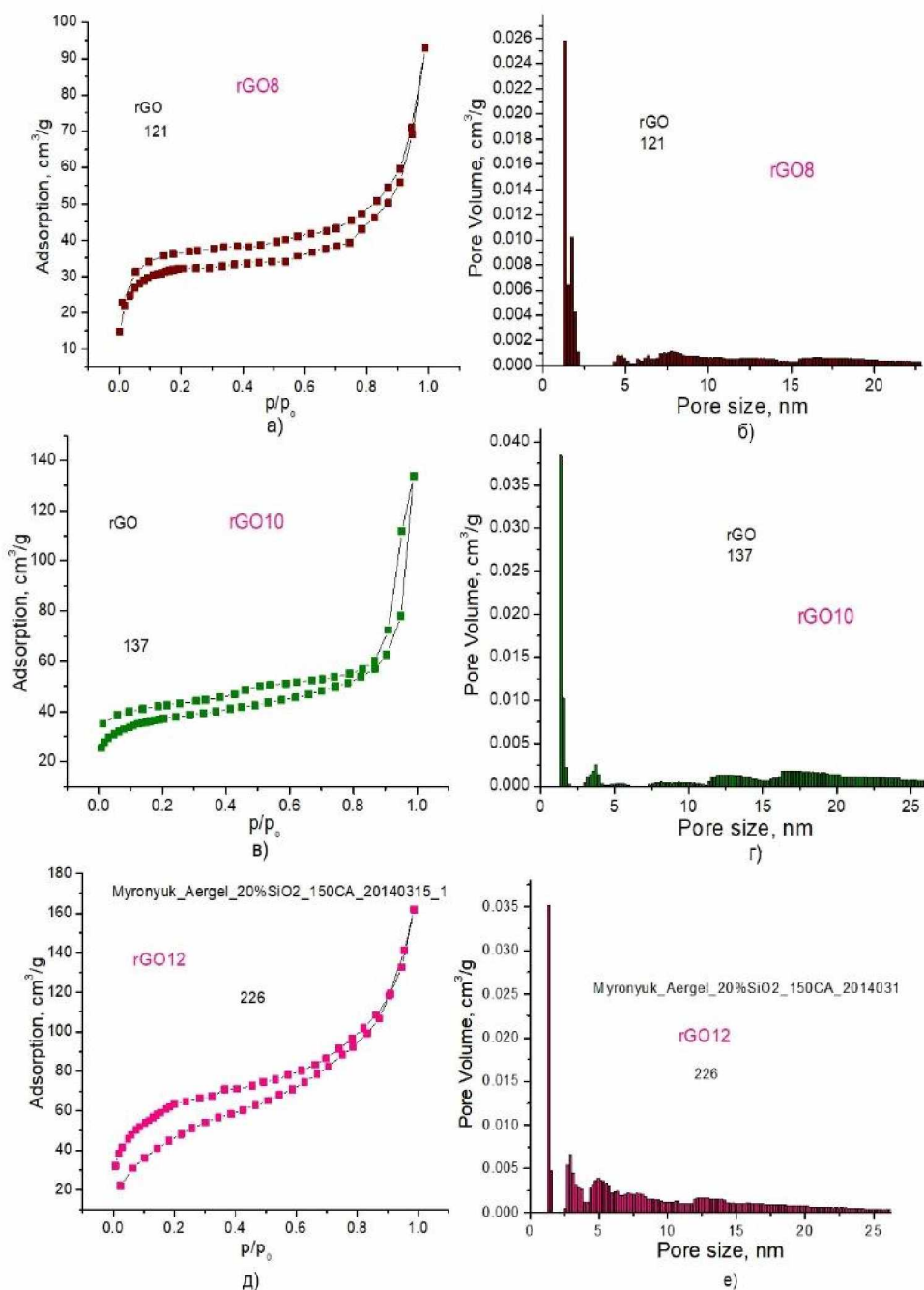


Рис. 3.13. Ізотерми адсорбції-десорбції матеріалів rGO8(а,б), rGO10(в,г) та rGO12(д,е)

Подібні за компонованням «відкриті» ізотерми отримані авторами [145,



146] для матеріалу CoFe2O4/rGO, який синтезовано сольвохімічним методом (Рис. 3.14).

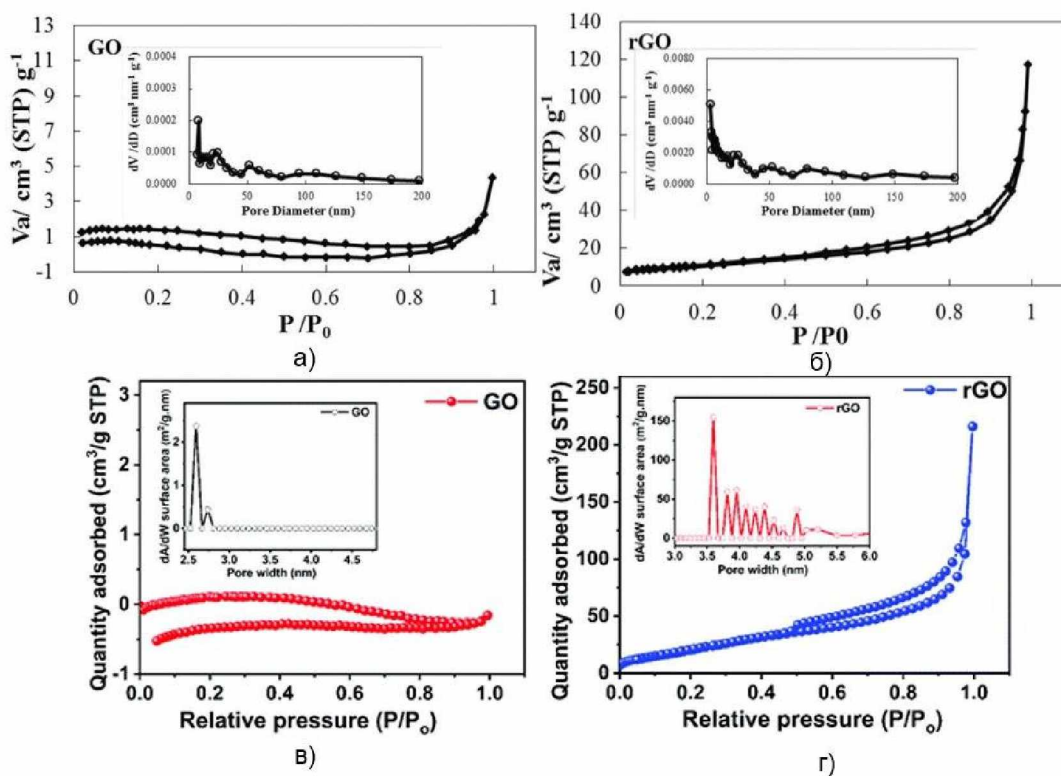


Рис. 3.14. Ізотерми адсорбції – десорбції GO та rGO за даними [143] (а) та [144] (б)

Схожа за виглядом ізотерма rGO була отримана у дослідженні [147] (яке було опубліковане вже в 2024 році) де дослідники аналізували процес відновлення оксиду графену гідразином (Рис. 3.15).

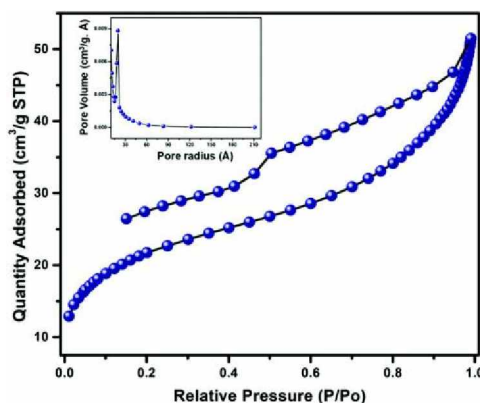


Рис. 3.15. Ізотерми адсорбції – десорбції композиту CoFe2O4/rGO за даними [145].

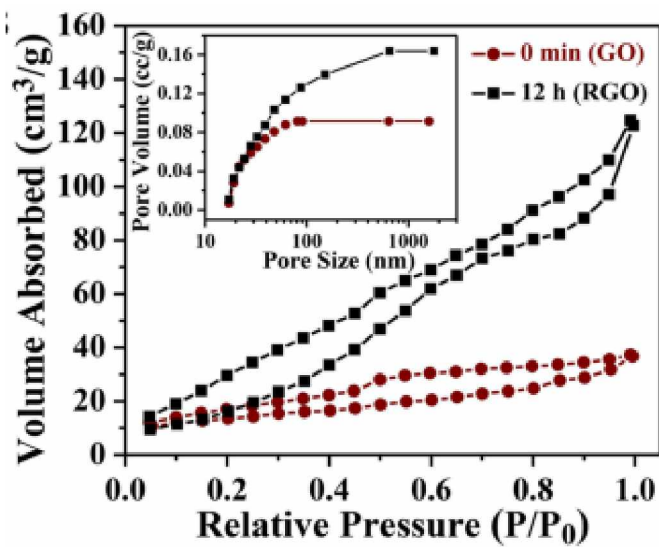


Рис. 3.16. Ізотерми адсорбції – десорбції GO та rGO відновленого гідразином за даними [147]

Щодо особливих характеристик ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту rGO, передусім її поведінки при великому значенні параметра відносного тиску адсорбату, можна узагальнити з [143], та інших досліджень, таких як [148] (Рис. 3.15), і можна зробити висновок про те що при відносному тиску  $p/p_0 \approx 1$  реєструється значне збільшення кількості адсорбованого азоту.

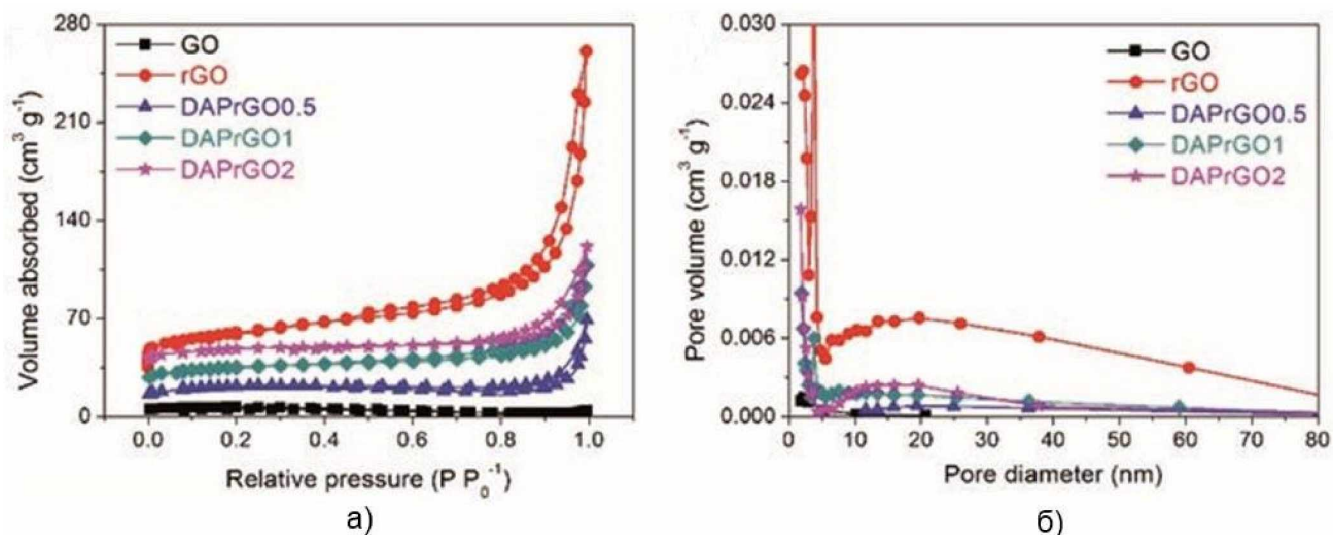


Рис. 3.17. Ізотерми адсорбції – десорбції відновленого оксиду графену(а) та розподіли пор за розмірами(б) за результатами [148]

Такою поведінкою характеризуються полімолекулярна адсорбція на поверхні слабкопористих матеріалів.

Втім для графенових систем, як це має місце в нашому випадку, такий перебіг адсорбційного процесу пояснюється послідовним заповненням упорядкованої, за розмірами, мережі пор, утвореної багаторівневими агломератами для котрих структурними елементами являються первинні частинки відновленого оксиду графену (rGO), водночас це відбувається на тлі переважання взаємодії адсорбент—адсорбат над взаємодією адсорбат- адсорбат.

В цій ситуації при будь-якому відносному тиску  $p/p_0$ , значення якого знаходиться в межах від 0 до 1 в матеріалі зразка існують пори, які будуть заповнитися саме при цих значеннях відносного тиску, що спричиняє утворення монотонно зростаючої ізотерми адсорбції (Рис. 3.18). Ізотерми адсорбції та десорбції накладаються в зоні високих відносних тисків для матеріалів rGO8 та rGO12, що також властиво і для графенових матеріалів і є наслідком результату оборотної адсорбції-десорбції молекул азоту ( $N_2$ ), які знаходяться поза порожнинами пор і перебувають в адсорбційному об'ємі на поверхні частинок матеріалу. Для більш глибокого розуміння і інтерпретації одержаних результатів необхідно отримати дані про фрактальні характеристики та стан поверхні матеріалу.

Згідно з моделлю Френкеля—Хелсі—Хілла (APP) [149] при інтенсивній взаємодії між молекулами азоту ( $N_2$ ) з поверхнею матеріалу зразка, величину об'єму адсорбенту ( $V_m$ ) необхідного для утворення моношару можна визначити із співвідношення:

$$V/V_m \approx [RT \cdot \log(P_0/P)]^{-(3-D)}, (3.8)$$

де  $D$ - фрактальна розмірність реальної поверхні твердого тіла;

$V$  – об'єм азоту;

$V_m$  – об'єму адсорбенту;

$P$  – тиск азоту;

$P_0$  – тиск насиченої пари азоту за температури його кипіння (77 К).

Значення фрактальної розмірності ( $D$ ) визначалася із кутового коефіцієнта графіка лінійних ділянок залежності:

$$\log(V/V_m) \approx \text{const} + (D-3) \cdot \log[\log(P_0/P)] \text{ (Рис. 3.18)}$$

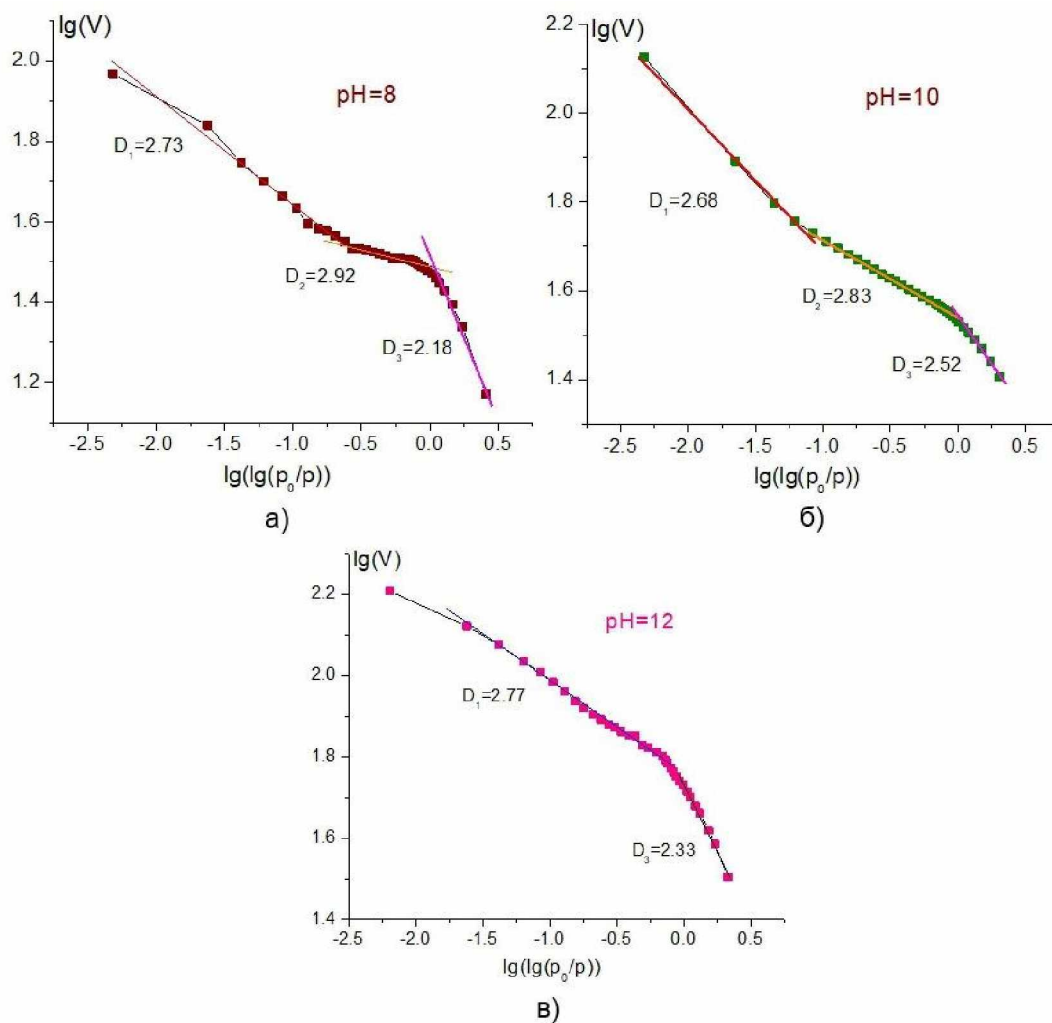


Рис. 3.18 Графіки функціональних залежностей  $\log(V/V_m) = f(\log[\log(P_0/P)])$  для обчислення фрактального параметра поверхні зразків відновленого оксиду графену за даними адсорбційної порометрії, для рівня pH-8 (а) pH-10(б) pH(в).

На Рис. 3.18 зображені графіки функціональних залежностей  $\log(V/V_m) = f(\log[\log(P_0/P)])$ , побудованих для визначення фрактального параметру вуглецевих матеріалів К-серії. Для зразка rGO-8 можна виділити три ділянки на, яких графік залежності можна вважати прямими лініями з різними кутовими коефіцієнтами. Цим трьом лінійним ділянкам умовно відповідають адсорбції в мезопорах, які характеризуються параметрами фрактальної розмірності  $D_1$  та  $D_2$  та адсорбцію на поверхні мікропор, яка характеризується параметром  $D_3$ . Отже в матеріалі rGO8 наявні три рівні ієрархії для двох з, яких характеристики схожі до тримірного випадку ( $D_1 = 2,73$  і  $D_2 = 2,92$ ), а третій – з високою ймовірністю відповідає квазідвомірному випадку для пор між первинними частинками при

( $D_3=2,18$ ).

Для зразка rGO-10 ця градація залишається незмінно. Величина фрактальної розмірності поверхні мезопор становить  $D_1=2,68$  та  $D_2=2,83$ , що вказує на «розшарування» тримірного об'єкту. В той час як параметр  $D_3$  збільшується до значення 2,52, що свідчить про однорідність властивостей зразка. Для зразка rGO-12 умови міняються – вміст ланки ієрархічної структури, яка характеризується параметром  $D_2$  досить різко зменшується і у компоновці матеріалу переважають два компоненти з найімовірнішою величиною фрактальної розмірності  $D_1=2,77$  (для квазітримірних утворень-агломератів) і  $D_1=2,33$  (для квазидвовірних кластерів первинних частинок).

Розподіли пор за розмірами побудованих у рамках формалізму NL-DFT (для моделі плоских пор) для трьох зразків rGO-8, rGO-10 та rGO-12, які є досить подібними (Рис. 3.13), що пояснюється тим, що для всіх матеріалів розподіл формується фракцією мікропор, вміст якої вцілом є схожий для всіх сполук (Рис. 3.19, а) та фракцією мезопор. Для всіх зразків виявлено мезопори з діаметрами у межах від 2 нм до 25 нм, причому зі збільшенням рівня рН, при якому одержувався матеріал проявлялась чітка тенденція росту вмісту мезопор (Рис. 3.19, б).

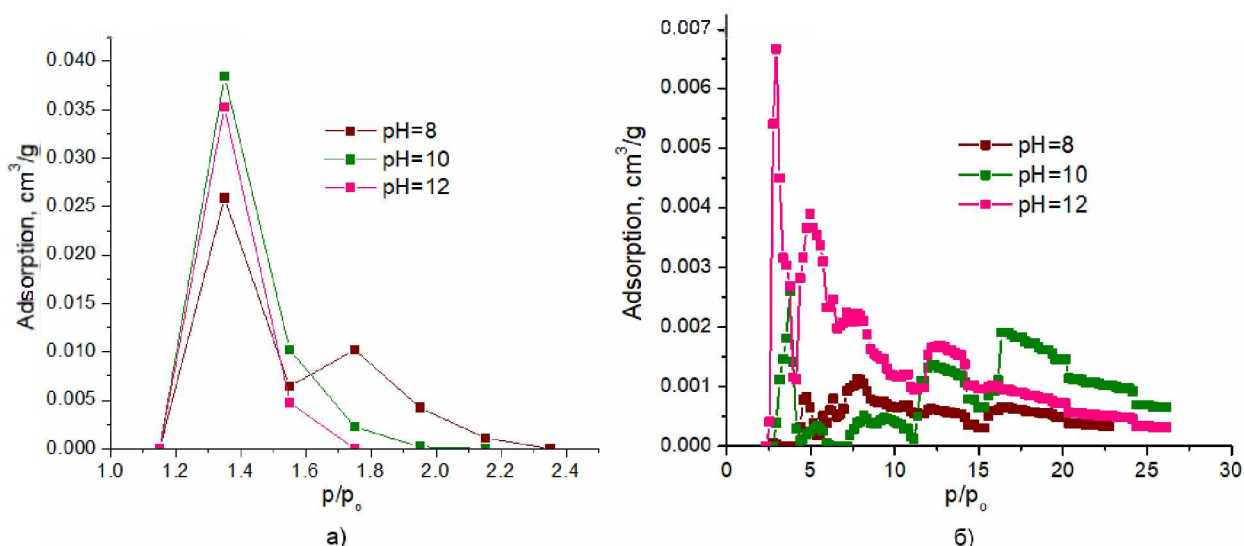


Рис. 3.19. Графіки розподілів пор за розмірами (а) і їхніх компонент для фракцій мікропор (б) і мезопор (в), які аобудовані в межах моделі NL-DFT для матеріалів rGO-8, rGO-10 та rGO-12

Загалом, саме зростання вмісту мезопор є причиною збільшення величини

питомої площі поверхні для зразків rGO-8, rGO-10 і rGO-12, значення, якої складають 121 м<sup>2</sup>/г, 137 м<sup>2</sup>/г та 226 м<sup>2</sup>/г відповідно.

### 3.4 Дослідження GO і rGO методом оптичної спектроскопії у видимому діапазоні.

Спектроскопічний аналіз GO з високим рівнем відновлення слід розглядати у переважній більшості, як метод їх діагностики та оцінки структурних характеристик, а саме для здійснення непрямой оцінки товщини графенових листів. Під час аналізу ступеня відновлення зазвичай застосовують традиційні методи такі, як X-променевий аналіз, раманівська спектроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія. Оптична спектрофотометрія є одним із альтернативних методів, який є простіший для здійснення чисельної оцінки рівня відновлення оксиду графену [150].

Типовий спектр почасти відновленого оксиду графену, представлений у досліджах авторами [151] для колоїдного розчину оксиду графену підданого обробці гіпофосфітом ( $\text{NaPO}_2\text{H}_2$ ) або сульфідом натрію ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) наведено на рисунку 3.20.

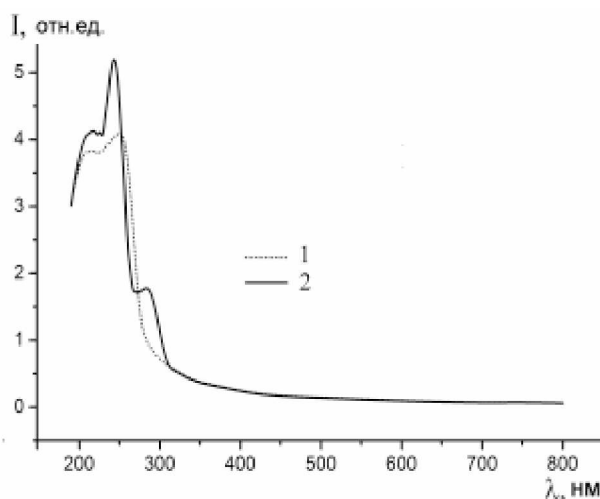


Рис. 3.20. Спектри поглинання оксиду графену, який відновлено гіпофосфітом ( $\text{NaPO}_2\text{H}_2$ ) (1) та сульфідом натрію ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) (2) [151]

Для почасти відновленого оксиду графену максимум поглинання для дисперсії приходить на довжину хвилі у діапазоні від 230 нм до 270 нм [152]. Головний пік поглинання для оксиду графену при довжині хвилі, яка приблизно рівна 250 нм, що зумовлений із  $\pi$ - $\pi^*$ -переходом зв'язків C-C і C=C в область  $sp^2$ -

гібридизації, а перегин в діапазоні від 300 нм до 310 нм характеризується переходом в область  $sp^3$ -гібридизації зв'язків C=O [153].

Згідно з висновками опублікованими у роботі [154] особливістю спектрів оксиду графену є існування інтенсивного піку при  $\lambda=223$  нм, що вказує на присутність плазмонних переходів  $\pi-\pi^*$  (Рис. 3.22). Цей пік поглинання свідчить про присутність кластерів у сполучі із  $sp^2$ -типом гібридизації а також про наявність зв'язків C=C, C=O і C-O. У іншій роботі [155] зазначено, що оксид графену має пік поглинання при довжині хвилі  $\lambda=233$  нм, що вказує на  $\pi-\pi^*$  переходи для C=C зв'язків та плеча в межах від 290 нм до 300 нм, що вказує на  $n-\pi^*$  переходи для зв'язків C=O. Світла хвиля з певною визначеною довжиною хвилі проникає в зразок на певну визначену глибину до повного поглинання

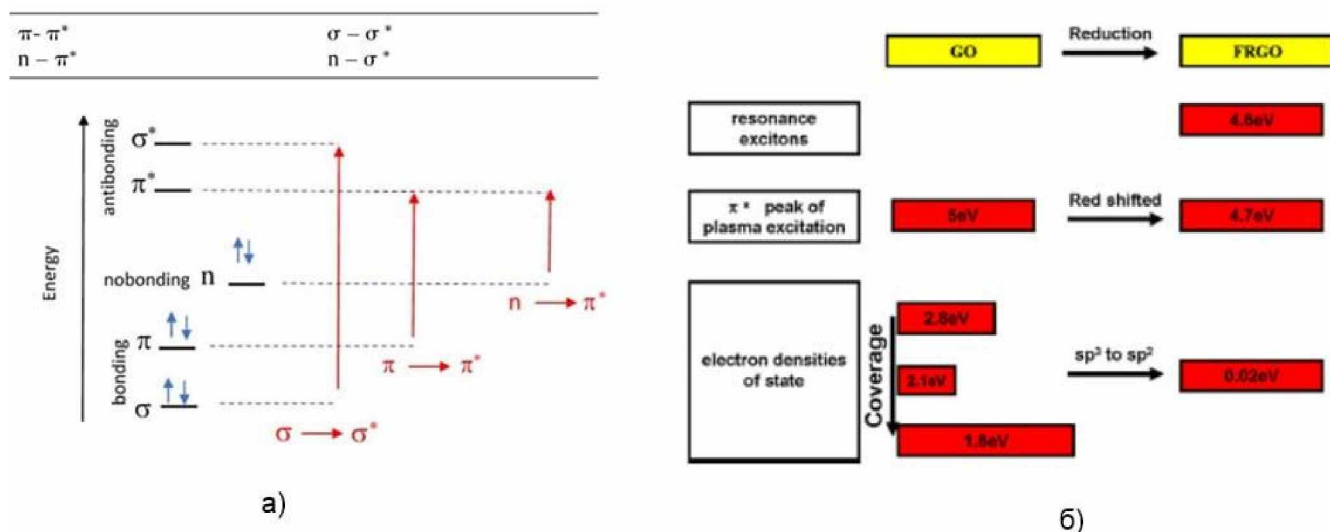


Рис. 3.21. Модель оптичних переходів для GO [154] та [156]

Зростання енергії фотонів вказує на збільшення коефіцієнта поглинання, що надає можливість здійснити оцінку товщини пакетів графенових площин згідно із роботою [157]. Для повністю окисленого графену властива заборонена зона максимальної ширини, яка складає 6,5 еВ (ця величина була обчислена із застосуванням DFT методів).

Виходячи із результатів наведених в роботі [158], можна зробити висновок про те, що при плавному підвищенні ступеня відновлення оксиду графену гідра-



зином і при одночасному зменшенні числа кисневмісних поверхневих груп проявляються виразні зміни в спектрах поглинання (Рис. 3.22), які характеризуються плавним зміщенням максимуму поглинання у спектрі від 231 нм до 270 нм на тлі росту поглинання в усьому спектральному діапазоні від 200 до 1100 нм.

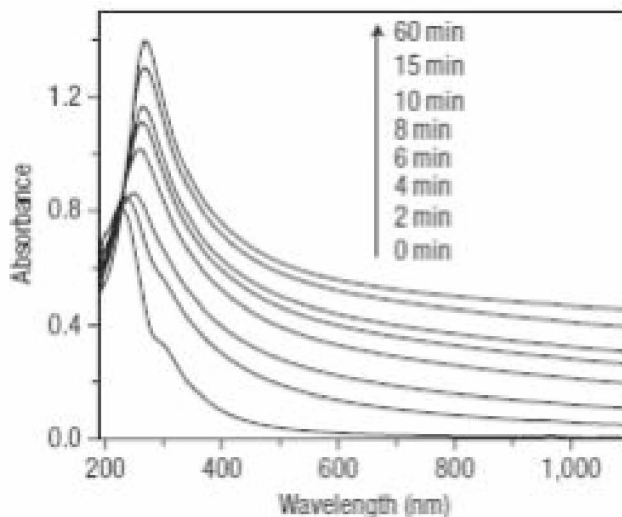


Рис. 3.22. UV-vis спектри поглинання матеріалів GO та rGO гідрaziном протягом різного часу [158]

Основною метою цього розділу було визначення динамічних показників впливу рівня рН середовища на електронні характеристики GO і частки відновленого оксиду графену. Для проведення цих досліджень було використано метод спектрофотометрії у видимій частині спектру електромагнітних хвиль та ближній ультрафіолетовій області. Об'єктом дослідження слугував вихідний колоїдний розчин GO-5.5 і сполуки, одержані титруванням цього колоїду із застосуванням одномольного водного розчину NaOH. Для вимірювань застосовувався спектрофотометр Shimadzu UV1900, який обладнаний монохроматором Черні-Тернера із дифракційною ґраткою (LO-RAY-LIGH), яка забезпечувала точність вимірювання довжини хвилі не більше 0,5 нм.

Оптичний спектр поглинання колоїда GO для системи GO-5.5 (Рис. 3.23) цілком узгоджується з даними наведеними в зазначених джерелах. Виявлено виразний пік при значенні довжини хвилі рівній 228 нм та яскраво виражене плече в діапазоні  $300 \pm 5$  нм.



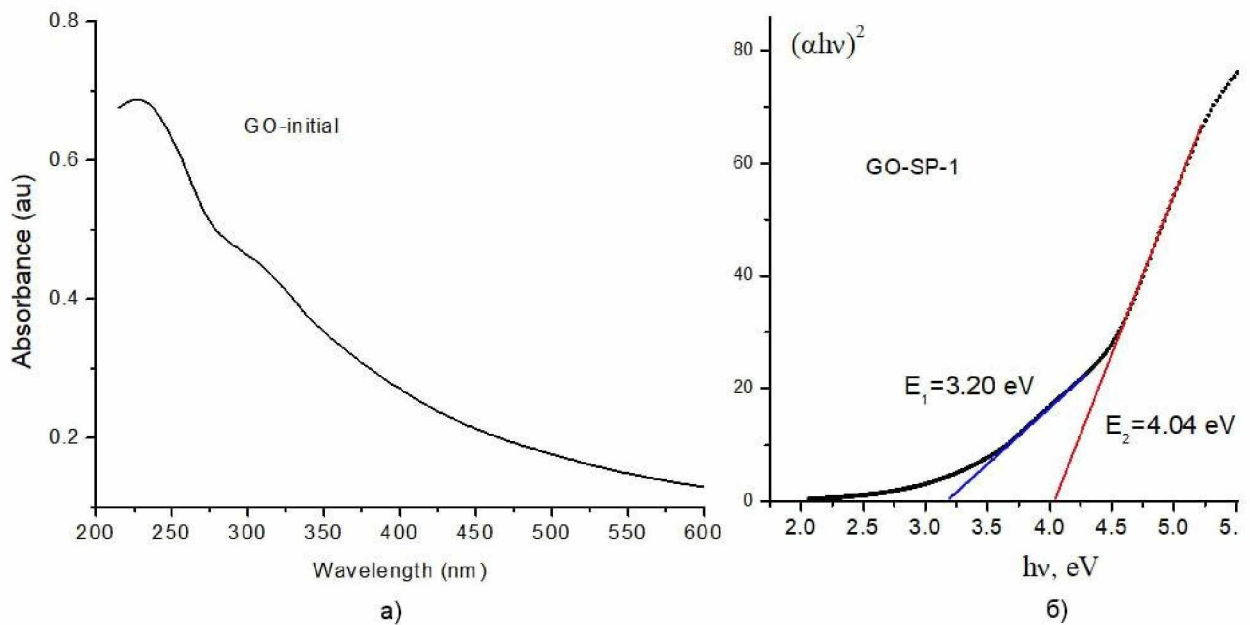


Рис. 3.23. Оптичний спектр поглинання колоїдного розчину GO-5.5 при значенні рівня рН=5,5(а) і побудова Таука (б) з апроксимацією лінійних ділянок. Вивчення отриманих даних оптичної спектроскопії проводилося з використанням Тауцевого формалізму. [159]

Колоїд GO виявляє властивості широкозонного напівпровідника, і його коефіцієнт поглинання  $\alpha$  потрапляє в діапазон енергій падаючих фотонів, за значенням, приблизно рівній ширині забороненої зони  $E_g$ . Коефіцієнт  $\alpha$  і оптична ширина забороненої зони ( $E_g$ ) пов'язані співвідношенням:

$$\alpha = \frac{const}{hv} [hv - E_g]^m,$$

де  $\nu$  – частота хвилі поглинутих електромагнітних хвиль;

$h$  – стала Планка;

$m$  – коефіцієнт, який дорівнює 1/2 для прямозонних оптичних переходів і 2 для непрямозонних.

Отже цей метод дозволяє встановити тип оптичних переходів. У нашому випадку найкращий вибір лінійної частини залежності  $(\alpha hv)^{(1/m)}$  обумовлений величиною енергії фотонів  $h\nu$ .

За припущенням, що прямозонні оптичні переходи для яких  $m=1/2$  є домі-

нуючі та використовуючи програмне забезпечення OriginPro будувалися залежності  $(\alpha h\nu)^2$  як функції енергії фотона  $h\nu$  та проводилася лінійна апроксимація відповідних ділянок для визначення ширини забороненої зони зразка.

При побудові графіка Тауца для колоїдного розчину оксиду графену GO-5.5 (Рис. 24, а) чітко проявляється дві лінійних області, які відповідають двом величинам ширини забороненої зони  $E_1=3,20$  eV і  $E_2=4,04$  eV.

Спектри поглинання, одержані за умови росту рівня рН реакційного середовища титруванням гідроксидом натрію (NaOH) в межах значень рН від 5,5 до 12,3 висвітлених на (Рис. 3.24.)

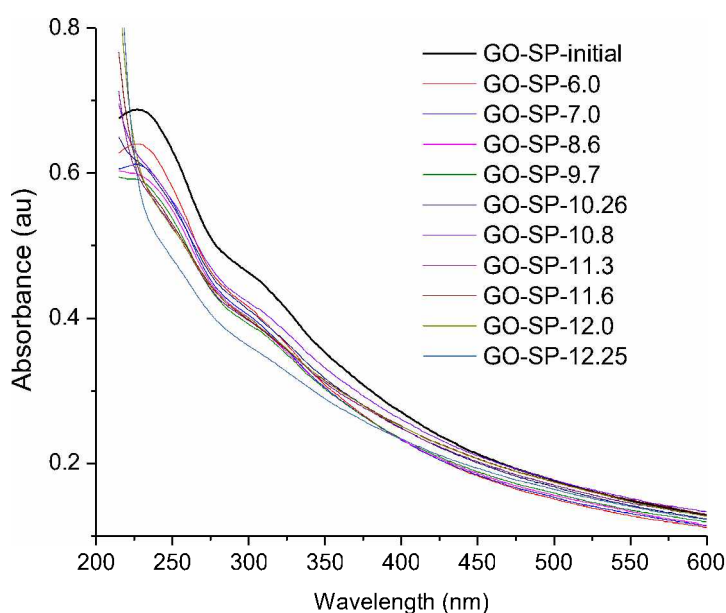


Рис. 3.24. Оптичні спектри поглинання для колоїда GO при різних значення параметра рН (регулятор рН – водний розчин 1М NaOH)

На всіх графіках Тауца, побудованих для спектрів пропускання колоїдного розчину GO далі продовжують чітко виявлятися дві лінійні області, що відповідають величинам ширин забороненої зони  $E_1$  та  $E_2$  (Рис. 3.22) Встановлено, що зміна цих величини у залежності від рН середовища, загалом не є суттєвою, у відсотковому відношенні, проте є регулярною (Рис. ). Показано, що значення  $E_1$  знаходиться в межах від 3,20 eV до 3,24 eV при  $pH < 10.3$  з подальшим різким зменшенням до 3,15 eV а величина  $E$  поступово спадає до 3,12 eV. Параметр  $E_2$  після стрибка при значенні  $pH=6,0$  монотонно зменшується з ростом рН в межах від 4,08 eV до 3,95 eV (Рис. 3.25).

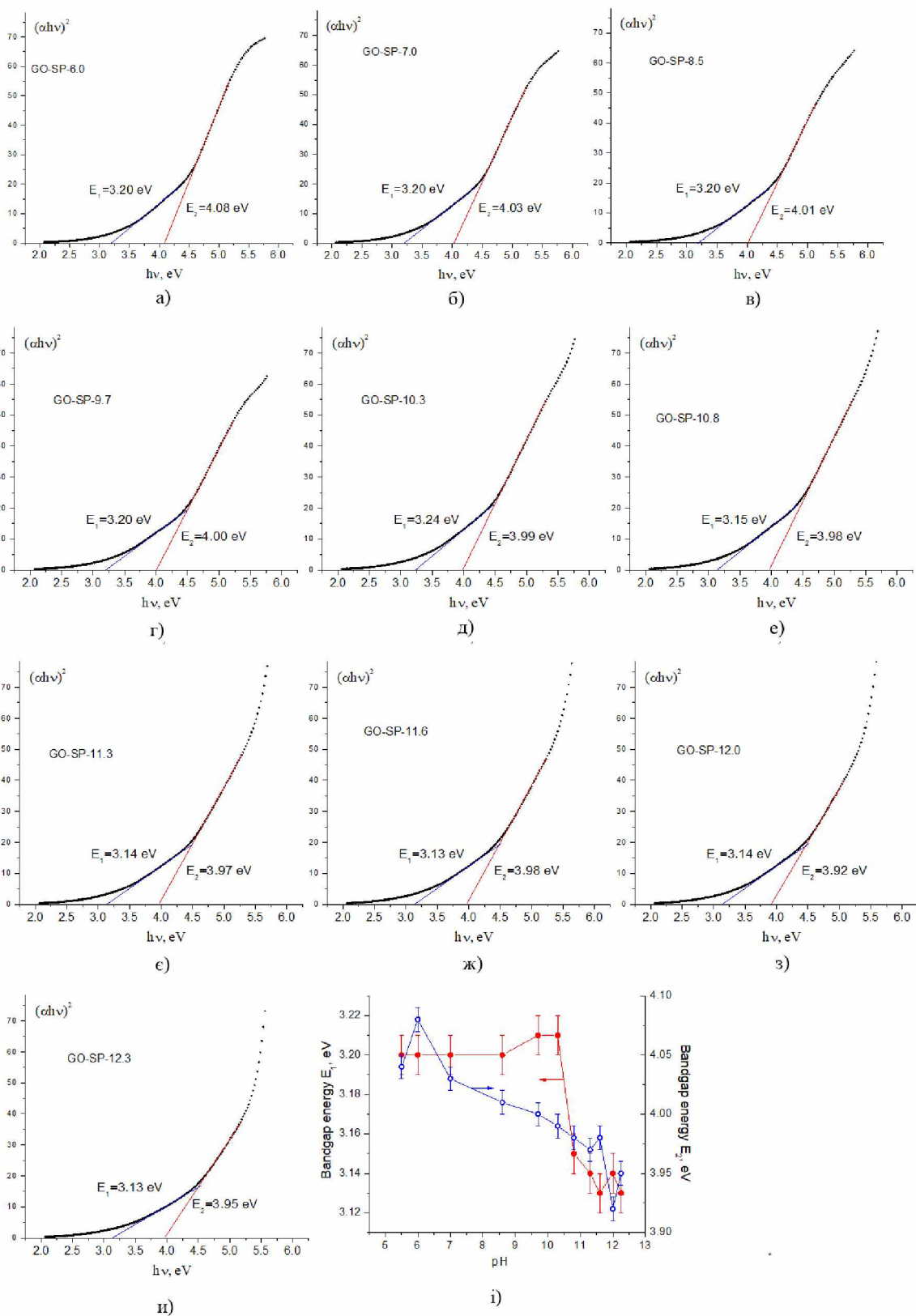


Рис. 3.25. Побудови Таука для спектрів поглинання колоїдного ГО при різних значення рівня рН (в якості регулятора рівня рН використали водний розчин 1М NaOH) (а) і залежність значень оптичної ширини забороненої зони від рівня рН реакційного середовища.

Додаткову інформацію було одержано за допомогою побудови функції другої похідної від параметра поглинання в залежності від довжини хвилі. Важливою перевагою цього підходу є можливість виділення смуги, які на експериментальних спектрах виявляються тільки у вигляді напливів та розмитих перегинів на графіку поглинання при типовому поданні спектрального графіка в координатах де коефіцієнт поглинання – довжина хвилі. Максимуми спектральної функції  $A=f(\lambda)$  другої похідної збігаються з максимумами, отриманих з протилежним знаком (мінімуми). Зокрема друга похідна дає змогу реєструвати дві суміжні смуги поглинання, відділені вузькою областю довжин хвиль. На побудованих функціях проявляються два мінімуми, динаміка перетворень яких узагальнена на (Рис. 3.26.)

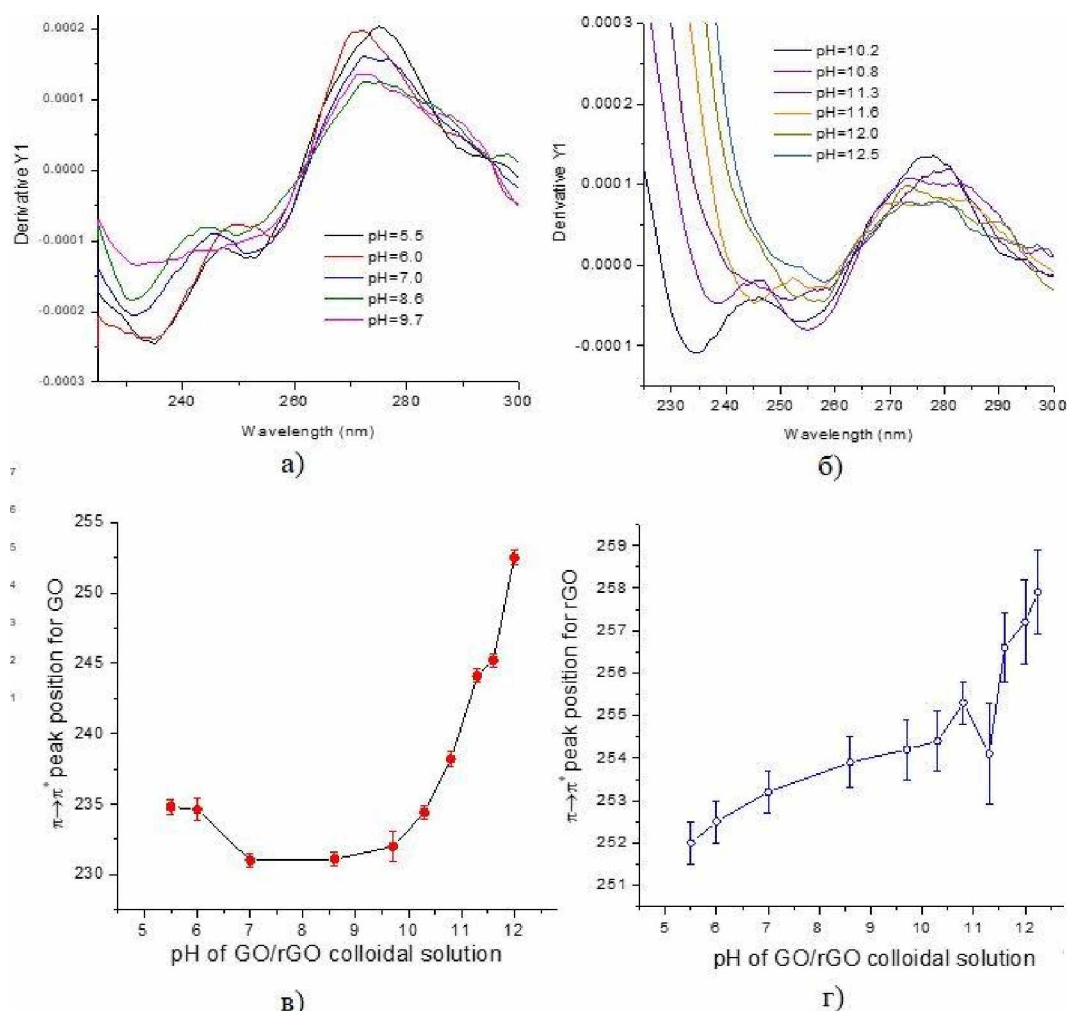


Рис. 3.26 Залежності  $d^2A/d\lambda^2 = f(\lambda)$  для спектрів поглинання колоїда GO при різних рівнях рН (а, б) та зміни положень максимумів поглинання при збільшенні росту рН, одержаних виходячи з аналізу цих залежностей

## РОЗДІЛ 4 НАНОКОМПОЗИТИ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ / RGO, ПРИ СИНТЕЗІ ГІДРОТЕРМАЛЬНИМ МЕТОДОМ

### 4.1. Структурні і магнітні властивості фериту міді і фериту міді / відновлений оксид графену одержаних гідротермальним методом

В сучасних умовах наноструктуровані шпінельні ферити мають надзвичайно широкий спектр застосування в різноманітних галузях промисловості та сільського господарства, транспорту та зв'язку, медицини, науки та освіти тощо. Ефективність застосування феритів у кожній із галузей зумовлюється особливостями їх магнітної і кристалічної мікроструктури, розмірів та морфології частинок. Можливість контролювати процес синтезу ультрадисперсних феритів дає можливість змінювати основні характеристики вихідних матеріалів, що в свою чергу дозволяє суттєво розширити область їх застосування. Також ферити знаходять широке застосування в якості матеріалів для каталізаторів [160], перенесення ліків [161], в якості активних сполук очистки середовища [162] і т.д. Ферит міді викликає зацікавленість, як магнітний каталізатор [163], як БАР (біологічно активні речовини) [164], матеріали, які використовуються у фото-фентонівських процесах [165], електродний матеріал для генерації водню у фото індукованих реакцій [166], як матеріал катодів для літій-йонних [167] або натрій-йонних батарей [168]. Одержання композитних матеріалів основними компонентами, яких являється нанодисперсний ферит міді та вуглецевий наноматеріал (GO, rGO та пористий вуглець) може бути розглянуто, як наступний етап для покращення функціональних характеристик  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ / відновлений оксид графену при використанні їх в якості каталізатора [103] так і матеріалів для застосування в електрохімії [169]. Такі композитні системи відкривають широкі перспективи для створення ефективних електродів гібридних суперконденсаторів (забезпечуючи високу питому ємність до 580 Ф/г при значних величинах густини струму і стабільність таких електродів в умовах великої кількості циклів заряд-розряду [170]). Створення пористої структури та покращення транспортної ефективності носіїв

заряду для композитних систем сприяє підвищенню ефективності протікання поверхневих фарадеївських процесів, що і являється одним із основних завдань даної дисертаційної роботи.

Процес синтезу фериту міді  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  при забезпеченні контролю кристалічної структури залишається одним із складних і високотехнологічних завдань через низький рівень дифузії між йонами  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ , особливо у твердофазних реакціях, відтак обрання ефективного способу отримання матеріалу є надзвичайно важливим. При застосуванні гідротермального методу синтезу наночастинок фериту міді досягається ряд переваг в порівнянні з іншими методами, а саме:

- здійснення ефективного контролю за розмірами частинок;
- досягнення високої чистоти синтезованого матеріалу;
- забезпечення однорідного складу продуктів реакції.[171].

Одержання композитів фериту міді / наноструктурованого вуглецю(пористий вуглець, аморфний вуглець, вуглецеві нанотрубки наночастинки карбону , rGO)

дає можливість покращити електрохімічні характеристики системи в порівнянні із однокомпонентними оксидними сполуками, що досягається при одночасному зростанні значень питомої площі поверхні, а також і електропровідності. Зазвичай, підготовка композиту включає в себе окремі (паралельні) і незалежні процеси отримання вуглецевих і оксидних складових з наступним поєднанням. Проте спільний синтез наночастинок оксиду і композитів з вуглевою складовою дає можливість в процесі синтезу контролювати морфологію та зменшувати внутрішній опір. Застосування композитів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  призводить до покращення електроємнісних властивостей внаслідок синергічного ефекту, який виникає внаслідок міжфазної взаємодії між феритом міді та відновленого оксиду графену в композиті.

Основною метою цієї частини дисертаційного дослідження було виявлення та вивчення впливу умов синтезу, зокрема величини рівня рН реакційного середовища на структурно-морфологічні та електрохімічні властивості ультрадисперсного фериту міді та композитних систем на основі  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  при

умові одержання їх гідротермальним методом. Згідно з дослідженнями, які описані в попередньому розділі, значення рівня рН реакційного середовища за умови застосування NaOH, як регулятора кислотності реакційного середовища є особливо важливим фактором у процесі відновлення GO. На протікання реакції нуклеації оксидної фази, як наслідок оляційно-оксоляційних реакцій, які проходять між гідрокомплексами катіонів металів у реакційному середовищі (водному) впливає значення рівня рН реакційного середовища. Одним із завдань, яке ставилося в дисертаційному дослідженні – це виявлення та вивчення впливу наночастинок GO на перебіг і результат зародкоутворення фази шпінелі фериту міді при умові сумісного гідротермального синтезу частинок фериту та процесу відновлення оксиду графену.

#### **Одержання ультрадисперсного $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ та композитів ферит міді / відновлений оксид графену**

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  було синтезовано відповідно до такої методики. Готувався 0,5 мольний водний розчин  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (хч, Сфера Сім, Україна) та 1 молярний водний розчин  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (хч, Сфера Сім, Україна). Контроль стехіометричного співвідношення між атомами Fe і Cu, яке становить 1:2, відбувалось з метою забезпечення виключення впливу молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в кристалогідратах, проводився методом рентгенофлуорисцентної спектроскопії, використовували спектрометр-аналізатор Expert-3L. Розчини з підтвердженою стехіометричною концентрацією покрпельно поєднували з безперервним перемішуванням, використовуючи магнітну мішалку, за температури в діапазоні від  $40^\circ$  до  $45^\circ\text{C}$ . Отриманий об'єм розчину становив близько 150 мл. Незалежно від цього готувався 6 молярний водний розчин NaOH. Використовуючи одноканальний піпет-дозатор (фіксований об'єм, якого становить 5000 мкл) додаємо приготовлений 6 молярний водний розчин гідроксиду натрію (NaOH) для досягнення величини рН реакційного середовища на рівні 8 ; 10 і 12 для трьох експериментів.

Для кожного із експериментів фіксувались зміни, а саме зміна забарвлення та утворення дуже дрібних колоїдних частинок (особливо сильно проявляється для розчину з рівнем рН=12). На наступному етапі одержані розчини поміщали

в автоклав тиску моделі РВД-1-250. (Укроргсинтез, Україна), попередньо перемістивши колоїдні розчини в тефлонові стакани.

Впродовж від 60 хв до 80 хв автоклав виводився на режим. Гідротермальний синтез здійснювався впродовж 10 годин за температури 180°C. Контроль температури здійснювався з точністю  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Через 10 годин автоклав відчиняли, попередньо охолодивши його до моменту, коли температура досягла значення з проміжку від 60°C до 80°C. Одержаний осад промивався дистильованою водою до досягнення рівня рН, який би знаходився в діапазоні від 5,5 до 6,0. Завершальною фазою синтезу була промивка одержаних матеріалів (дисперсних порошоків) етанолом (іменованим "медичним спиртом") з послідуочим висушуванням за температури 80°C. Одержані зразки були промарковані символами "Cu-8", "Cu-10" і "Cu-12" у відповідності із рівнем рН реакційного середовища, а саме 8, 10 і 12, котрий був забезпечений в процесі синтезу. В трубчастій печі в середовищі протічного аргону (при неперервній подачі аргону) при температурах 80°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C і 600°C були відпалені попередньо одержані зразки, а саме Cu-8, Cu-10 і Cu-12. Таким чином було одержано  $3 \times 6 = 18$  зразків (три сполуки (з різними рівнями рН) відпалених при шести різних температурах), загалом було одержано три серії з шістьма зразками в кожній серії і промаркованими згідно шаблону Cu-"m"-T", де m числове значення рівня рН, а T- значення температури відпалу зразка.

Отримання композиту  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /rGO проводився відповідно до алгоритму, концептуально подібного до алгоритму одержання «чистого»  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Водні розчини 0,5 мольний  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  і 1 мольний  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  з'єднували та перемішували при температурі від 40°C до 45°C, одержаний об'єм розчину становив близько 150 мл. Попередньо отримувався колоїдний розчин GO за модифікованим протоколом Тоура. [121]. Методику одержання GO докладно описано в попередньому розділі. Згідно із одержаними результатами в третьому розділі було отримано вихідний продукт реакції який становив близько 6,5, та відповідає похибці  $\pm 12-15\%$  до теоретичних розрахунків. В розділі 3 було наведені результати досліджень плівок GO, які одержувались за допомогою дегідратації GO за



температури 80°C. Одержані результати містили числові значення масового вмісту «сухої речовини» GO в колоїді, виходячи, з якого обчислювався об'єм колоїду, в який входили б фази фериту міді та оксиду графену в рівних долях ( масове співвідношення між фазами становить 1:1).

Колоїд GO був введений у водну мікстуру солей Cu і Fe з рівномірним перемішуванням впродовж 2 годин. Окремо був підготовлений 6 молярний водний розчин NaOH. Використовуючи одноканальний піпет-дозатор (з об'єм 5000 мкл) до мікстури з колоїдним розчином GO і солей Cu та Fe додавали покрпельно, заздалегідь підготовлений 6 молярний водний розчин NaOH, в кількості, яка б забезпечила три рівні рН реакційного середовища, а саме 8, 10 та 12 для трьох експериментів. В усіх трьох експериментах, так само, як і у випадку синтезу «чистого» фериту міді, розчини ставали темнішими та утворювались в них дрібні колоїдні частинки, максимальна концентрація, яких з одночасним виявленням волокнистих агломератів реєструвалося для розчину з рівнем рН=12. Одержаний колоїдний розчин поміщали в попередньо підготовлену тефлонову посуду, яку поміщали в реактор високого тиску. Для гідротермального синтезу, застосовувалися режими аналогічні, як при отримання «чистого» фериту міді, а саме при за температури в діапазоні 150±3°C впродовж 10 годин. Після закінчення процесу термообробки, автоклав охолоджували до моменту, коли температури досягне значення з діапазону від 60°C до 80°C та відкривали його. Отриманий осад ретельно промивали в дистильованій воді до досягнень рівня рН, який знаходився б у межах від 5,5 до 6,0. Наступним етапом було промивання матеріалів етанолом та осушування їх при температурі 80°C. В результаті проведених трьох гідротермальних синтезів одержані зразки були промарковані символами "Cu-Gr-8", "Cu-Gr-10" та "Cu-Gr-12" у відповідності із рівнем рН реакційного середовища, а саме 8, 10 та 12. В трубчастій печі в середовищі протічного аргону (при неперервній подачі аргону) при температурах 80°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C і 600°C були відпалені всі три зразки. Таким чином було одержано 3x6 = 18 зразків (три сполуки (з різними рівнями рН) відпалених при шести різних температурах),

загалом було одержано три серії з шістьма зразками в кожній серії і промаркованими згідно шаблону Cu-Gr"*m*"-"*T*", де *m* числове значення рівня рН, а *T*- значення температури відпалу зразка [ 172]

#### 4.2. Структурні і магнітні характеристики ультрадисперсного фериту міді та композитів ферит міді / відновленого оксиду графену синтезованих гідротермальним методом

##### Зразки Cu-8 і Cu-Gr-8 (із значенням рівня рН реакційного середовища котрий становить 8)

Результати досліджень методом дифракції X-променів вказує на те, що зразки серії Cu-8, а Cu-8-80 саме можна охарактеризувати його як аморфний про що говорить відсутність піків на дифрактограмі ха винятком незначного зростання інтенсивності в діапазоні кутів лічильника  $2\theta$  від  $30^\circ$  до  $45^\circ$  (Рис. 4.1) [173].

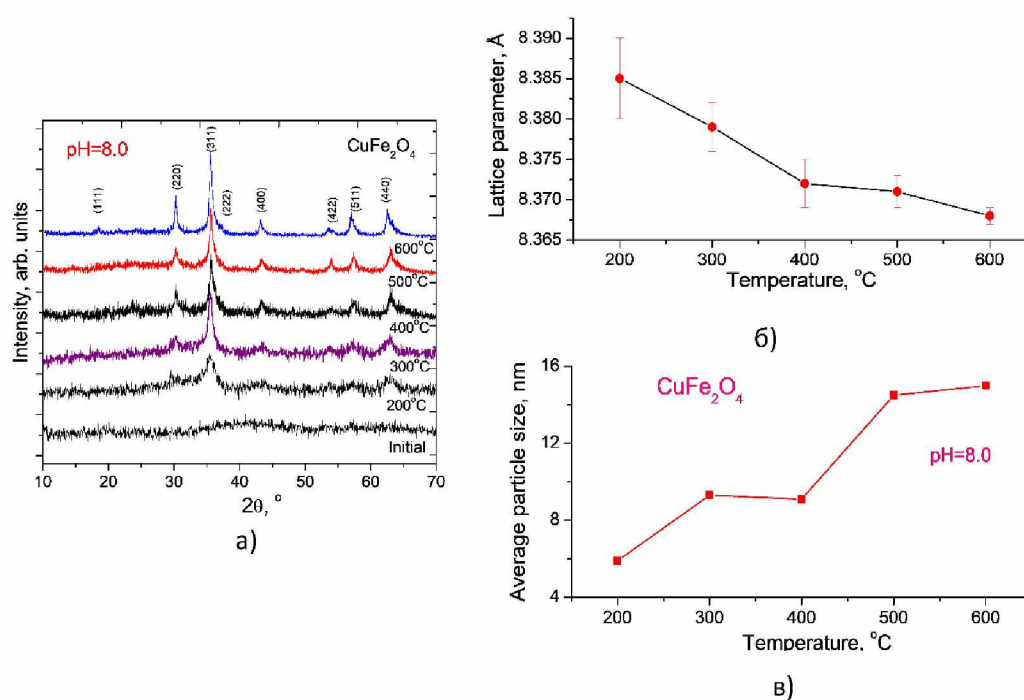


Рис. 4.1. X-променеві дифрактограми одержані для серії зразків Cu-8 (ультрадисперсний ферит міді) для вихідного зразка та відпалених за температури  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  і  $600^\circ\text{C}$  (а), залежність значення параметра елементарної ґратки фериту міді (б), середній розмір фериту міді при різних температурах відпалу (в)

Відпал зразка Cu-8-200 призводить до кристалізації, що пов'язано з переважаючим структурним розвпорядкуванням і реєструється широкий дифракційний пік, який відповідає куту лічильника  $2\theta$  в діапазоні  $35^\circ$  до  $36^\circ$  та ставиться у відповідність максимальному за інтенсивністю рефлексу (311) шпінельної структури, яка відноситься до просторової групи симетрії Fd-3m [174]. Збільшення температури відпалу до  $300^\circ\text{C}$  (зразок Cu-8-300) призводить до формування рефлексів структури (220), (400) і (440), які за інтенсивністю поступаються рефлексу (311).

При температурі відпалу  $400^\circ\text{C}$  (зразок Cu-8-400) додатково фіксуються рефлекси (422) і (511), цей процес проходить на тлі зменшення ширини дифракційних ліній, що вказує на збільшення розмірів кристалітів матеріалу. Дифрактограми побудовані для зразків відпалених при температурах  $500^\circ\text{C}$  і  $600^\circ\text{C}$  (зразки Cu-8-500 і Cu-8-600) узгоджуються з JCPDS#35-0425 бази даних ICDD наявність додаткових фаз, дозволяє підтвердити відповідність одержаних результатів синтезу прогнозованим, зразки серії Cu-8 являють собою кубічну фазу фериту міді із різними ступенями дисперсності, а саме з різними розмірами кристалітів. Визначення сталої ґратки фериту міді для зразків, відпалених при температурах вищих за  $300^\circ\text{C}$  проводився за допомогою метода Рітвельда, окрім того для зразка Cu-8-400 проведена оцінка положення рефлексу (311). Виявлено систематичне спадання сталої ґратки, водночас в загальному можна виділити два інтервали зміни – при значеннях температури відпалу зразків меншого за  $400^\circ\text{C}$  і – більшого за  $400^\circ\text{C}$ . Для кубічної фази фериту міді значення сталої ґратки залежить не тільки від умов синтезу зразків, а і розміру частинок і лежить в інтервалі  $370 \pm 0,015 \text{ \AA}$ .

Таким чином, одержані дані відповідають даним, із спеціалізованих джерел, а саме [9]

Для обчислення середнього розміру кристалітів фериту міді використовувався метод Шерера, що базується на аналізі повної ширини піку (311) на половині його висоти за умови, якщо значення константи Ворена становить 0,89

[175](Рис. 4.1, в)). Виявлено, що розміри ділянок когерентного розсіювання збільшуються нелінійно і досягають насичення в діапазоні від 20 нм до 21 нм для зразків Cu-8-500 і Cu-8-600.

Ферит міді, а також і ферит нікелю, відносяться до структурної просторової групи Fd-3m (група симетрії 225, зі значенням величини  $Z = 8$ ). У цій структурі 32 йони кисню формують кубічний щільно упакований каркас, утворюючи тетраедричні та октаедричні координовані порожняви (А та В відповідно) [176]. Кристалічна структура  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  описується розподілом іонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ , які перебувають між 8 А- та 16 В-позиціями порожняви. Одержаний катіонний розподіл для структури  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  описує формула  $(\text{Cu}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta)\text{A}[\text{Cu}_\delta\text{Fe}_{2-\delta}]\text{B}\text{O}_4$ , де  $\delta$  – ступінь оберненості, який чисельно рівний кількості іонів  $\text{Cu}^{2+}$  в октаедричних (В-позиціях). При  $\delta=0$  матеріал відповідає нормальній структурі, а при  $\delta = 1$  – інверсній структурі. Зменшення величини  $\delta$  до 0,8 – 0,9 може бути викликане викривленням кубічної симетрії елементарної комірки просторової групи Fd-3m і перетворення її до тетрагональної (просторової групи I4I/amd) [177] із співвідношенням параметрів ґратки  $c/a$ , який приблизно рівний 1,06. Кубічна структура  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  характеризується високим ступенем інверсності близьким до одиниці. Однак при малій енергії активації міграції іонів  $\text{Cu}^{2+}$ , при повільному охолодженні як формується тетрагональна симетрія [178], так і формується симетрія зі змішаною структурою ( $0 < \delta < 1$ ) елементарної комірки [179]. Катіонний розподіл у  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  було визначено експериментально за допомогою аналізу дифрактограм за методом Берто. Цей метод базується на виборі і порівнянні інтегральних інтенсивностей пари піків (hkl) та ( $h'k'l'$ ) згідно з:

$$\frac{I_{hkl}^{obs}}{I_{h'k'l'}^{obs}} = \frac{I_{hkl}^{calc}}{I_{h'k'l'}^{calc}},$$

де  $I^{obs}$  та  $I^{calc}$  – спостережувана та обчислена інтенсивності. У даному випадку було вибрано так піки (220) (400) і (511) для проведення обчислень катіонного

розподілу. Розрахункові співвідношення інтенсивностей  $\frac{I_{400}^{calc}}{I_{220}^{calc}}$  та  $\frac{I_{511}^{calc}}{I_{220}^{calc}}$ , одержані для різних значень ступеня оберненості ( $0,8 \leq \delta \leq 1$ ) показано на Рис. 4.2,а.

Зразки Cu-8-80, Cu-8-200 та Cu-8-300 характеризуються з низькою кристалічністю, що унеможливило обчислення ступеня інверсності, а для зразків Cu-8-400, Cu-8-500 та Cu-8-600, така оцінка була проведена, результати зведені в таблиці 4.1, а графічна інтерпретація подана на рисунку 4.2.

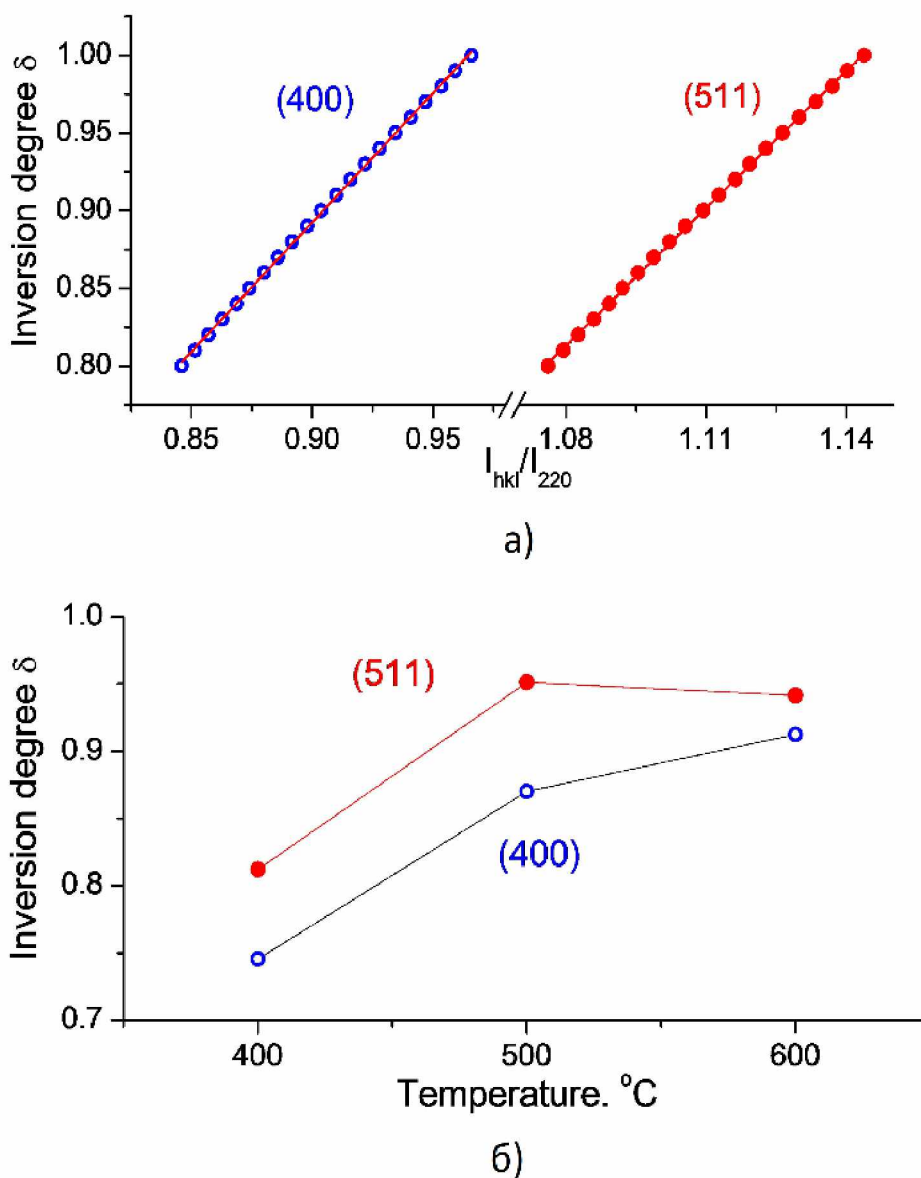


Рис. 4.2. Графіки залежностей ступеня оберненості від відношення інтенсивностей  $I_{400}/I_{220}$  і  $I_{511}/I_{220}$  для кубічної фази  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (а) та залежність ступеня оберненості від температури обробки (б) для серії зразків Cu-8, одержаних термічною обробкою при температурах 400  $^{\circ}\text{C}$ , 500  $^{\circ}\text{C}$  та 600  $^{\circ}\text{C}$

Таблиця 4.1. Структурні параметри зразків зразків сімейства Cu8

Температура термообробки	Експериментальний катіонний розподіл	$a_{\text{exp}}, \text{Å}$	$K_{\text{eff}}, \text{Дж/м}^3$
400	$(\text{Cu}_{0.22}^{2+}\text{Fe}_{0.78}^{3+})_{\text{A}}[\text{Cu}_{0.78}^{2+}\text{Fe}_{1.22}^{3+}]_{\text{B}}\text{O}_4$	8.372	$5.81 \cdot 10^3$
500	$(\text{Cu}_{0.09}^{2+}\text{Fe}_{0.91}^{3+})_{\text{A}}[\text{Cu}_{0.91}^{2+}\text{Fe}_{1.04}^{3+}]_{\text{B}}\text{O}_4$	8.371	$3.46 \cdot 10^4$
600	$(\text{Cu}_{0.07}^{2+}\text{Fe}_{0.93}^{3+})_{\text{A}}[\text{Cu}_{0.93}^{2+}\text{Fe}_{1.07}^{3+}]_{\text{B}}\text{O}_4$	8.368	$4.08 \cdot 10^4$

Залежність між ступенем оберненості та температурою термообробки, яка виявлена при аналізі співвідношення інтенсивності піків  $I_{400}/I_{220}$  і  $I_{511}/I_{220}$  підтверджує достовірність одержаних результатів щодо збільшення ступеня інверсності із ростом температури відпалу, а також високу дефектність зразка Cu8-400 (Рис. 4.3, а)

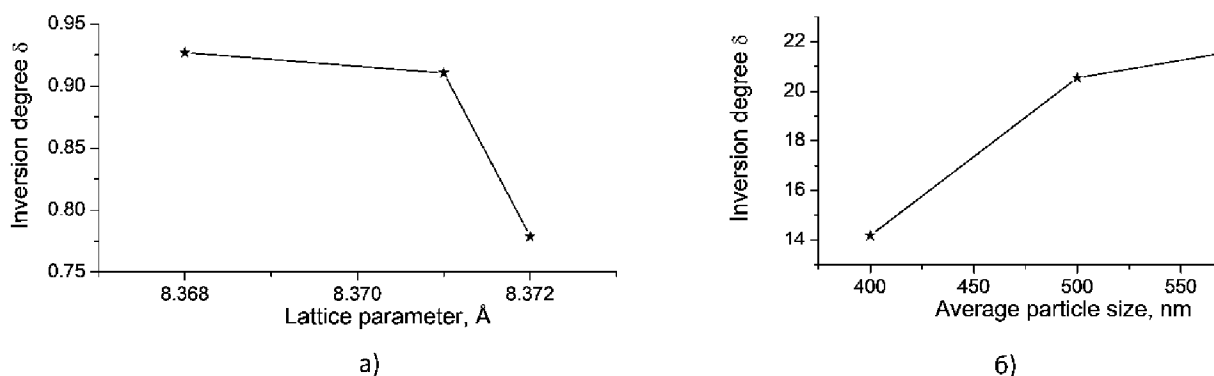


Рис. 4.3. Залежність ступеня інверсії та величини ґратки (а), і залежність середнього розміру частинок (б) для  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , одержаного при рН рівного 8 (для серії зразків Cu-8-400, Cu-8-500, Cu-8-600)

Для серії зразків Cu-8 простежується прямий кореляційний зв'язок між значеннями оберненості структури і ОКР (Рис. 4.3, б).

Х-променева дифрактограма для зразка Cu-Gr-8-80 свідчить про високий рівень структурного розпорядкування (Рис. 4.4, а). Присутність ГО у реакційному середовищі, який входить до складу наноконкомпозиту – вміст компоненти rGO фіксується на дифрактограмі широким гало в межах кутів лічильника  $2\theta$  від

10° до 40°. Відсутність піків в околі кута лічильника  $2\theta=10^\circ$  говорить про відсутність GO і тим самим про його повне відновлення. Інтенсивність дифрагованих X-променів на ділянці де очікується пік (002), структури rGO, збільшується для зразка Cu-Gr-8-200. У той же час очікуваний пік (311) проявляється слабо – матеріал далі знаходиться у стані, близькому до аморфного. Збільшення температури обробки до 300°C призводить до зростання ступеня кристалічності зразка, однак можна ідентифікувати лише пік (311). Подальший зріст температури обробки призводить до зміни структурного впорядкування зразка, реєструються основні піки які відповідають структурі шпінелі. Ширина піків зменшується при збільшенні температури відпалу, причому швидкість цієї зміни є значно вищою, в порівнянні із зразками серії Cu-8 (Рис. 4.1, а).

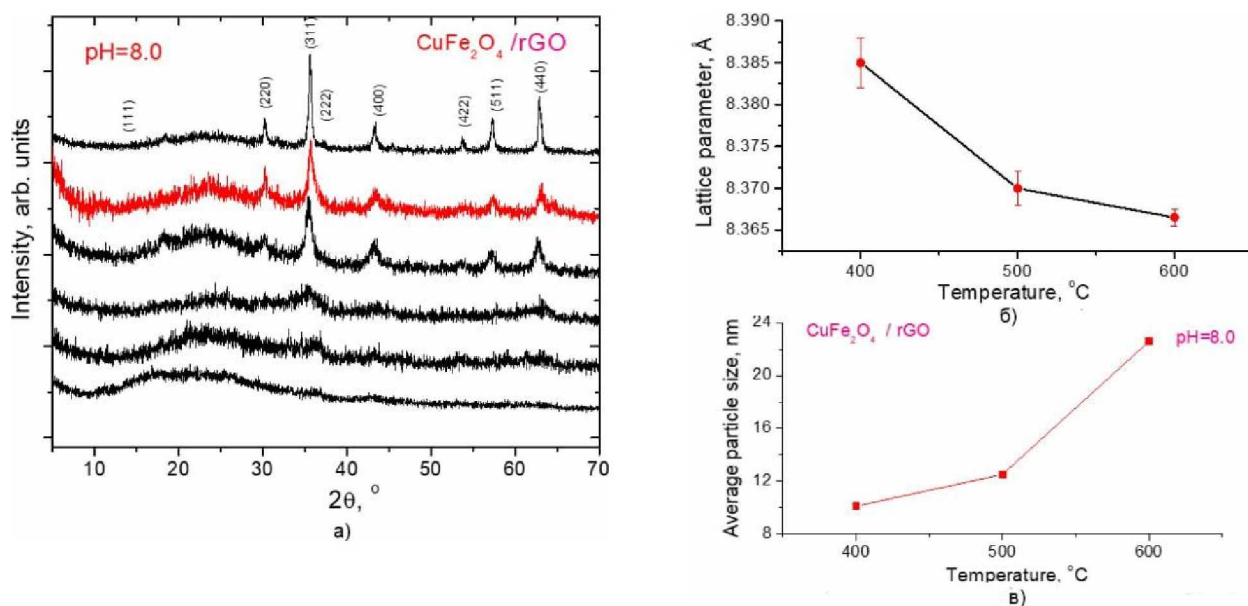


Рис. 4.4. X-променеві дифрактограми одержані для зразків серії Cu-8– вихідного та термічно оброблених при температурах від 200 °С до 600°С; (а) залежність величини параметра елементарної ґратки фериту міді (б) та його середнього розміри частинок від температури обробки.(в).

Параметр сталої ґратки був обчислений для таких матеріалів Cu-Gr-8-300, Cu-Gr8-400, Cu-Gr8-500 і Cu-Gr8-600, зразки які були одержані при температурах відпалу нижчих за 400°C і знаходяться в структурно розпорядкованому стані.

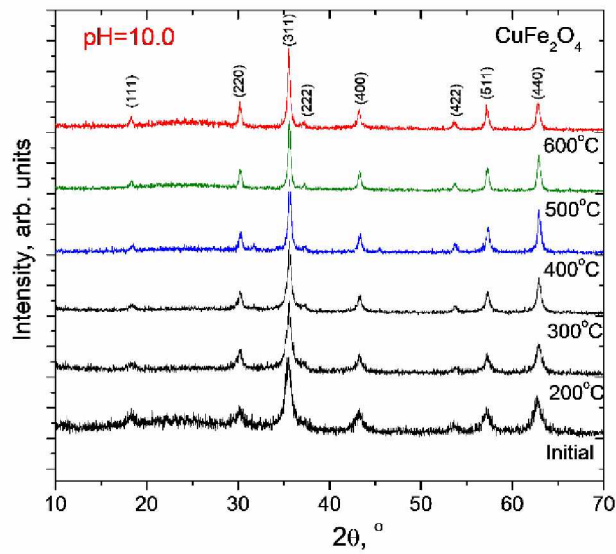
Встановлено, що в даному випадку прослідковується зменшення параметра сталої ґратки кубічної структури в області від 0,8385 до 0,8367 нм (Рис. 4.4, б)

Розмір ОКР (12 нм) для зразка Cu-Gr-8-400 є порівняно нижчим за ОКР (14 нм) зразка Cu-400, однак із збільшенням температури відпалу різниця між розмірами кристалів «чистого»  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  та нанокompозиту  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  зменшується (Рис. 4.4, в). Збільшення температури відпалу до  $400^\circ\text{C}$  -  $500^\circ\text{C}$  призводить до збільшення інтенсивності зафіксованого широкого піку, який відповідає рефлексу (002) rGO. Проте зразок Cu-Gr-8-600 характеризується меншою кількістю вмісту графенової компоненти. Поясненням цього може стати «вигорання» хімічно активного графену, який контактує з наночастинками перехідних металів, що можливо має вплив на стехіометрію фериту. На користь цього припущення вказує відносно низький параметр ступеня інверсності ( $\delta=0,80-0,83$ ) одержаного для зразка Cu-Gr8-600. Проте для інших зразків системи Cu-Gr-8 обчислення ступеня інверсії проблемне чи неможливе.

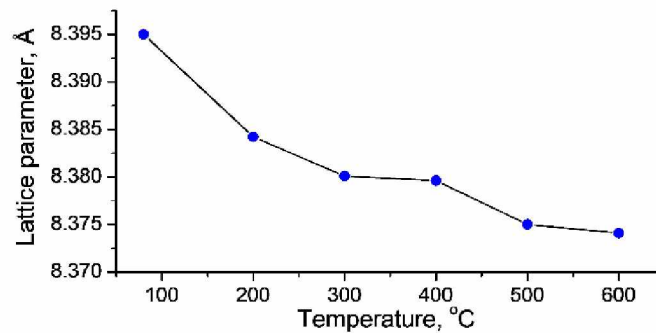
#### **Серії зразків Cu-10 та Cu-Gr-10 (при рівні рН реакційного середовища рівного 10)**

Усім матеріали серії зразків Cu-10 характеризуються високою кристалічністю, а для зразка Cu-10-80 на X-променевої дифрактограмі фіксуються піки які характерні для структури шпінелі. Після термообробки при  $200^\circ\text{C}$  остаточно формується структура зразка. Для всієї серії зразків Cu-10 фіксуються піки (111), (311), (220), (422), (511), (400) та (440), які можна описати за допомогою JCPDS.#35-0425. Одержаний результат свідчить про утворення монофазного фериту міді зі структурою кубічної шпінелі; але на дифрактограмах (Рис. 4.5, а) не зафіксовано жодного додаткового рефлексу. Завдяки високій якості одержання експериментальних отримано достовірну інформацію, щодо зміни сталої ґратки фази фериту міді із збільшенням температури відпалу застосовуючи повнопрофільний аналіз за методом Рітвельда. Використовувалося програмне забезпечення Match!3 з пакетом FullProf [180]. Причиною росту кристалічності разом з релаксацією поверхневих напруг є зменшення величини параметра ґратки із збільшенням температури обробки (Рис. 4.5).

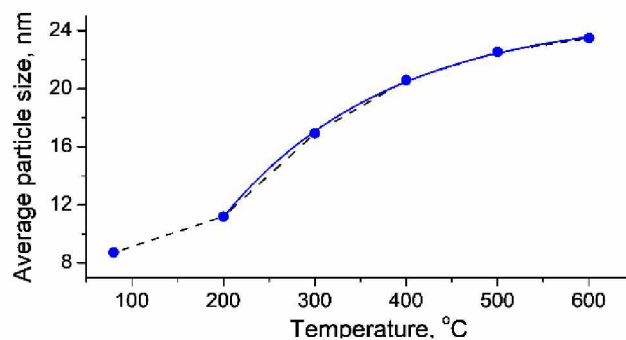




а)



б)



в)

Рис. 4.5. X променеві дифрактограми одержані для зразків серії Cu-10– вихідного та термічно обробленого в діапазоні температур від 200оС до 600оС; (а) залежність величини елементарної ґратки фериту міді (вб і середнього розміру частинок фериту міді від температури обробки.(в).

Для зразків, які були одержані при температурах 500 °С та 600°С виявлено зменшення швидкості зміни величини сталої ґратки зі зростанням температури

відпалу, і досягає насичення при величині сталої ґратки приблизно 0,8375 нм. Для серії зразків Cu-10 отримані значення сталої ґратки трохи вищі ніж для серії зразків Cu-8 (Рис. 4.5, б).

Повна ширина на половині висоти всіх рефлексів знижується зі збільшенням температури обробки, що свідчить про збільшення середнього розміру кристалітів. Для визначення середнього розміру кристалітів наночастинок фериту міді способом Шерера аналізувався пік (311) (Рис. 4.5, а). Деконволюція піків (311) і (222) було здійснено в програмі Match!3. Фіксується систематичне зростання розміру ОКР в межах від 8 нм до 24 нм, причому для зразків Cu-10-200 і Cu-10-600, ця величина буде зростати за експоненційним законом (Рис. 4.5, в). Відповідно до роботи [181] енергію активації росту кристаліту описується модифікованим рівнянням Арреніуса яке має вигляд:

$$\ln(D) = -\frac{E_a}{RT} + C,$$

де  $E_a$  – енергія активації,  $T$  – абсолютна температура,  $C$  – константа швидкості реакції.

Одержана розрахункова величина енергії активації для росту кристалітів ( $E_a$  рівна  $6,4 \pm 0,8$  кДж/моль) є порівняно низькою, причиною цього є ультрамалий розмір частинок, одержаних гідротермальним методом. В цьому випадку надлишок поверхневої енергії знижує енергію, яка необхідна для подолання міжчасткового потенціального бар'єру.

Ступінь інверсії ґратки зі структурою шпінелі було обчислено шляхом порівняння цих даних з їхніми експериментальними значеннями. Недостатня кристалічність зразка Cu-10-80 не дозволила розрахувати ступінь оберненості, однак для інших зразків серії Cu-10 параметри ступеня оберненості обчислені з високою точністю. Достовірність результатів одержаних для катіонного розподілу засвідчуються близькістю значень параметра інверсії, обчислених за відношенням двох інтенсивностей різних пар піків (Рис. 4.6). Збільшення температури відпалу призвело до збільшення середнього значення параметра ступеня інверсії від 0,77 до 1.

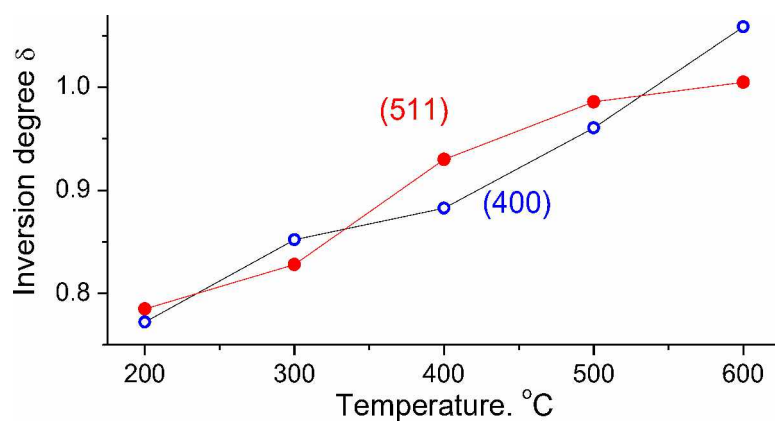
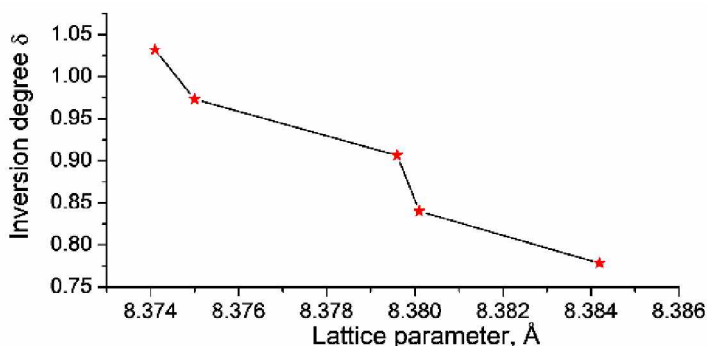
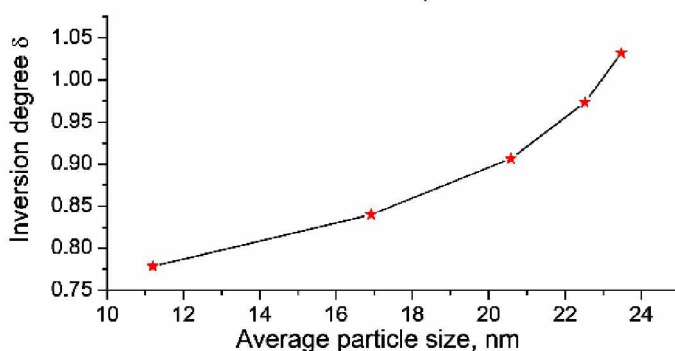


Рис. 4.6. Залежність ступеня оберненості від температури обробки для зразків серії Cu-Gr-10, одержаних термічною обробкою при температурах від 200 °С до 600°С

В той же час виявлена тенденція до зменшення середнього ступеня оберненості при зростанні значень ґратки (Рис. 4.7, а), водночас ступінь оберненості фериту міді зростає при зростанні розміру частинок (Рис. 4.7, б).



а)



б)

Рис. 4.7. Взаємоз'язок між ступенем інверності і значенням параметра ґратки (а) і середнього розміру частинок (б) для серії зразків Cu-10, одержаних термічною обробкою при температурах від 200 °С до 600°С

Таблиця 4.2. Катіонний розподіл, експериментальних і теоретично обчислених параметрів сталої ґратки, значення магнітних моментів розрахованих на формульну одиницю і ефективна константа магнітокристалічної анізотропії для матеріалів серії Cu-10

Температура відпалу	Експериментальний катіонний розподіл	$a_{exp}$ , Å	$a_{th}$ , Å	$K_{eff}$ , Дж/м <sup>3</sup> ·10 <sup>4</sup>
200	(Cu <sup>2+</sup> <sub>0.23</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.77</sub> ) <sub>A</sub> [Cu <sup>2+</sup> <sub>0.77</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>1.23</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>	8.3842	8.3947	0.89
300	(Cu <sup>2+</sup> <sub>0.15</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.85</sub> ) <sub>A</sub> [Cu <sup>2+</sup> <sub>0.85</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>1.15</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>	8.3801	8.3939	1.59
400	(Cu <sup>2+</sup> <sub>0.12</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.88</sub> ) <sub>A</sub> [Cu <sup>2+</sup> <sub>0.88</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>1.12</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>	8.3796	8.3936	2.52
500	(Cu <sup>2+</sup> <sub>0.04</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.96</sub> ) <sub>A</sub> [Cu <sup>2+</sup> <sub>0.96</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>1.04</sub> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>	8.375	8.3928	5.01
600	(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>A</sub> [Cu <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>	8.3741	8.3924	6.25

Середній йонний радіус у позиціях А ( $r_A$ ) і у позиціях В ( $r_B$ ) у шпінельній структурі залежить від розподілу іонів міді Cu<sup>2+</sup> і заліза Fe<sup>3+</sup> між підґратками і визначається за наступними формулами:

$$r_A = (r(Cu_A^{2+}) \cdot n(Cu_A^{2+})) + (r(Fe_A^{3+}) \cdot n(Fe_A^{3+}))_{та}$$

$$r_A = 0.5 \left[ (r(Cu_B^{2+}) \cdot n(Cu_B^{2+})) + (r(Fe_B^{3+}) \cdot n(Fe_B^{3+})) \right],$$

де  $n$  – концентрація йонів

$r$  – радіус йонів ( $r(Cu_A^{2+}) = 0.57$  Å,  $r(Cu_B^{2+}) = 0.73$  Å,  $Fe_A^{3+} = 0.49$  Å,  $Fe_B^{3+} = 0.645$  Å).

Теоретичний параметр ґратки  $a_{th}$  обчислювався як:

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} \left[ (r_A + r^O) + \sqrt{3}(r_B + r^O) \right],$$

де  $r^O$  – радіус кисневого аніона ( $r^O$  рівне 1.38 Å).

Було виявлено, що значення теоретично обчисленого параметра  $a_{th}$  істотно відрізняються від значення одержаного експериментально, що вказує на спотворення ґратки наночастинок фериту міді. Внаслідок спотворення ґратки ефектом Яна-Теллера можуть змінюватися структурні характеристики нанорозмірного CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. [182]. Матеріал, одержаний під час термообробки при температурі

200°C характеризується параметром  $\delta=0,77$ , який є близький до критичної величини ( $\delta=0,75$ ) при якому відбувається перехід до тетрагональної структури у зв'язку з ефектом Яна-Теллера. Редаксія надлишкової енергії електронів  $3d^9$  йонів міді являється причиною зниження ступеня симетрії ґратки. Магнітні моменти йонів купруму ( $\text{Cu}^{2+}$ ) і феруму ( $\text{Fe}^{3+}$ ), розміщених в одній підґратці, пов'язані феромагнітно тоді як магнітні моменти підґраток взаємодіють антиферомагнітно.

Дифрактограма, одержана для зразків серії Cu-Gr-10 (Рис. 4.8, а) вказує на структурно-розвпорядкований стан цього матеріалу (наявність гало в межах кута лічильника  $2\theta$  від  $10^\circ$  до  $40^\circ$ ).

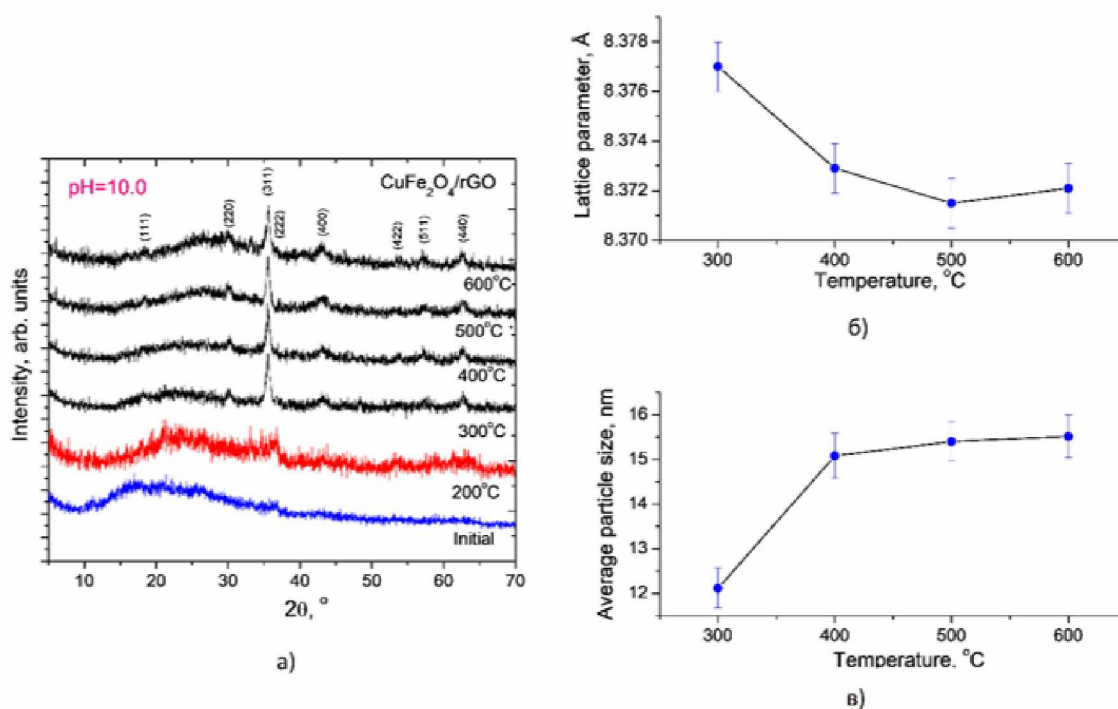


Рис. 4.8. Дифрактограми одержані для зразків серії Cu-Gr-10 – першопочаткового та термічно оброблених зразків в діапазоні температур від 200°C до 600°C (а), залежність параметра елементарної ґратки фериту міді (б) і залежність середнього розміру частинок фериту міді від температури обробки(в)

У той самий час в області кутів лічильника  $2\theta$  від  $36^\circ$  до  $37^\circ$  фіксується зріст інтенсивності розсіяних X-променів, що відповідає піку (311), який характерний структурі шпінелі. Термічна обробка при 200°C спричиняє структурні пе-

ретворення, що вказують на зсув аморфного гало в напрямку зменшення міжплоскощинної відстані та підвищенні вияву рефлексу (311), що вказує на структуру кубічної шпінелі. Термічна обробка при 300°C призводить до кристалізації частинок  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , що дає можливість проаналізувати найбільш інтенсивні піки дифрактограми. Збільшення температури відпалу призводить до зниження FWHM для піків оксидної компоненти, що супроводжується одночасним звуженням та зміщенням праворуч широкого піку, пов'язаного з наявністю rGO. Розташування цього широкого піку для зразка, одержаного при термічній обробці за температури 600°C, відповідає основному піку (002) структури графіту. Це означає, що під час термообробки GO відновлюється через видалення оксигенвмісних поверхневих груп. Розрахунки ступеня оберненості, значення параметра ґратки та розмірів частинок є недостовірним, оскільки композит  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /відновлений оксид графену зберігає свою слабкокristалічність в результаті відпалу при 600°C.

Значення параметра ґратки  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  зменшується із збільшенням температури відпалу (Рис. 4.8, б). Одержані значення параметра підґратки для серій зразків Cu-Gr-8 близькі до значень параметра підґратки серії зразків Cu-8 (Рис. 4.5, б). Збільшення розмірів частинок у межах від 12 нм до 15,5 нм при зростанні температури термічної обробки від 300 °C до 600°C вказує на вищу температурну стійкість частинок  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  за рахунок присутності rGO (Рис. 4.8, в). Значення енергії активації для росту кристалітів складає  $3,3 \pm 1,2$  кДж/моль, однак частинки rGO уповільнюють цей процес.

### **Серії зразків Cu-12 та Cu-Gr-12**

У цьому випадку також можна відзначити, що параметр сталої ґратки зменшується при збільшенні температури відпалу матеріалів в послідовності Cu-12-80→Cu-12-600, однак в даному випадку можна стверджувати, що межі зміни значень параметра сталої ґратки є незначними, у порівнянні з властивостями зразків серій Cu-8 і Cu-10 (Рис. 4.9, б). І знову реєструється систематичне збільшення середніх розмірів ОКР, також варто відзначити, що у випадку зразків серії Cu-12 розмір кристалітів при однаковій величині температури відпалу є більшим, порівняно з зразками серій Cu-8 і Cu-10 (Рис. 4.9, в).

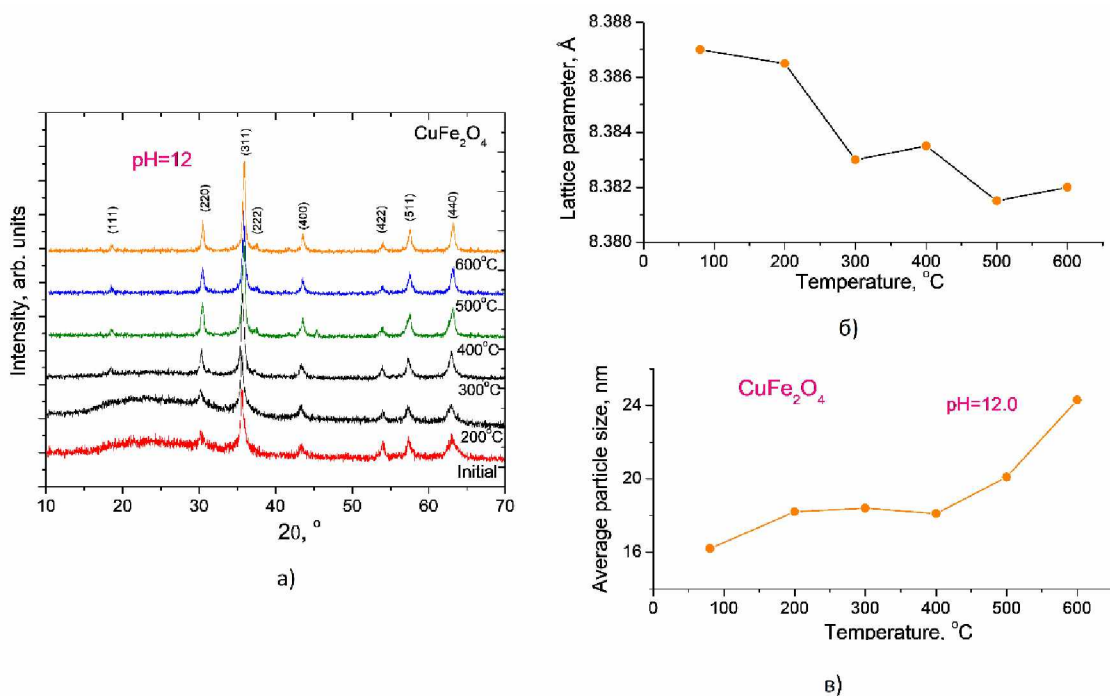


Рис. 4.9. Дифрактограми одержані для зразків серії Cu-10 – першопочаткового та термічно оброблені зразки при 200 °С, до 600°С (а) залежність значення параметра елементарної ґратки фериту міді (б) і залежність середнього розміру частинок фериту міді від температури термічної обробки(в)

Обчислення ступеня інверсності ґратки шпінелі виконувалося за встановленим алгоритмом, і завдяки високій кристалічності зразків системи Cu-12 можна обчислити  $\delta$  з високою достовірністю. Це підтверджується близькими значеннями ступеня інверсії, обчислених за допомогою співвідношенням інтенсивностей пар піків  $I_{400}/I_{220}$  і  $I_{511}/I_{220}$  (Рис. 4.10) і за допомогою встановленого алгоритму.

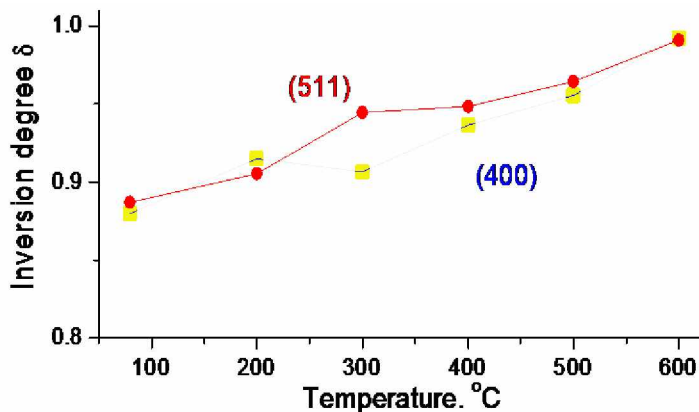


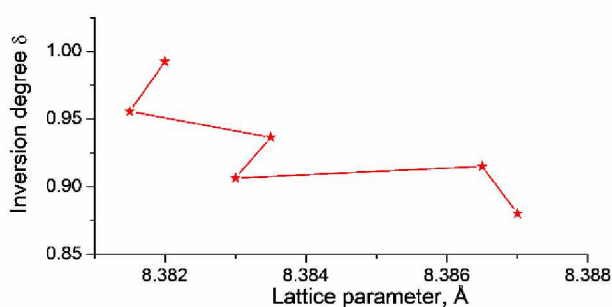
Рис. 4.10. Залежність ступеня оберненості в від температури відпалу для серії зразків Cu-12, одержаних при в діапазоні температур від 80 °С до 600°С

Підвищення температури відпалу призводить до зростання середньої величини ступеня оберненості з 0,88 до 0,99, значення узагальнені в таблиці 4.3.

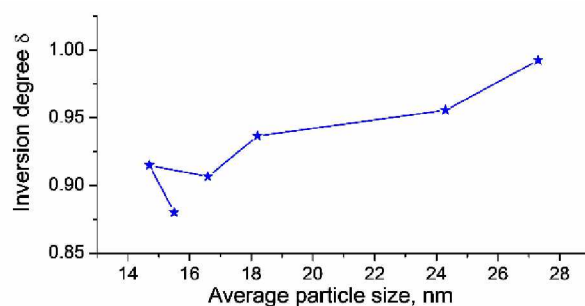
Для зразків серії Cu-12, та для серій зразків Cu-8 і Cu-10 проявляється тенденція до збільшення ступеня оберненості зі зменшенням параметра кубічної ґратки шпінелі (Рис. 4.11, а). Паралельно зі збільшенням розмірів ОКР із зростанням температури відпалу ступінь оберненості також зростає (Рис. 4.11, б).

Таблиця 4.3. Катіонний розподіл для зразків серії Cu-12 у випадку експериментально визначеного та теоретично розрахованого значення сталої ґратки, а також значення магнітних моментів розрахованих на формульну одиницю і ефективна константа для магнітокристалічної анізотропії

Температура відпалу	Експериментальний катіонний розподіл	$a_{\text{exp}}, \text{Å}$	$K_{\text{eff}}, \text{Дж/м}^3 \cdot 10^4$
80	$(\text{Cu}^{2+}_{0.12}\text{Fe}^{3+}_{0.88})_{\text{A}}[\text{Cu}^{2+}_{0.88}\text{Fe}^{3+}_{1.12}]_{\text{B}}\text{O}_4$	8.387	2.63
200	$(\text{Cu}^{2+}_{0.09}\text{Fe}^{3+}_{0.91})_{\text{A}}[\text{Cu}^{2+}_{0.91}\text{Fe}^{3+}_{1.09}]_{\text{B}}\text{O}_4$	8.3865	3.46
300	$(\text{Cu}^{2+}_{0.07}\text{Fe}^{3+}_{0.93})_{\text{A}}[\text{Cu}^{2+}_{0.93}\text{Fe}^{3+}_{1.07}]_{\text{B}}\text{O}_4$	8.383	3.94
400	$(\text{Cu}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{0.94})_{\text{A}}[\text{Cu}^{2+}_{0.94}\text{Fe}^{3+}_{1.06}]_{\text{B}}\text{O}_4$	8.3835	4.47
500	$(\text{Cu}^{2+}_{0.04}\text{Fe}^{3+}_{0.96})_{\text{A}}[\text{Cu}^{2+}_{0.96}\text{Fe}^{3+}_{1.04}]_{\text{B}}\text{O}_4$	8.3815	5.01
600	$(\text{Cu}^{2+}_{0.01}\text{Fe}^{3+}_{0.99})_{\text{A}}[\text{Cu}^{2+}_{0.99}\text{Fe}^{3+}_{1.01}]_{\text{B}}\text{O}_4$	8.382	5.99



а)



б)

Рис. 4.11. Взаємоз'язок між ступенем інверсії та параметра структурної ґратки (а) також середнього розміру частинок (б) для фериту міді серії Cu-12

Структурний аналіз композитів системи зразків Cu-Gr-12 показали, що зразок Cu-Gr-12-80 та зразок, одержаний при відпалі вихідного при температурі 200°C є аморфними (Рис. 4.12,а).



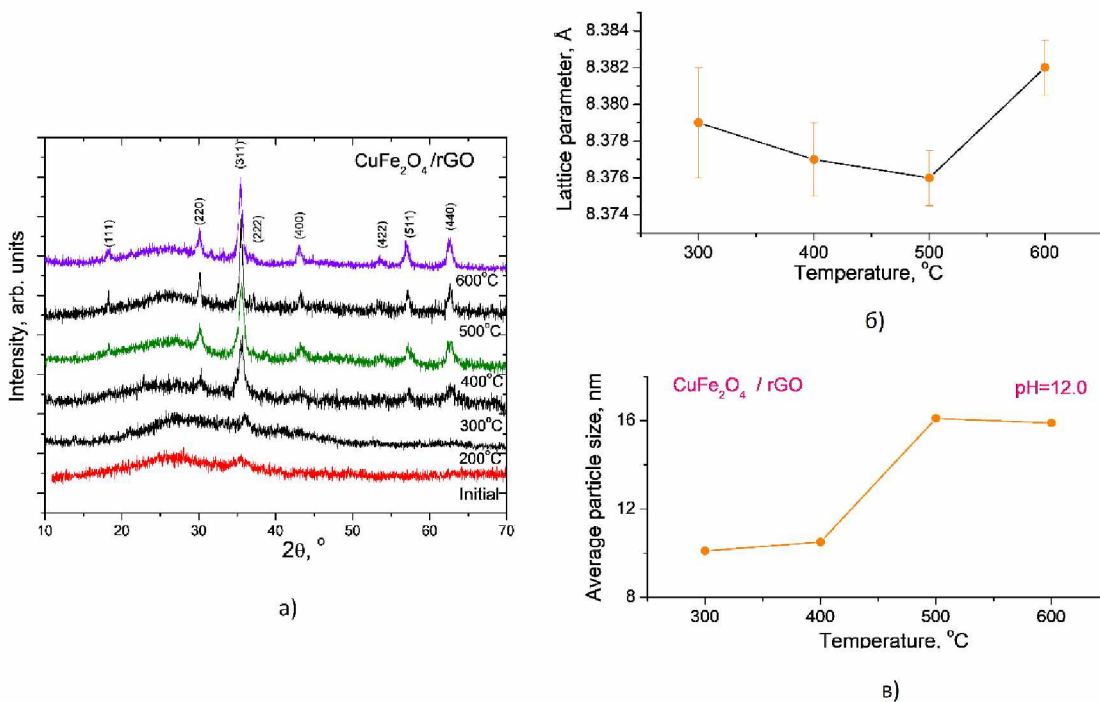


Рис. 4.12. Дифрактограми одержані для зразків серії Cu-Gr-12 –першопочаткового та відпаленого в області температур 200 °С, до 600 °С (а), залежність величини параметра елементарної ґратки фериту міді (б), залежність середнього розміру частинок фериту міді від температури термічної обробки(в)

У той же час зразок Cu-Gr12-300 має високу ступінь кристалічності яка зростає зі збільшенням температури відпалу. Для всіх зразків даної системи на X-променевих дифрактограмах фіксується ріст інтенсивності рефлексів в області кутів лічильника  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $30^\circ$ , що вказує на присутність rGO.

Із збільшенням температури обробки спостерігається зменшення ширини піків без значних змін положення широкого піку (002) структури rGO, що вказує в загальному випадку про стійкість структури з графеновою складовою. Розрахунок ступеня оберненості був проведений лише для дифрактограм композитів фериту міді /відновлений оксид графену, які були одержані при температурах відпалу 500 °С та 600°С. Обчислення параметра сталої ґратки та розмірів ОКР було здійснено для зразків серії Cu-Gr-12-300→Cu-Gr-12-600. Зміна параметра сталої ґратки оксидної складової композиту досить складна і характеризується набуттям локального мінімуму для зразка Cu-Gr-12-500 з подальшим різким збі-

льшенням цього мінімуму, якщо зміна даного параметра буде знаходитися в області, близькому до спостережуваного для зразків Cu-Gr-8 і CuGr10 (Рис. 4.12,б). Розмір кристалітів фази фериту міді як складової композиту фериту міді /відновлений оксид графену збільшується в межах від 10 нм до 14 нм. Ступінь оберненості зразків Cu-Gr-12-500 і Cu-Gr-12-500 лежить в області від 0,85 до 0,95, при цьому похибка становить близько 0,03-0,04 (Рис. 4.12, в).

Проведено узагальнення результатів, одержаних для зразків серій Cu-8, Cu-10 і Cu-12. Проте, на рисунку 4.13, наведений порівняльний аналіз зміни параметра сталої ґратки для зразків серій Cu-8, Cu-10 і Cu-12 в залежності від температури термічної обробки.

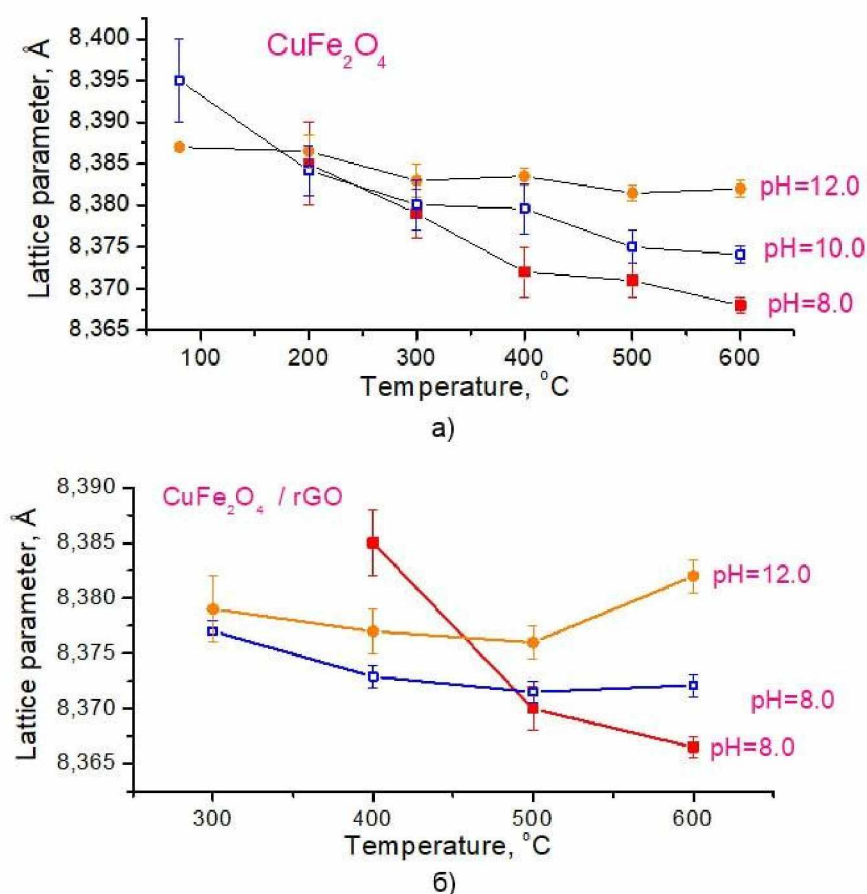


Рис. 4.13. Порівняння зміни параметра сталої ґратки для зразків ультрадисперсного фериту міді та CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/відновленого оксиду графену в залежності від температури відпалу цих матеріалів

Встановлено, що зі зростом рівня рН реакційного середовища під час син-

тезу спостерігається зменшення швидкості спаду параметра сталої гратк із зростанням температури відпалу та одночасно досягаються відносно вищі значення сталої гратки, що відповідає зразкам після відпалу при температурі 600°C (це вказує, на те що структура зразків, одержаних при вищих температурах відпалу, перебуває у стані відносної термодинамічної рівноваги). Схожа тенденція також виявляється для випадку змін параметрів сталої гратки оксидної складової композиту фериту міді /відновлений оксид графену (Рис. 4.13, б). Ще одна спільна особливість для «чистого»  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  та композиту фериту міді /rGO – зменшення області варіації параметру сталої гратки з ростом рівня рН реакційного середовища у якому відбувався синтез матеріалу.

У результаті порівняння обчислення середніх розмірів ОКР, величину яких для зразків одержаних гідротермальним способом можна розглядати близькими до розмірів деяких частинок як компонентів агломератів, виявило, що в усіх ситуаціях передбачається збільшення розмірів кристалітів шпінелі (Рис. 4.14, а, б).

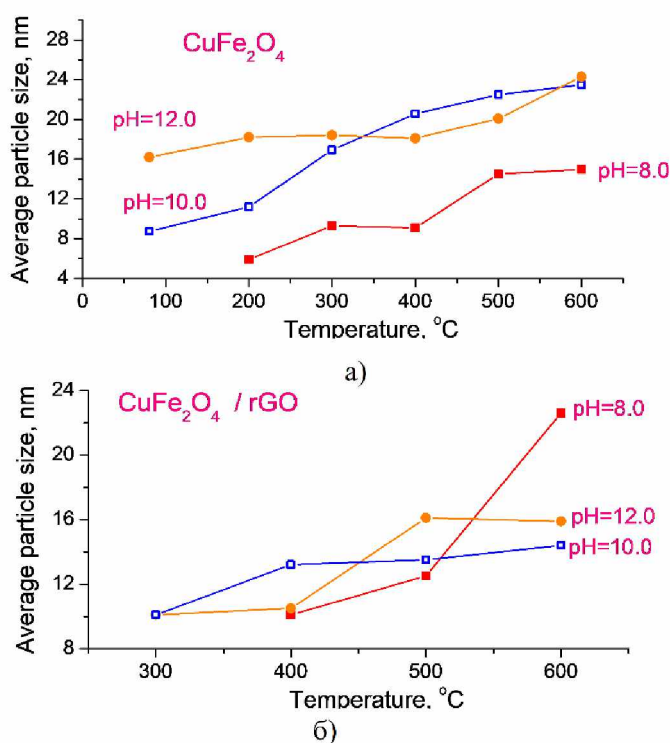


Рис. 4.14. Порівняння зміни параметра середніх ОКР ультрадисперсного фериту міді та оксидних компонент композитів ферит міді / відновлений оксид графену в залежності від температури відпалу.

Для «чистого» фериту міді, після відпалу при температурі 600<sup>o</sup>C матеріал одержаний при рості величини рН до 8,0 характеризується розміром ОКР близьким до 15 нм, водночас для зразків одержаних при рівні рН=10 і 12 розмір ОКР становлять близько 24 нм (Рис. 4.14, а). Розмір кристалітів оксидної компоненти в складі композитів, одержаних при таких самих умовах синтезу та відпалу в переважній більшості є відносно нижчими – для зразків, одержаних при температурі відпалу 400<sup>o</sup>C розмір ОКР складає від 10 нм до 12 нм, а для зразків Cu-Gr-10-600 і Cu-Gr-12-600 розмір частинок варіюється від 12 нм до 14 нм (Рис. 4.14, б). Характеристики композиту Cu-Gr-8-600 привертають увагу відхиленням відочікуваних результат, а саме збільшенням розмірів кристалітів.

#### **4.3. Магнітна мікроструктура ультрадисперсного фериту міді і композитів фериту міді / відновлений оксид графену, які синтезовані гідротермальним методом**

За допомогою месбауерівської спектроскопії можна одержати додаткову незалежну інформацію про впорядкування структури одержаних матеріалів. В першому розділі описано ( тетра- та октаедричне) розташування йонів Cu<sup>2+</sup> та Fe<sup>3+</sup> в ґратці матеріалів із структурою шпінелі. Структура фериту міді є частково інверсною, катіонний розподіл якої можна записати як (Cu<sub>1-δ</sub>Fe<sub>δ</sub>)<sub>A</sub>[Cu<sub>δ</sub>Fe<sub>2-δ</sub>]<sub>B</sub>O<sub>4</sub>, де δ - ступінь інверсії. Основний принцип месбауерівської структури полягає в аналізі результатів резонансного поглинання γ-квантів ядрами Fe<sup>57</sup>. Така спектроскопія дуже чутлива до розподілу йонів Fe за підґратками. Головною перевагою месбауерівської спектроскопії є можливість проводити аналіз слабкористалічних і ультрадисперсних матеріалів.

##### **Серії зразків Cu-8 і Cu-Gr-8**

Застосування вузькоспеціалізованого програмного забезпечення Univem допомагає встановити параметри надтонких взаємодій (ізомерного зсуву δ, величину квадрупольного розщеплення Q, а також значення ефективного надтонкого магнітного поля H<sub>hf</sub> (для секстетів) на ядрі), ширину ліній месбауерівського спе-

ктру G та інтегральну інтенсивність складової S. Одержані при кімнатній температурі (290-294 K) месбауерівські спектри (Рис. 4.15) для зразків серії Cu-8 (зразок Cu-8-80) складається в основному з дублетної компоненти (Табл.4.9).

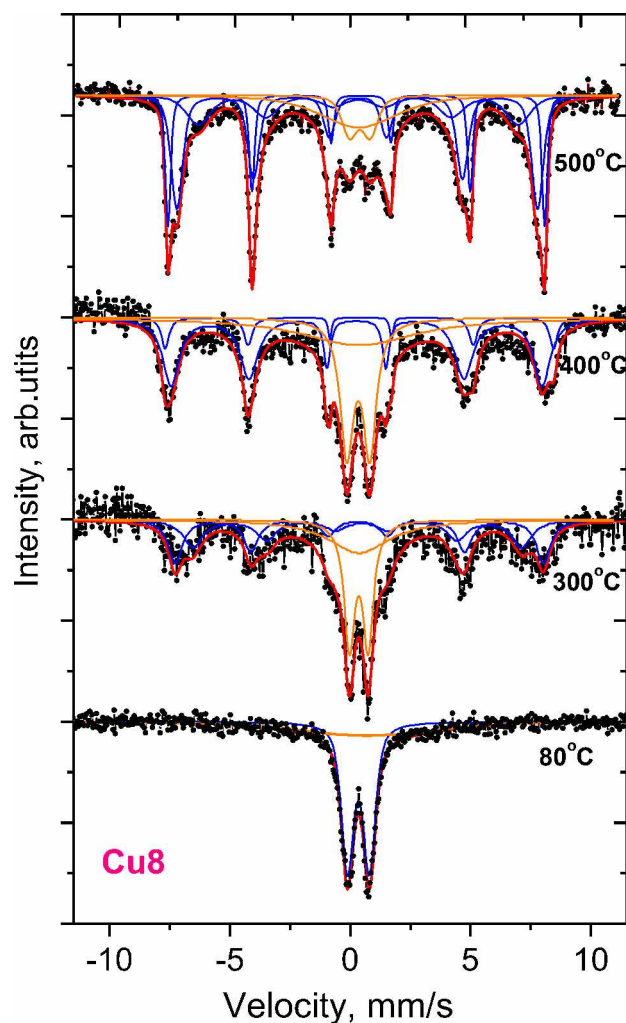


Рис. 4.15. Месбауерівські спектри зразків серії Cu-8

Також спостерігається наявність складової, яка описана уширеним синглетом, що свідчить про наявність йонів феруму для яких значення ефективного магнітного поля на ядрах описується неперервним розподіленням у конкретній області для випадку обірваних та деформованих зв'язків Fe(A)-O-Fe(B), а також зв'язків Fe(A)-O-Fe(A) і Fe(B)-O-Fe(B). Вміст йонів Fe в цій проміжній магнітній квазіфазі становить приблизно 12%.

Таблиця 4.9. Величини месбауерівських спектрів для зразків системи

Cu- 8

Cu-8					
Site	Is, mm/s	Qs, mm/s	Hhf,T	S, %	G, mm/s
Cu8-80					
D1	0.34	0.91	–	98.12	0.61
Sg1	0.69	–	–	11.88	5.60
Cu-8-80 (90 K)					
S1	0.44	-0.05	436	70.9	1.03
S2	0.49	0.03	470	29.1	0.54
Cu-8-300					
S1	0.38	-0.09	425	23.9	0.99
S2	0.34	0.06	476	27.4	0.70
D1	0.35	0.78	–	27.7	0.52
Sg1	0.37	–	–	21.0	3.11
Cu-8-400					
S1	0.34	-0.05	436	37.9	0.82
S2	0.29	0.06	481	35.1	0.54
D1	0.39	0.64	–	15.4	0.41
Sg1	0.31	–	–	11.6	2.15
Cu-8-500					
S1	0.37	-0.08	511	19.9	0.38
S2	0.3179	-0.03	489	37.0	0.60
S3	0.3535	-0.01	434	19.2	1.05
D1	0.4151	0.89		8.2	0.80
Sg1		0.37		15.7	4.01

Зростання температури відпалу для зразків Cu-8-300, Cu-8-400 і Cu8-500 призводить до зниження відносного вмісту парамагнітної складової, однак навіть для зразків, які одержані при температурі 500°C є наявні як дублетні складові, так і синглетні складові – тобто існує наявність фракції частинок, для яких розміри не перевищують критичного значення, при переході в монодомений стан [183]. Месбауерівські спектри для зразків Cu-8-300 і Cu-8-400 складаються з чотирьох компонент (Табл.4.9). Серед них дублетна складова утворюється внаслідок наявності йонів заліза в парамагнітному стані (калібрування ізомерних зсувів вказує на те, що йони  $Fe^{3+}$  перебувають у високоспіновому стані). Відносний вміст цих йонів складає близько 27 % та 15 % від загальної кількості для зразків

Cu-8-300 і Cu-8-400, відповідно. Відносний вміст парамагнітної складової яка описана уширеним синглетом становить 21% та 12 %, відповідно. Також існують спектри які складаються з двох уширених секстетів з приблизно однаковими інтегральними інтенсивностями, які вказують на тетракоординовані і октакоординовані йони  $Fe^{3+}$ . Процедура ідентифікація підгруп за допомогою калібровки ізомерних зсувів, в даному випадку була неефективною, як наслідок низької роздільної здатності за умовами месбаурівського спектру зразка, частина якого знаходиться у аморфізованому магніторозвпорядкованому стані, за рахунок чого проявляється дублетна і синглетна компоненти. Для більш точного інтерпретування спектру зразка Cu-8-500 було описано ще одну секстетну складову.

Гідротермальний синтез дає можливість представити матеріали як агломерати деяких частинок (кристалітів) розміри яких приблизно рівні розмірам ОКР. Для даного випадку спектри вказують на перехід частини матеріалу у парамагнітний стан, причиною цього є явище суперпарамагнетизму. [177]. Якщо об'єм феромагнітної частинки має нижче значення за критичне  $V_{кр}$ , тоді можна стверджувати, що реалізуватиметься явище суперпарамагнетизму, при якому утворення доменної структури буде енергетично не вигідним, оскільки система втрачає енергію через поворот векторів намагнічування окремих доменів в об'єкті доменних стінок скінченної товщини. Частинка переходить в стан магнітної впорядкованості, причому загальний вектор намагніченості має орієнтацію вздовж осі легкого намагнічення. У зазначеному процесі магнітний момент частинки визначається як векторна сума всіх магнітних моментів катіонів, розташованих в підгратках А та В структури шпінелі. Під впливом теплових коливань виникають флуктуації (обертання) сумарного магнітного моменту частинки вздовж осей легкого намагнічування. У даному процесі магнітні моменти йонів у вузлах кристалічної ґратки зазнають узгодженої переорієнтації по всьому об'єму кристаліта, що відбувається в ОКР. Виявлення суперпарамагнітної релаксації можливе, якщо час життя збудженого ядра  $Fe^{57}$  ( $\tau=142$  нс) більший за середній час розташування магнітного моменту частинки у конкретному напрямку (релаксаційний час Нееля  $\tau_N$ ),

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff} V}{kT}\right),$$

де  $\tau_0 \approx 1$ нс,

$V$ - об'єм частинки,

$K_{eff}$ —константа магнітокристалічної анізотропії,

$T$ - температура.

Отже, шляхом зниження температури можна одержати спектр і «заморозити» осциляцію вектора намагніченості частинок і одержати додаткові дані про структурне впорядкування зразка. Було одержано спектр зразка Cu-8-80 при температурі 90 К. Застосовувався азотний кріостат, точність регулювання температури складала  $\pm 1$  К. Результати аналізу спектрів вихідного зразка, одержані при температурах 290 К і 90 К представлена на рисунку 4.16 , дані зведені в таблицю 4.4.

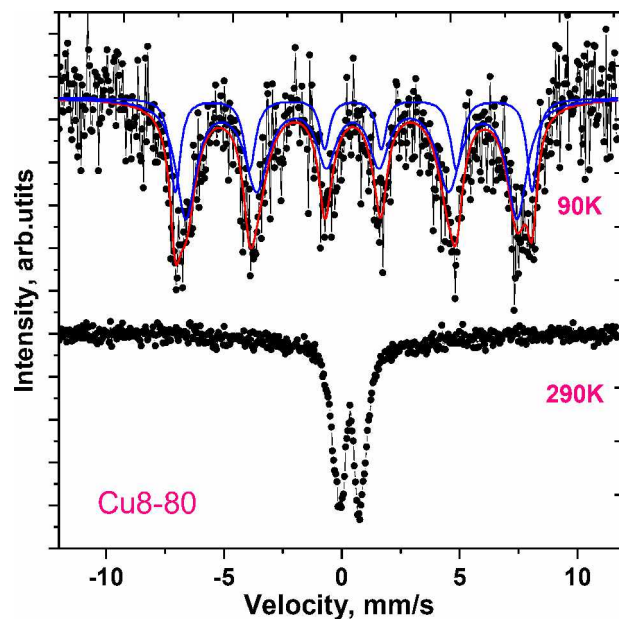


Рис. 4.16. Месбауерівські спектри для вихідного зразка Cu-8-80 одержані при температурах 90 К та 290 К

Аналіз спектру одержаного при кріогенних умовах (90 К) продемонстрував, що парамагнітна складова повністю відсутня і спектр складається з двох секстетів з близькими значеннями інтенсивностей та нульовими значеннями квад-



рупольного розщеплення. Такі величини параметрів  $Q$  вказують на сферичну симетрію, а також про внутрішньокристалічне електричне поле в якому присутні ядра йонів  $Fe^{3+}$ , що свідчить про кубічну симетрією ґратки зі шпінельною структурою. Загалом, можна однозначно стверджувати, що матеріали отримані за допомогою гідротермального синтезу утворюються ультрадисперсними частинками  $CuFe_2O_4$ . Також, аналіз розмірів частинок за допомогою месбауерівської спектроскопії дозволяє одержати дані про величину константи ефективної магнітокристалічної анізотропії.

Значення коефіцієнта магнітокристалічної анізотропії  $K_{eff}$  є чутливим до зміни розмірів частинок, а також температури відпалу. Отже, значення коефіцієнта  $K_{eff}$  для  $CuFe_2O_4$  при 4,2 К становить  $0.62 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> і  $0.72 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> для частинок з середнім розміром 200 нм і 6 нм, відповідно [182]. Відповідно до роботи [184] якщо розміри частинок становлять 20 нм при кімнатній температур то значення коефіцієнта магнітокристалічної анізотропії  $K_{eff}$  становить  $0.625 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>. Авторами [185], повідомляється значення  $K_{eff}$ , які знаходяться в межах від  $0.88 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> до  $1.53 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> – для кубічного фериту міді, одержаного гідротермальним способом з розмірами частинок, які варіюються від 6 нм до 16 нм при кімнатній температурі. Значення магнітокристалічної анізотропії залежить від зміни розмірів частинок за рахунок перерозподілу йонів з впливом на орієнтації спінів у кристалі з антиферромагнітним характером. Величина параметру магнітокристалічної анізотропії для  $CuFe_2O_4$  в цьому випадку обчислювалася як лінійна комбінація внесків складових магнітокристалічної анізотропії йонів, що знаходяться в тетраедричних і октаедричних місцях:

$$K_{eff} = (1 - \delta)K_{Cu}^A + \delta K_{Fe}^A + \delta K_{Cu}^B + (2 - \delta)K_{Fe}^B,$$

де  $K_{Fe}^A$  рівна  $-11,8 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> і  $K_{Fe}^B$  рівна  $1,78 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> [186]. Складові магнітокристалічної анізотропії для катіонів  $Cu^{2+}$ , які розташовані в октаедричних місцях було обчислено застосовуючи величину  $K_{eff} = 0.625 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> при  $\delta = 1$ :  $K_{Cu}^B = 10.65 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>. Обчислення  $K_{eff}$  виконувалося згідно з рівнянням:

$$K_{eff} = \frac{H_c M_s}{0.96},$$

де  $H_c$  – коерцетивна сила,  $M_s$  – намагніченість насичення.

Величини параметра магнітокристалічної анізотропії обчислювалася для різних значень ступеня інверсії, дані подані в таблиці 3.6, а також застосовувалася для подальших обчислень порогових значень розмірів частинок  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , при яких згідно з результатами месбауерівської спектроскопії реалізується перехід у суперпарамагнітний стан (Рис. 4.17).

Зростання розмірів частинок і ступеня інверсії структури впливають на зміну вмісту парамагнітної компоненти разом із зміною температури відпалу. Для зразків серії Cu-8 критичний розмір частинок кубічного фериту міді варіюється у межах від 10 нм до 16 нм, що відповідає переходу в суперпарамагнітний стан у діапазоні значень параметра ступеня інверсії від 0,78 до 0,93 (Рис. 4.17).

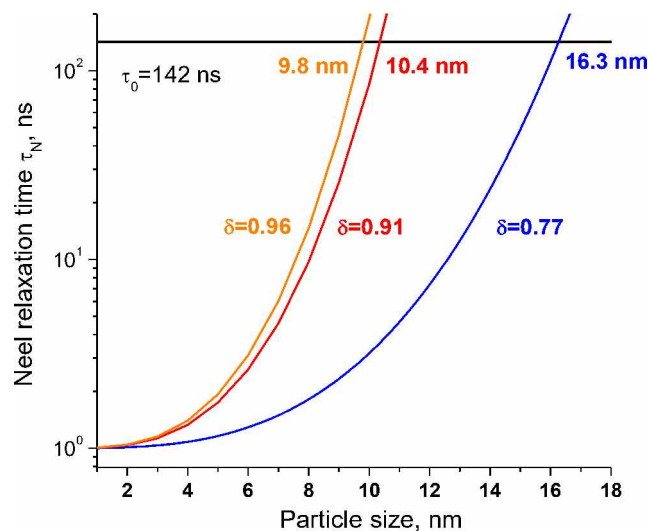


Рис. 4.17. Залежність часу релаксації від розмірів частинок зразків серії Cu-8 при різних значеннях інверсності

За допомогою експериментального відношення між інтегральними інтенсивностями складових спектру, які ставляться у відповідність йонам Fe та знаходяться на позиціях А та В в підгратці, а також знаючи відношення ймовірностей месбауерівського ефекту для ядер  $\text{Fe}^{57}$  в тетракоординації та октакоординації становить 0,94 [187] можна обчислити ступінь інверсії ґратки шпінелі. Водночас варто значити, що число складових спектру встановлюється не кількістю підґраток,

а числом варіацій кристалічно- та магнітонееквівалентних координації катіонів феруму, які знаходяться у кожній підґратці. Значення координаційного числа становить 12 для тетраедрично координованих  $Fe^{3+}$  а для октаедричних координованих йонів  $Fe^{3+}$  координаційне число становить 6. Отже, розділення та ідентифікація складових у спектрі є досить важким завданням.

Месбауерівський аналіз композитів систем  $CuFe_2O_4$  / відновлений оксид графену для серії зразків Cu-Gr-8 представлені на рисунку 4.18, не тільки вихідний зразок Cu-Gr8-80, але й зразок, який був одержаний при температурі відпалу  $300^\circ C$  знаходяться в парамагнітному стані, тому що спектри складаються виключно з дублетної складової. Отже, для матеріалів Cu-Gr8-80 і Cu-Gr-8-300 розміри частинок оксидної компоненти не перевищують 7-8 нм.

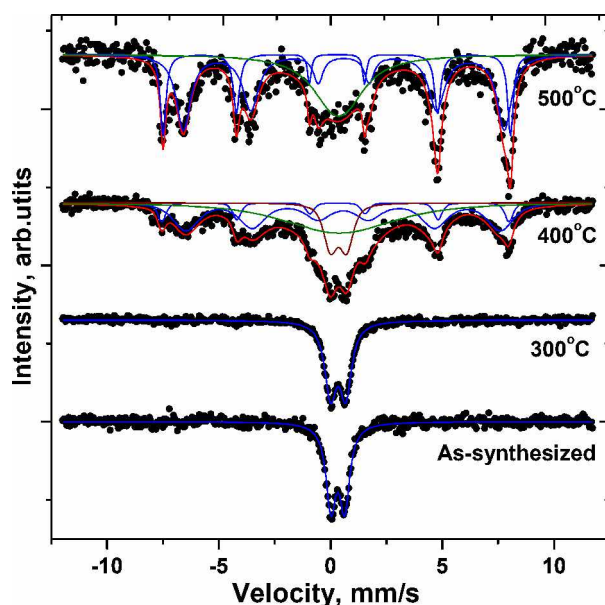


Рис. 4.18. Месбауерівські спектри для зразків серії Cu-Gr-8

Для матеріалу Cu-Gr-8-400 відбувається перехід частини фракції в монодомений стан і спектр складається з дублетної компоненти, синглетної та двох секстетних компонент. Це вказує на одночасну наявність частинок, які знаходяться в суперпарамагнітному стані, проміжному і магнієвпорядкованому станах. Месбауерівський спектр, для матеріалу, одержаного при температурі відпалу  $500^\circ C$  (зразок Cu-Gr-8-500) утворюється дублетною складовою та двома секстетами. В даному випадку спектр дуже складний для інтерпретації. Для зразка Cu-Gr-8-80 було використано кріогенну зйомку. Порівнюючи спектри, одержаних

при температурах 290 і 90 К представлено на рисунку 4.19. Показано, що зниження температури не веде до повного зникнення осциляцій магнітного моменту частинок фериту міді – цей спектр можна розглядати як синглетну складову, що вказує на те що матеріал, перебуває у стані безперервного розподілу величин ефективного магнітного поля на ядрі катіона  $Fe^{3+}$  це відбувається за умови збереженні сферичної симетрії. Узагальнені параметри надтонкої взаємодії, обчислені для серії зразків Cu-Gr-8 містяться у таблиці 4.5

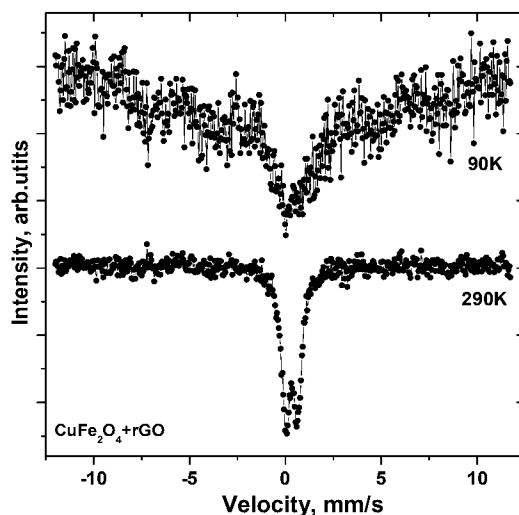


Рис. 4.19. Месбауерівські спектри побудовані для зразка Cu-Gr8-80 при температурах 90К і 290 К

Таблиця.4.5. Параметри месбауерівських спектрів для зразків серії Cu-Gr-8

CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO					
Site	Is, mm/s	Qs, mm/s	Hhf, T	S, %	G, mm/s
CuGr8-80					
D	0.33	0.61	-	100	0.54
CuGr8-300					
D	0.34	0.68	-	100	0.63
CuGr8-400					
B	0.27	-0.09	48.3	8.0	0.37
A	0.57	0.04	43.9	38.3	1.18
D	0.36	0.63		13.1	0.70
Sg	0.35			40.6	5.06
CuGr8-500					
B	0.28	-0.01	48.3	20.7	0.30
A	0.59	0.01	44.6	48.9	0.77
D	0.36	0.67		30.4	2.27

## Серії зразків Cu-10 і Cu-Gr-10

Мессбауерівські спектри зразків серії Cu-10 одержані за кімнатної температури ( $T=293\pm 2$  K) (першопочатковий та після термообробки в діапазоні температур 200 °C до 600°C показано на рисунку 4.20.

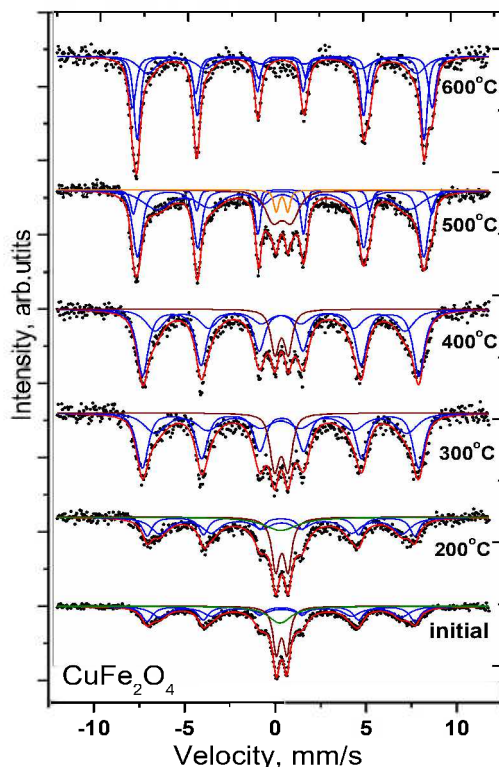


Рис. 4.20. Мессбауерівські спектри для зразків серії Cu-10

Якісне дослідження спектру, одержаного для вихідного фериту міді (зразок Cu-10-80) вказує на те, що частинки переважно перебувають у парамагнітному стані, що підтверджується даними X-променевого аналізу. Спектр складається з центрального дублету, з уширеної синглети та двох уширених секстетів. Ці складові відображають існування розподілу ефективного магнітного поля, який є неперервним на ядрах Fe<sup>57</sup> в частинках CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, які знаходяться в станах, проміжному між магнітовпорядкованому і суперпарамагнітному. Зростання температури відпалу ініціює еволюцію магнітної мікроструктури з плавним збільшенням відносного вмісту компонентів спектрів, які відповідають магнітно-впорядкованій частині зразка. Синглетна складова спостерігається у спектрах, одержаних для зразків, які були відпалені при температурі 200°C, але вона зникає при зростанні температури термічної обробки зразка до 300°C і 400°C. Спектри,

одержані для зразків Cu-10-300 і Cu-10-400 складаються з дублети та двох уширених секстетів, які вказують на те що частинки з неповним блокуванням осциляцій магнітного моменту, знаходяться у стані проміжному між магнітотовпорядкованому і суперпарамагнітному. Унікальністю спектра матеріалу, одержаного при температурі термічної обробки 500°C описується парамагнітною складовою двох дублетів з різними величинами квадрупольного розщеплення. Це пояснюється наявністю  $Fe^{3+}$ , які мають різне ближнє оточення всередині і приповерхневій частині наночастинок  $CuFe_2O_4$  (табл. 4.11).

Таблиця 4.11. Параметри месбауерівських спектрів для зразків серії Cu-10

Site	Is, mm/s	Qs, mm/s	Hhf, kOe	S, %	G, mm/s
Cu-10-80					
S1	0,29	0,01	457,3	30,2	0,711
S2	0,29	-0,05	412,7	32,7	1,12
D	0,36	0,58		22,3	0,43
Sg	0,24			14,8	1,55
Cu-10-200					
S1	0,30	-0,01	456,7	25,3	0,63
S2	0,30	-0,03	414,0	40,9	1,21
D	0,34	0,68		21,5	0,51
Sg	0,28			12,3	2,28
Cu-10-300					
S1	0,30	-0,07	471,6	50,5	0,76
S2	0,28	0,02	429,3	33,4	1,43
D	0,31	0,72		16,0	0,6
Cu-10-400					
S1	0,29	-0,02	471,3	58,5	0,75
S2	0,27	-0,06	426,8	30,2	1,2
D	0,33	0,73		11,3	0,54
Cu-10-500					
S1	0,40	-0,03	509,8	8,9	0,37
S2	0,38	0,01	430,4	33,2	1,86
S3	0,28	0	488,8	40,9	0,62
D1	0,35	0,98		13,8	1,02
D2	0,35	0,63		3,2	0,32
Cu-10-600					
S1	0,37	-0,00	511,4	29,4	0,47
S2	0,38	-0,05	460,1	23,7	1,19
S3	0,27	0,018	489,9	46,9	0,43

Зростання квадрупольного розщеплення для складової D1 відповідає зменшенню кристалічної симетрії оточення катіонів  $Fe^{3+}$  і може бути зв'язане з дефектними поверхневими шарів наночастинок. Інтегральні інтенсивності дублетних складових D1 та D2 співвідносяться так само як і об'єми зовнішньої і внутрішньої частини фракції

Застосовуючи це відношення між цими інтенсивностями було встановлено, що близько 81% від загального об'єму фракцій, які перебувають у суперпарамагнітному стані в матеріалі фериту міді будуть спотвореними.[188, 189].

Відпал при температурі  $600^{\circ}C$  завершує процедуру перетворення кристалічної структури та відновлення феромагнітного впорядкування. На це вказують месбауерівські спектри, які формуються з трьох секстетних складових. Параметри спектрів свідчать про кубічну фазу фериту міді [9]

Віднесення йонів  $Fe^{3+}$  до А- підґраток і В-підґраток здійснювалася на основі даних аналізу значень ізомерного зсуву, який у випадку тетраедрично координуваних йонів  $Fe^{3+}$  приймає дещо нижчі значення в результаті вищого ступеня ковалентного зв'язку  $Fe_B-O$  в порівнянні із зв'язком  $Fe_A-O$ [190]. У більшості випадків кількість секстетних складових месбауерівських спектрів повинна відповідати тій самій кількості різних ближніх оточень катіонів  $Fe^{3+}$ . Кожен йон феруму в тетраедричних і октаедричних місцях структури  $(Cu_{1-\delta}Fe_{\delta})_A [Cu_{\delta}Fe_{2-\delta}]_B O_4$  у першій координаційній сфері мають 6 йонів  $Fe^{3+}$ , а другій координаційній сфері—12 йонів. Кожна з цих конфігураційних варіантів відповідає конкретному значенню взаємодії  $Fe-O-Fe$ , що формує окрему компоненту месбауерівського спектра для полікристалічного матеріалу з визначеним набором параметрів. Імовірність утворення конфігурацій визначається згідно біноміального розподілу:

$$P_z^{(n)} = \frac{z!}{n!(z-n)!} k^{(z-n)} (1-k)^n,$$

де  $z$  – координаційне число катіонів  $Fe^{3+}$ ,  $n$  – число магнітних сусідів катіонів  $Fe^{3+}$  ( $0 \leq n \leq z$ ),  $k$  – відносна кількість йонів міді  $Cu^{2+}$ , які знаходяться на протилежних позиціях. Зменшення ступеня оберненості  $\delta$  від 1 до 0,7 разом з зростанням кількості йонів феруму  $Fe^{3+}$  для другої октаедричної координаційної

сфери і тетраедрично координованих йонів феруму викликає відносно незначні зміни ймовірності формування йонної конфігурації. Для розглянутих областей зміни ступеня інверсії тетраедрично координовані йони заліза  $Fe^{3+}$  можуть бути представлені лише одним широким секстетом, який складається з 8 складових що мають нормальний розподіл ефективних магнітних полів та різних значень параметра ізомерного зсуву. Ймовірним є формування оточення  $Fe^{3+}(A)$  з числом магнітних сусідів в межах від 6 до 8. Водночас зміна ступеня інверсії в межах від 0,7 до 1,0 призводить до значних змін ймовірностей утворення йонної конфігурації октаедрично координованих катіонів феруму, для точної інтерпретації цієї частини спектру необхідно використати кілька секстетних складових, пов'язаних з  $Fe^{3+}(B)$ .

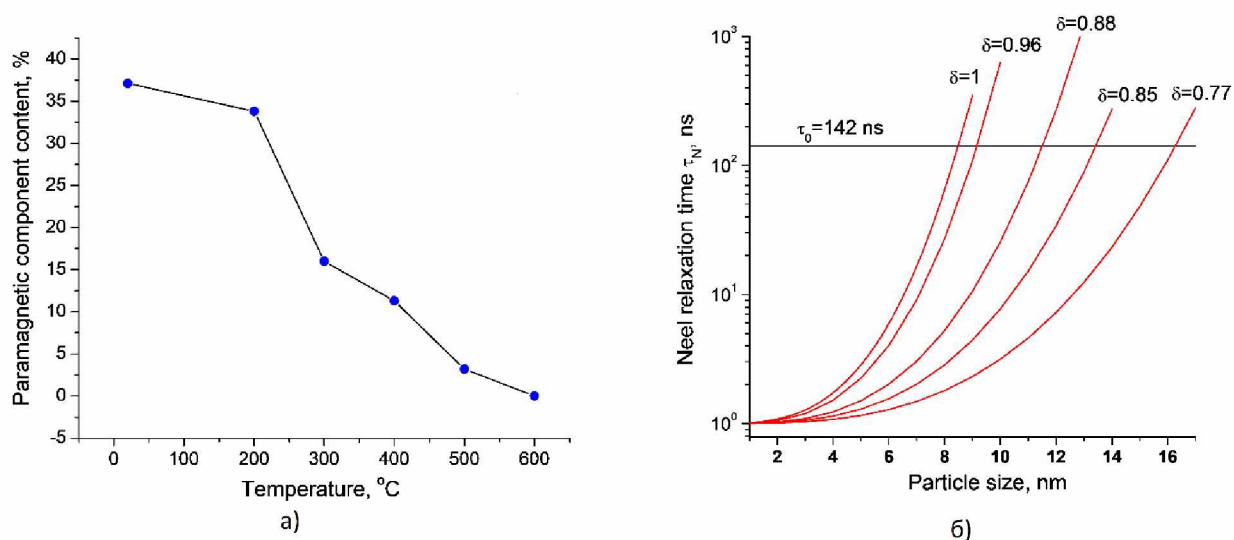


Рис. 4.21 Залежність парамагнітної складової месбауерівських спектрів для зразків серії Cu-Gr-10 від температури відпалу (а) та залежність релаксаційного часу Нееля  $\tau_N$  в залежності від розміру частинок для різних ступеней  $\delta$  (б)

Прояв явища суперпарамагнетизму в месбауерівських спектрах обумовлений термічними осциляціями магнітного моменту феромагнітної частинки, що призводить до наявності дублетних компонентів. Зниження вмісту йонів заліза  $Fe^{3+}$  у парамагнітному стані (що пропорційно інтегральній інтенсивності як і дублетних так і синглетних складових спектру) при зростанні температури обробки вказує на поступовий перехід матеріалу до магнітовпорядкованого стану (Рис.



4.21, а). Ступінь інверсії матеріалу, термічно обробленого при температурі 600°C, можна розрахувати використовуючи аналіз відношення інтенсивностей складових спектру у поєднанні з інформаційними даними EDX (Рис. 4.21, б). За рахунок одержаного значення параметра  $\delta=0,98$  можна підтвердити достовірність одержаних результатів. Згідно з аналізом, проведеним щодо залежності часу релаксації Нееля від розмірів частинок зразків системи Cu-10 при різних величинах ступеня інверсії, було визначено, що ймовірність виявлення явища суперпарамагнетизму для даних системи залежить від ступеня інверсії, і ця інформація є достовірною навіть для частинок розмір яких менше 18 нм (Рис. 4.21, б).

Месбаурівські спектри для першопочаткового зразка та відпаленого при температурі 200°C для композитів CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/відновлений оксид гарфену складаються лише з одиничних дублетних складових. Параметри цих спектрів свідчать про парамагнітний високоспіновий стан іонів заліза Fe<sup>3+</sup> (Рис. 4.22)

Спектри, одержані для матеріалів, термічно оброблених при температурах 300°C і 400°C складаються з уширених секстетів та дублетів, тобто частинки цих зразків знаходяться у проміжному стані між суперпарамагнітним станом та магнітовпорядкованим станом. Проблема з апроксимацією цих спектрів полягає в тому, що ближнє оточення йонів Fe<sup>3+</sup> містить безперервний ряд змінних конфігурацій, які відображають різні частини спектру з різними значеннями надтонких параметрів. Спектри, одержані для матеріалів, які були відпалені при температурах 500°C та 600°C інтерпретувалися трьома секстетним компонентами та одним дублетним при чому вміст парамагнітної компоненти становив 17,3% та 10,1%, відповідно. Вузька ширина ліній дублетних складових це пояснюється тим, що йони Fe<sup>3+</sup> знаходяться в наночастинках фериту, розміри які значно менші за критичне значення параметру для переходу з суперпарамагнітного стану у феромагнітний стан. Простежувалося зниження ефективного магнітного поля як для Fe<sup>3+</sup>(А), а також для Fe<sup>3+</sup>(В) у порівнянні із зразком без компоненти відновленого оксиду графену. Поява секстетних компонент із значенням квадрупольного

розщепленням  $-0,13$  мм/с вказує про зменшення ступеня симетрії кристала та початок перетворення кубічної симетрії до тетрагональної симетрії кристала.

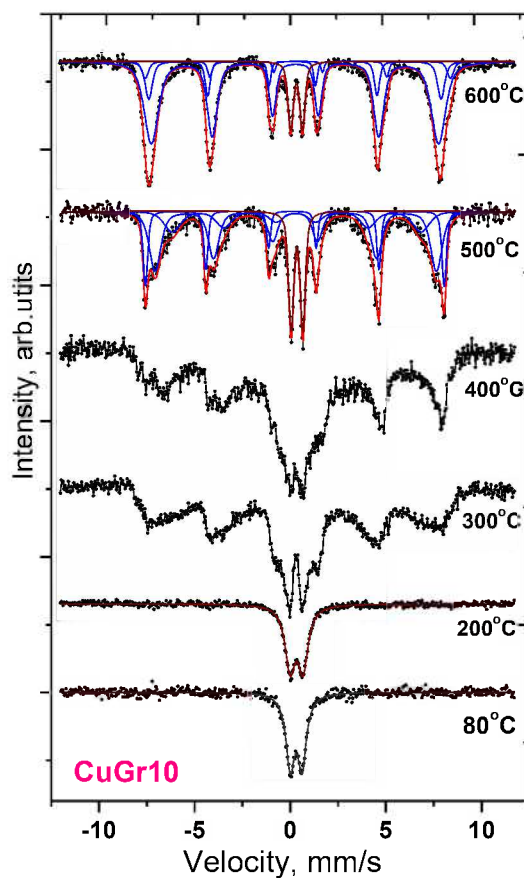


Рис. 4.22. Мессбауерівські спектри для зразків серії Cu-Gr-10

Таблиця 4.7. Параметри мессбауерівських спектрів серії зразків Cu-Gr-10

Site	Is, mm/s	Qs, mm/s	Hhf, kOe	S, %	G, mm/s
Cu-Gr10-80					
D	0.33	0.61	-	100	0.54
Cu-Gr-10-200					
D	0.34	0.68	-	100	0.63
Cu-Gr-10-500					
S1	0.24	-0.13	484.7	20.5	0.29
S2	0.33	0.04	403.5	19.6	1.01
S3	0.28	0.03	456.6	42.2	0.74
D	0.36	0.61		17.3	0.32
Cu-Gr-10-600					
S1	0.20	-0.13	473.5	16.5	0.45
S2	0.28	-0.03	465.4	67.5	0.89
S3	0.43	-0.02	494.4	6.7	0.40
D	0.35	0.61		10.3	0.32

Обчислені значення ступеня інверсності складають 0,55 та 0,39 для зразків ферит міді / відновлений оксид графену, при термічній обробці температури 500°C і 600°C, відповідно. Сумісний синтез для отримання композитів ферит міді / відновлений оксид графену дає змогу ожержати немеханічну суміш відновленого оксиду графену та  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , та наявність компоненти ОГ впливає на хід нуклеації зародкоутворення частинок  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

### Серії зразків Cu-2 і Cu-G-r12

На рисунку 4.23 зображено месбауерівські спектри, які отримані для серії зразків Cu-12 та узгоджуються з X-променевими дифрактограми, подані в таблиці 4.8. Спектр зразка Cu-Gr-12-80 формується двома секстетатами та дублетом (інтегральна інтенсивність рівна 32 %), отже біля третини йонів Fe в даному зразку знаходиться в складі частинок, які мають розміри, які являються меншими від порогового значення переходу в суперпарамагнітний стан.

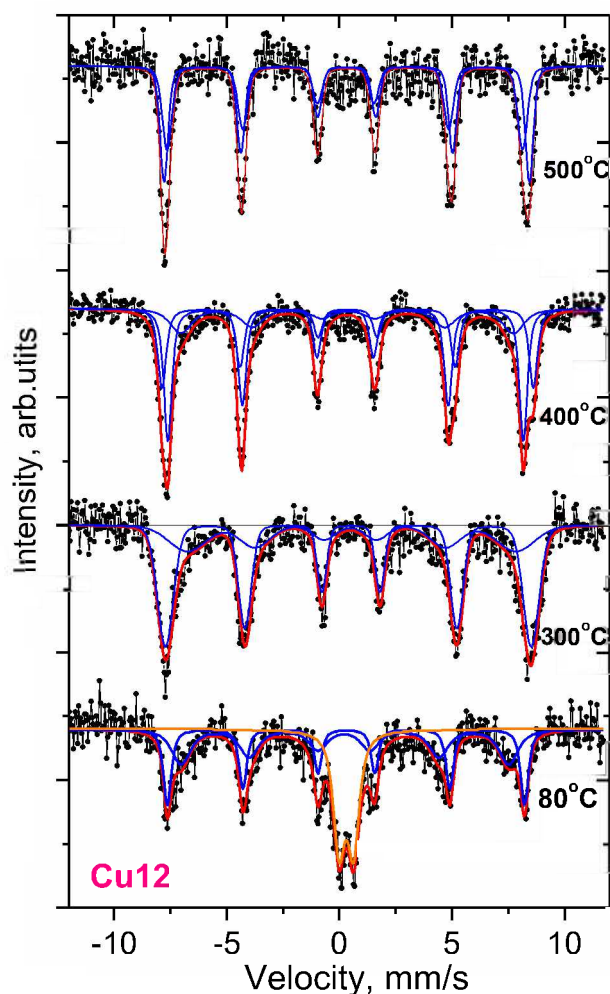


Рис. 4.23. Месбауерівські спектри для зразків серії Cu-12

У даному спектрі відсутня синглетна компонента, яка раніше використовувалася для опису наявності ядер йонів Fe, які характеризуються неперервним розподілом значень ефективного магнітного поля. Відсутність цієї компоненти можна пояснити присутністю частинок, які мають як мінімум два види фракцій, а їхні середні розміри суттєво відрізняються одна від одної. Значення квадрупольного розщеплення для секстетів приблизно рине нулю, що вказує на формування кубічної симетрії вже для зразка Cu-12-80.

Спектр для зразка Cu-Gr-12-300 формується лише ушириненими секстетами (не містить дублетної компоненти). Апроксимовуючи спектр застосовувалось дві секстетні компоненти, але спектр має значно складніший характер та утворюється у результаті резонансного поглинання  $\gamma$ -квантів, які поглинаються ядрами йонів  $Fe^{3+}$ , які беруть участь в надобмінній взаємодії. Порівняно велика ширина ліній секстетів, вказує на складний характер спектру і на вищі ніж очікувалось значення ізомерних зсувів, які наведені в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8. Параметри месбауерівських спектрів для серії зразків Cu-12

Site	Is, mm/s	Qs, mm/s	Hhf, kOe	S, %	G, mm/s
Cu-12-80					
S1	0.23	0.04	451	35.7	1.01
S2	0.30	-0.02	492	32.8	0.42
D1	0.31	0.64	–	31.5	0.62
Cu-12-300					
S1	0.32	-0.11	504	66.3	0.84
S2	0.43	0.07	453	33.7	1.97
Cu-12-400					
S1	0.27	0.02	490	47.3	0.42
S2	0.37	0.00	505	29.5	0.45
S3	0.37	-0.06	459	23.2	1.14
Cu-12-500					
S1	0.33	0.00	503	53.5	0.43
S2	0.26	-0.04	490	46.5	0.51

Аналізуючи спектр зразків Cu-12-400 спостерігається мінімум три компоненти. В порівнянні цього спектра з спектром для зразка Cu-Gr-12-300 можна

відзначити «розділення» широкого дублету на дві складові, які мають різні значення ефективного магнітного поля  $H_{\text{ef}}$  та ізомерного зсуву з відносно вищими значеннями. Значення квадрупольного зсуву зберігають значення та відповідають кубічній (сферичній) симетрії для ближнього оточення йонів Fe. Месбауерівський спектр для зразка Cu-12-500 було представлено, як комбінацію двох секстетних складових, але в даному випадку через звуження ліній при калібровці ізомерного зсуву можна визначати підґратки, а також розрахувати ступінь інверсності шпінельної структури  $(\text{Cu}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta)_\text{A} [\text{Cu}_\delta\text{Fe}_{2-\delta}]_\text{B}\text{O}_4$ .

Розрахунок ґрунтується на визначенні співвідношення між молярною кількістю йонів  $\text{Fe}^{3+}$ , які займають тетраедричні позиції та октаедричні позиції. Таке співвідношення являється пропорційним до інтегральних інтенсивностей для відповідних компонент  $S_\text{A}$  спектру і  $S_\text{B}$  спектру. Відношення

$$S_\text{A}/S_\text{B}=f_\text{A}/f_\text{B}*\delta/2-\delta,$$

де  $\delta$ -ступінь інверсності ґратки;

$f_\text{A}/f_\text{B}$  – відношення ймовірностей здійснення месбауерівського ефекту для ядер  $\text{Fe}^{3+}$ , та при температурі 300К рівне 1,0. Підхід який базується на факті, що значення ізомерного зсуву для  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраедричних позиціях є порівняно меншим ніж для октаедричних позицій можна використати для визначення А-підґраток і В-підґраток. [190]. Вираховане відношення для  $S_\text{A}/S_\text{B}$  рівне 0,87. Отже величина  $\delta/2-\delta$  рівна 0,83 а значення ступеня інверсності рівне 0,91, що є узгодженим з результатом, який отримано за допомогою аналізу X-променевих дифрактограм (для цього методу ступінь інверсності рівний 0,95). Залежність часу релаксації Нееля від розмірів частинок зразків серії Cu-12 за різних значень ступеня інверсності (Рис. 4.24) дозволяє встановити, що для такої серії зразків ймовірність прояви суперпарамагнетизму визначається, як функція ступеня інверсності та є можливою для частинок розміри яких менші за 16 нм.

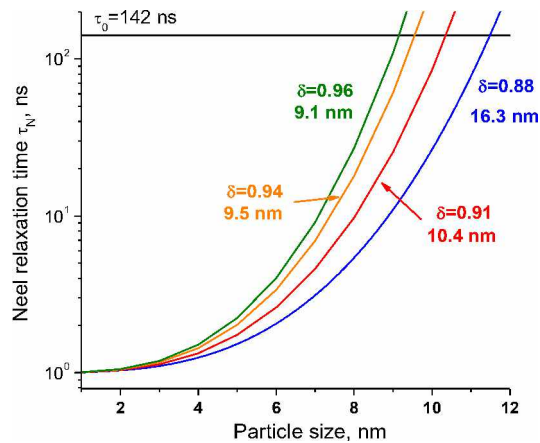


Рис. 4.24. Залежності часу Нееля від розмірів частинок зразків серії Cu-12 за різних значеннях ступеня інверсності

Аналіз месбауерівського спектру для зразків серії Cu-Gr-12 вказує на присутність фракції частинок матеріалу, які знаходяться одночасно в суперпарамагнітному, та в проміжному між магнітовпорядкованим і суперпарамагнітним станах (Рис. 4.25, а), дані узагальнено в таблиці 4.9. В цьому спектрі присутній дублетна компонента, яка накладається на широкий дублет та в свою чергу утворюється суперпозицією з широкою синглетною компонентою.

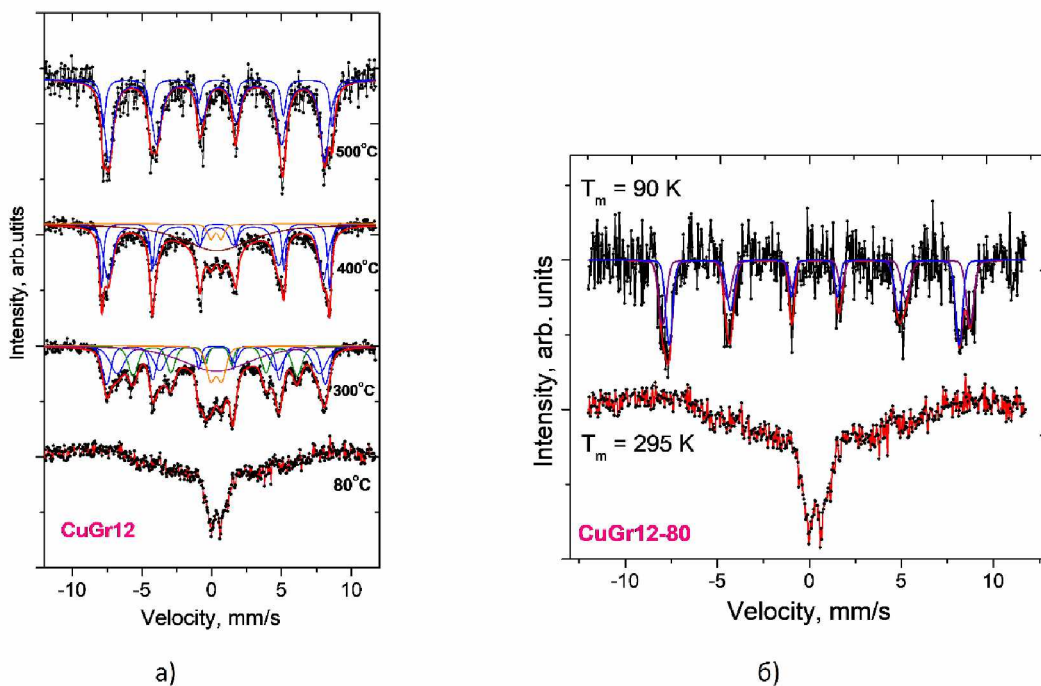


Рис. 4.25. Месбауерівські спектри отримані для серії зразків Cu-Gr-12 (а) і порівняння спектрів отриманих при температурах 295 К і 90 К для зразка Cu-Gr-12-80

Таблиця 4.9. Параметри для месбауерівських спектрів серії зразків

## Cu-Gr-12

Site	Is, mm/s	Qs, mm/s	Hhf, kOe	S, %	G, mm/s
Cu-Gr-12-80 (T=90 K)					
S1	0.39	-0.02	519	53,0	0.49
S2	0.27	-0.01	489	47,0	0.44
Cu-Gr-12-300					
S1	0.31	-0.01	487	20.76	0.70
S2	0.47	-0.01	450	25.71	1.23
S3	0.36	-0.24	365	19.00	0.82
D1	0.36	0.60	–	25.45	5.82
D2	0.33	0.79	–	9.08	0.74
Cu-Gr-12-400					
S1	0.31	-0.03	479.32	43.35	0.80
S2	0.36	-0.17	507.08	19.98	0.31
D1	0.37	0.60	–	33.06	5.82
D2	0.31	0.73	–	3.62	0.53
Cu-Gr-12-500					
S1	0.44	-0.06	480.57	77.15	0.74
S2	0.42	0.05	509.62	22.85	0.38

Компоненти з різними ширинами ліній вказують на присутність частинок з багатомодовим розподілом за розмірами. Зменшення осциляцій магнітного моменту за допомогою зниження температури до 90 К призводить до модифікації спектру, який одержано в даному випадку (Рис. 4.25, б) складається з двох секстетів і серед них можна виділити А- і В-підгратки. В результаті обробки  $\gamma$ -резонансного спектру виявилось, що ступінь інверсності ґратки оксидної компоненти зразка Cu-Gr-12-80 за температури T=90 К, рівний 0,91. Спектр одержаний для зразка Cu-Gr-12-300 є доволі складним і складається з багатьох компонент, формуючись з трьох секстетів і двох дублетів, що відповідає процесам магнітної і структурної реорганізації зразка. Для зразка Cu-Gr-12-300 відновний вміст суперпарамагнітної компоненти знаходиться в межах від 34% до 35%. Термічна обробка зразка Cu-Gr-12-400 при температурі 400°C не впливає на відносний вміст магніторозвпорядкованої компоненти зразка та рівний 36 % (в межах точ-

ності апроксимації похибка не перевищувала 2 %). Зразок Cu-Gr-12-500 не містить в своєму складі частинок, розміри яких знаходяться нижче порогового значення для переходу в суперпарамагнітний стан (при кімнатній температурі), а побудований  $\gamma$ -резонансний спектр сформований двома секстетами. Відповідно до значень ширини ліній  $U$  той же час, враховуючи ширину ліній і значення ізомерного зсуву, матеріал є досить нестійким і достатньо дефектним.

#### **4.4. Морфологічні характеристики фериту міді і композитів ферит міді/ відновлений оксид графену, які одержані гідротермальним методом**

Для отримання морфологічних характеристик величину питомої площі, а також розподілу пор за розмірами (ПВМ) матеріалів фериту міді і композитного матеріалу фериту міді /відновлений оксид графену застосовували метод низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту за температури кипіння 77 К. Для одержання даних для побудови ізотерм застосовувався прилад Quantachrome Autosorb Nova2200e. Впродовж 18 год досліджувані зразки дегазували при температурі 105 °С. Такий температурний режим дегазації був вибраний таким чином, щоб виключити вплив цього етапу термічної обробки на властивості зразків. Для розрахунку питомої площі поверхні ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) застосовувався багатоточковий метод ВЕТ, діапазон відносних тисків ізотерми адсорбції складав  $p/p_0$  від 0,050 до 0,035. Розподіл пор за розмірами був побудований в рамках формалізму DFT [191].

**Дослідження морфології зразків серій Cu-8, Cu-10 і Cu-12 (ферит міді, який отриманий гідротермальним методом при рівнях рН реакційного середовища 8, 10 і 12, відповідно)**

Отримані ізотерми адсорбції/десорбції для всіх зразків серії Cu-8, Cu-10 та Cu-12 відносяться до IV типу за класифікацією IUPAC. Про мезопористу структуру цих зразків свідчить чітко виражена петля гістерезису. Отримані ізотерми є характерними для оксидів зі структурою шпінелі одержаних гідротермальними методом. В роботі [192] одержані ізотерми для  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  із шаруватою та порис-



тою структурою (для значення питомої площі рівною  $164 \text{ м}^2/\text{г}$ ), який синтезований гідротермальним методом (рис.4.26), являються близькі за компонентуванням.

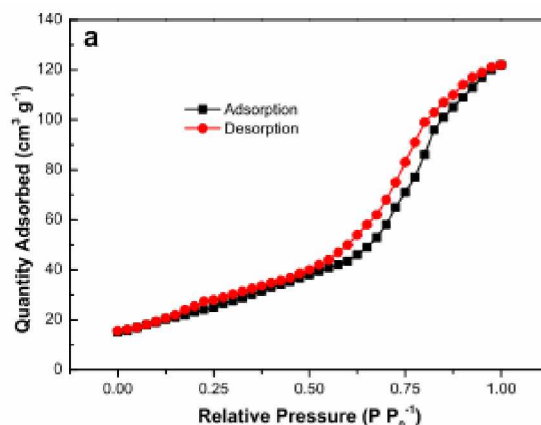


Рис.4.26. Ізотерма адсорбції-десорбції для одержаного гідротермальним методом  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [192]

Зразки Cu-8 має чітко виражений гістерезису, який спостерігається при значеннях відносного тиску  $p_0/p$  рівного 0.42. Всі експериментально отримані ізотерми для зразків серії Cu-8 відносяться до IV типу, тобто ізотерма виходить на насичення, при значеннях тиску пари близьких до тиску насичення  $p_0$  (рис 4.27). Такий характер кривої ізотерми адсорбції є результатом того факту, що енергія взаємодії між адсорбентом і адсорбатом перевищувала енергію взаємодії між частинками адсорбату (азоту) і міді. Величина питомої площі поверхні для зразка Cu-8 складає  $131 \text{ м}^2/\text{г}$ , для зразка Cu-10 –  $121 \text{ м}^2/\text{г}$  і для Cu-12 –  $98 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Тенденцію яка спостерігається узгоджується з результатами, які були одержані методами X-променевої дифрактометрії і месбауерівської спектроскопії. Для всіх оксидних матеріалів, які не містять вуглецевої компоненти побудовано розподіл пор за розмірами використовуючи програмне забезпечення NovaWin з використанням моделі циліндричних пор та DFT підходу. Розподіл пор за розмірами для зразка Cu-8-80 вказує на складну композицію, яка налічує такі види пор : мікропори-дрібні мезопори (діаметр знаходиться в межах від 1,5нм до 2,5нм), та виокремлюються «великі» (діаметр 4нм) та «малі» (діаметр 2,9нм) мезопори (рис. 4.27).

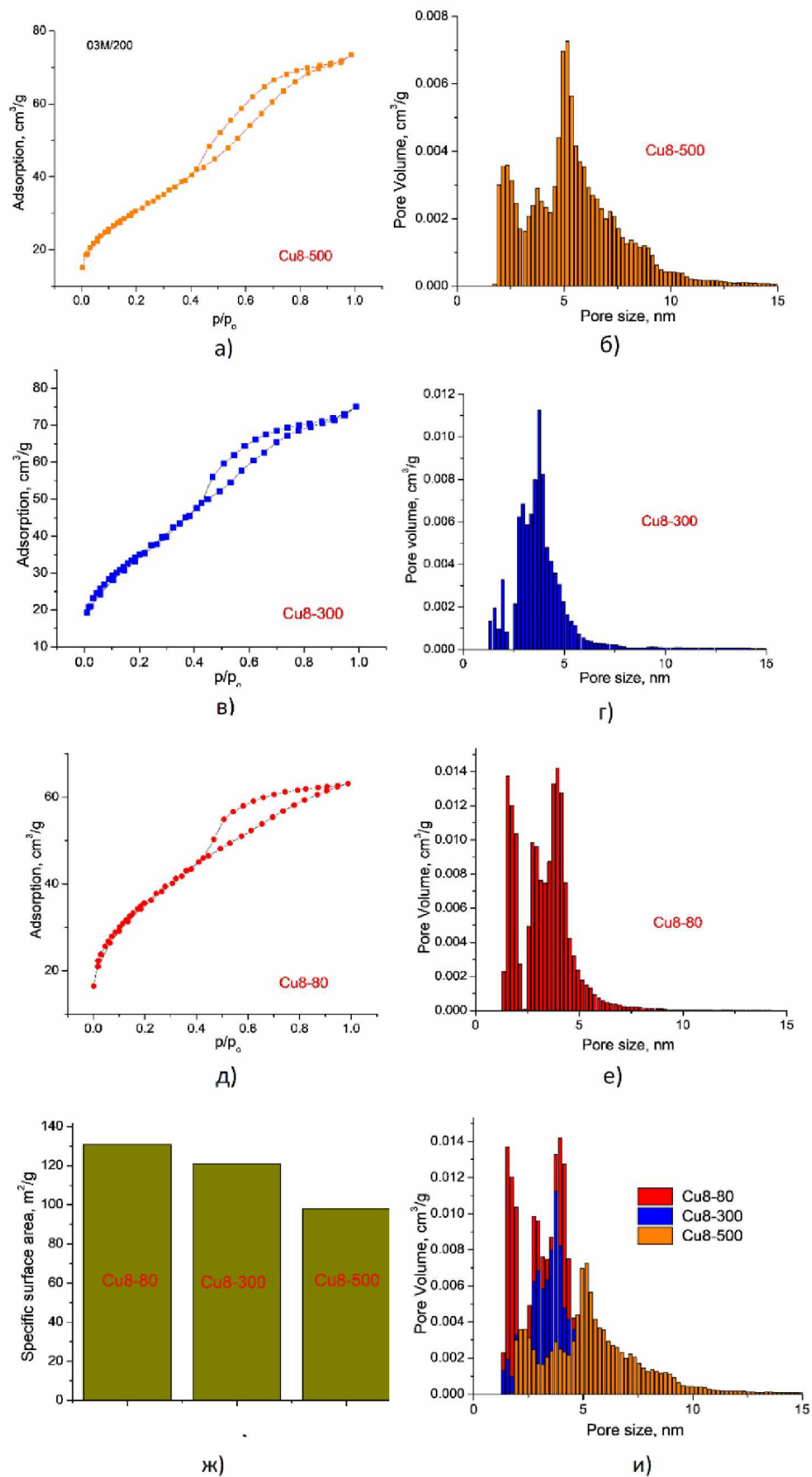


Рис.4.27. Ізотерми адсорбції/десорбції та розподіли пор за розмірами розраховані у рамках модклі DFT (а) , а також порівняльна діаграма значень  $S_{\text{ВЕТ}}$  (питомої площі поверхні) (б) для зразків серії Cu-8.

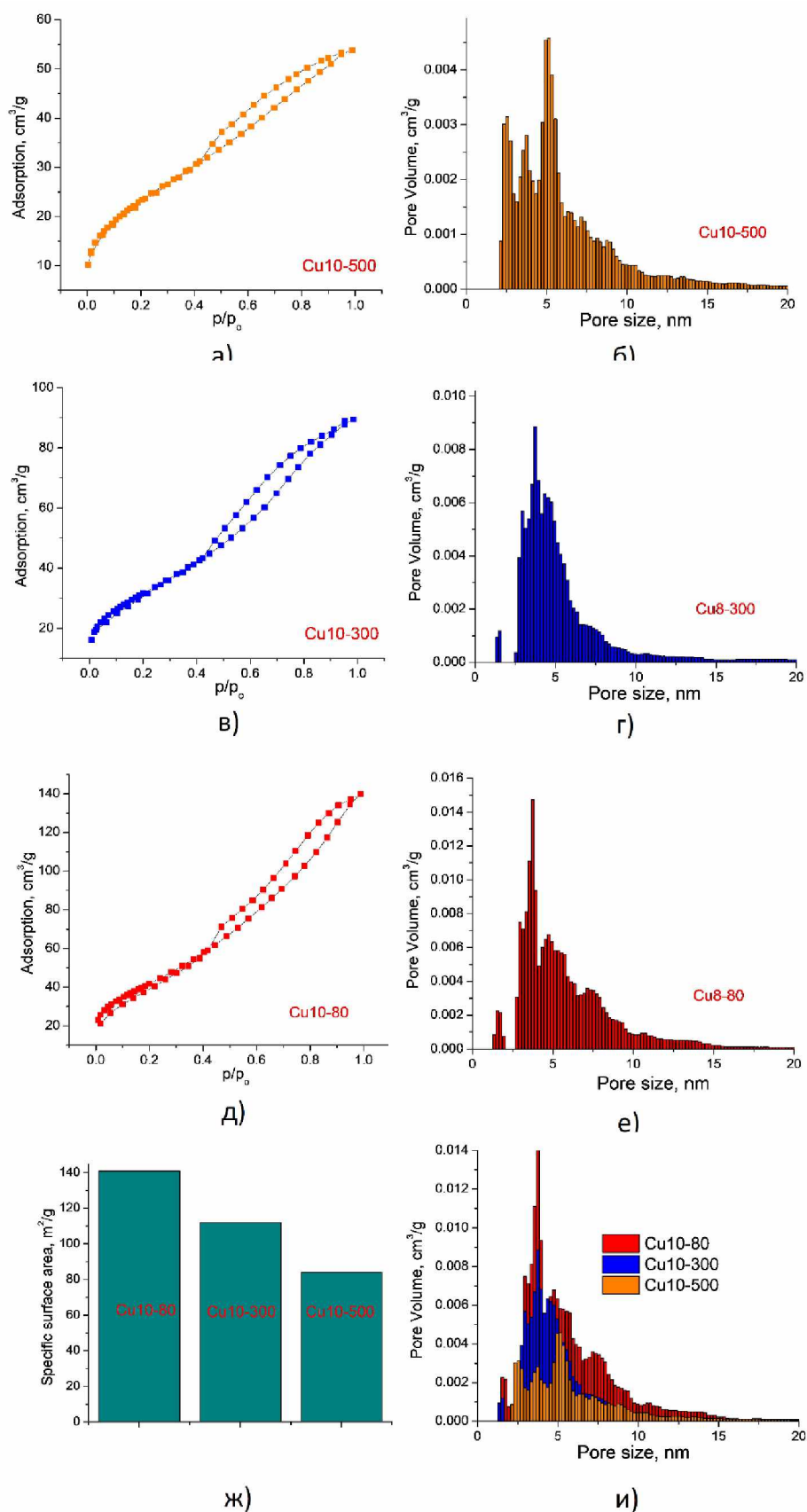


Рисунок 4.28. Ізотерми адсорбції і десорбції, а також розподіли пор за розмірами побудованих за допомогою DFT метода, порівняльна діаграма для значень ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) питомої площі поверхні зразків серії Cu-10

Термічна обробка при температурі  $300^{\circ}\text{C}$  призводить до зниження вмісту мікропор при цьому відносний вклад “великих” мезопор не змінюється, що веде до зниження вмісту мікропор при одночасному рості відносного вкладу «великих» мезопор ( зміна значення найбільш імовірних діаметрів фракцій не відбувається). Зміни морфології, а саме зменшенням фракції мікропор та з перерозподілом стану для мезопор (поява максимуму при розмірах частинок  $2,5\text{nm}$  та максимуму при  $5,1\text{nm}$ ) спостерігаються для зразка Cu-8-500. Криві ізотерм отриманих для зразків серії Cu-10 представлені на рисунку 4.28. На вітках, які відповідають за адсорбцію в області відносних тисків  $p/p_0$  від  $0,60$  до  $0,65$ , що особливо чітко спостерігається для зразка Cu-10-300, але тенденція до збільшення кількості азоту, який адсорбований при тиску близькому до значень  $p_0$ . Також змінюється форма петлі гістерезису, звужуючись, не дивлячись на те що положення точки початку цієї петлі (при відносному тиску приблизно  $0,4$ ) залишається незмінним. Для серії зразків Cu-10 найменшу питому площу поверхні має зразок Cu-10-500 ( $84\text{ м}^2/\text{г}$ ), трохи більшу має зразок Cu-10-300 ( $112\text{ м}^2/\text{г}$ ) і найбільшу Cu-10-80 ( $141\text{ м}^2/\text{г}$ ).

На рисунку 4.28 представлені розподіли пор за розмірами для зразка Cu-10-80, такий розподіл є рівномірний та складається з 3-х нормально розподілених компонент максимуми, яких припадають на  $3,7\text{ nm}$ ,  $4,8\text{ nm}$  і  $7,3\text{ nm}$ . Для зразка Cu-10-300 термічна обробка призводить до зниження відносного вмісту мезопор з максимальним розміром, але одночасно відбувається звуження розподілу пор, при умові несуттєвих змін у положеннях перших 2-х максимумів при порівнянні із матеріалом Cu-10-80. Зразки Cu-10-80 і Cu-10-300 характеризуються незначною кількістю мікропор, які повністю зникають при відпалі за температури  $500^{\circ}\text{C}$  (зразок Cu-10-500). Розподіл пор за розміром матеріалу Cu-10-500 характеризується присутністю трьох локальних максимумів, які припадають на  $2,5\text{ nm}$ ,  $3,7\text{ nm}$  і  $5,0\text{ nm}$ . Отже збільшення температури відпалу для зразків системи Cu-10 відповідає зменшенню відносного вмісту мезопор, які мають розмір більший ніж  $6\text{ nm}$ .

Ізотерми, які отримані для системи зразків Cu-12 мають чіткий перегин в інтервалі відносних тисків від 0.60 до 0.65 (Рис. 4.29). Всі ізотерми належать до IV типу за класифікацією IUPAC. Зміна петлі гістерезису вказує на присутність тільки мезопор в пористій структурі зразків. Для серії зразків Cu-12 найменшу питому площу поверхні має зразок Cu-12-500 (83 м<sup>2</sup>/г), трохи більшу має зразок Cu-12-300 (102 м<sup>2</sup>/г) і найбільшу Cu-12-80 (105 м<sup>2</sup>/г). Зміна питомої площі поверхні із зміною температури для серії зразків Cu-12 є несуттєвою. Розподіл пор за розмірами (рис.4.29) серії зразків Cu-12 можна описати асиметричною гаусіаною. Для всіх випадків цієї серії максимум знаходиться в околі 5,1 нм. Збільшення температури відпалу призводить до зниження відносного вмісту мезопор (область кривої розподілу лівіше максимуму) і до зниження мезопор, діаметр яких більшим ніж найбільш ймовірний (рис.4.29). Результати аналізу морфології зразків отриманих гідротермальним методом ультрадисперсного CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> одержаних при різних з рівня рН реакційного середовища і при різних температурах термічної обробки відповідають даним із відповідних джерел, щодо морфології та розподілу пор за розмірами для оксидних частинок, які слабо агломеровані.

Морфологія серії зразків CuGr-8 досліджувалась методом низькотемпературної адсорбції азоту. Ізотерми, які отримані експериментальним шляхом принципово відрізняються від ізотерм, які отримані для зразків без графенової компоненти (рис.4.30).

Ізотерми можна описати як комбінацію типів II і IV за класифікацією IUPAC. II тип ізотерми (без гістерезису) є типовим для полімолекулярної адсорбції, яка відбувається на макропористих сорбентах [193], але для синтезованих зразків це неможливо застосувати. Ізотерми, які одержані для систем які містять графенову компоненту мають характерну особливість, а саме крива адсорбції при значеннях відносного тиску рівного одиниці не виходить на насичення.

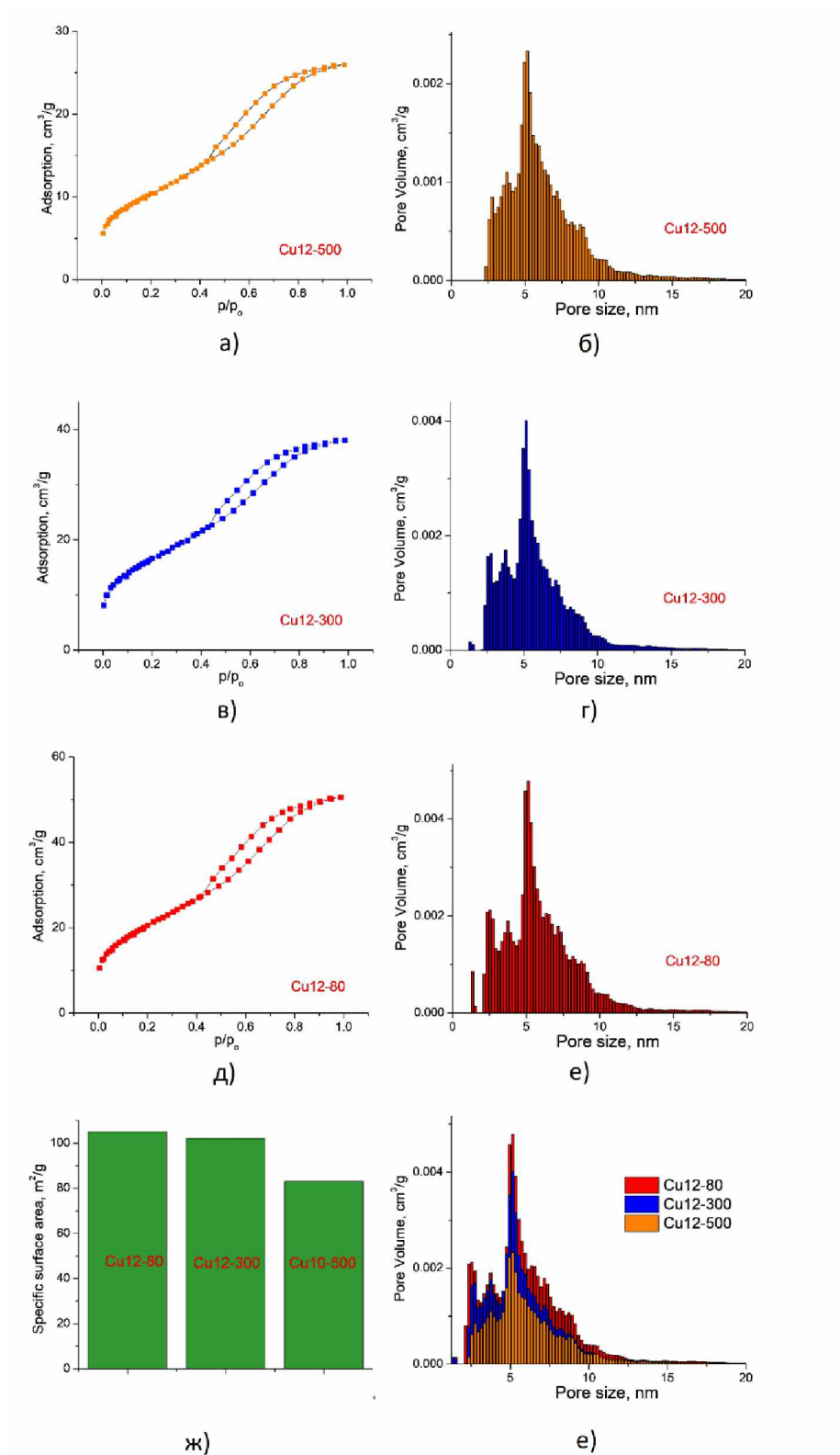


Рис. 4.29. Ізотерми адсорбції і десорбції ( ) та розподіли пор за розмірами побудовані з використанням методу DFT, а також порівняльна діаграма для значень питомої площі поверхні серії зразків Cu -12.

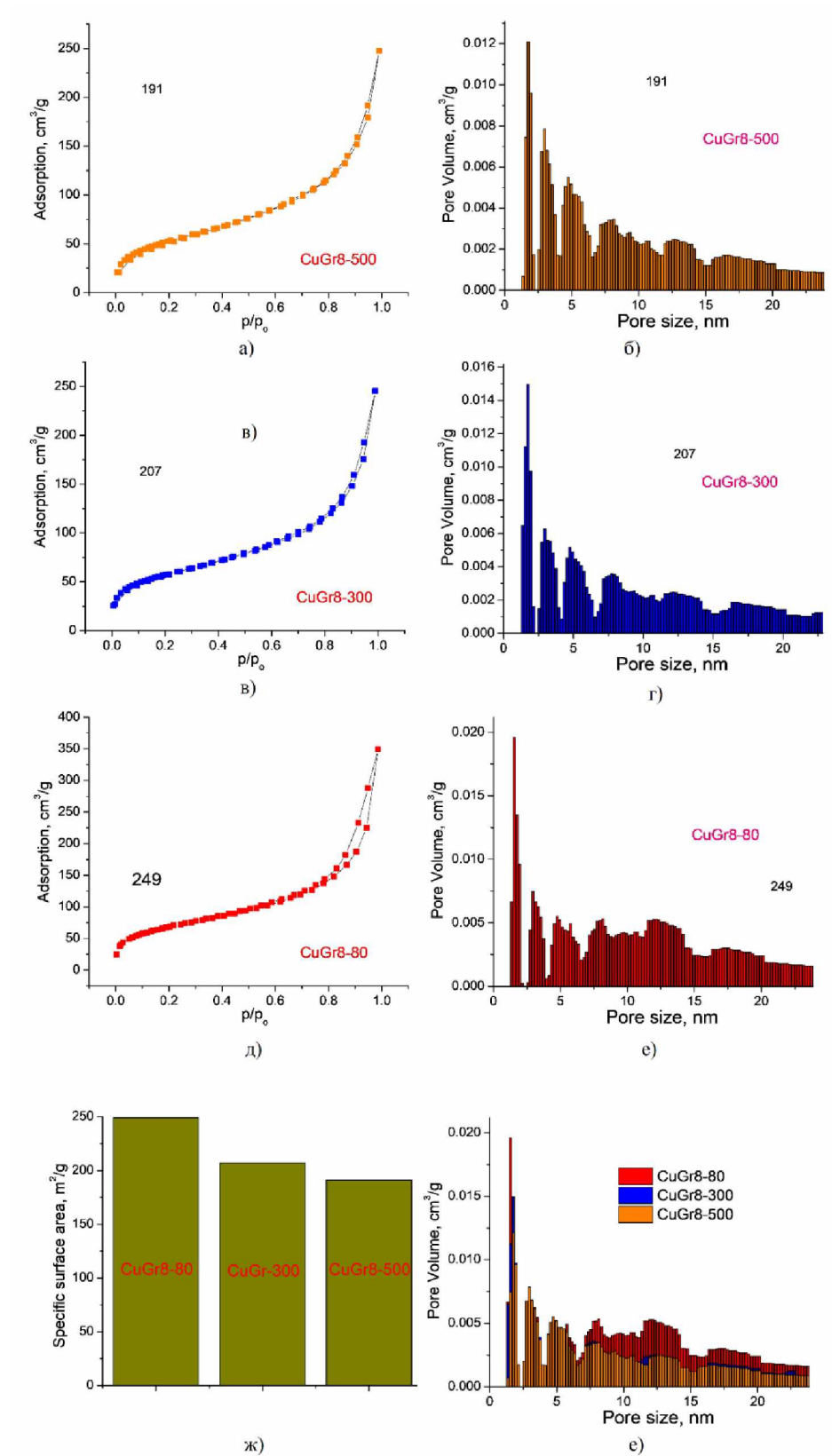


Рис.4.30. Ізотерми адсорбції і десорбції (а) та розподіли пор за розмірами побудовані з використанням методу DFT, а також порівняльна діаграма для значень питомої площі поверхні серії зразків CuGr-8.

Отримана компановка ізотерм є близькою до ізотерм одержаних для композитів наночастинок оксидів / rGO. Площа питомої поверхні для отриманого композиту фериту міді/ відновлений оксид графену та алюмосилкатами згідно з [194] складає 130 м<sup>2</sup>/г і спостерігалася ізотерма характерного вигляду, одержаного в дисертаційній роботі (рис.4.31).

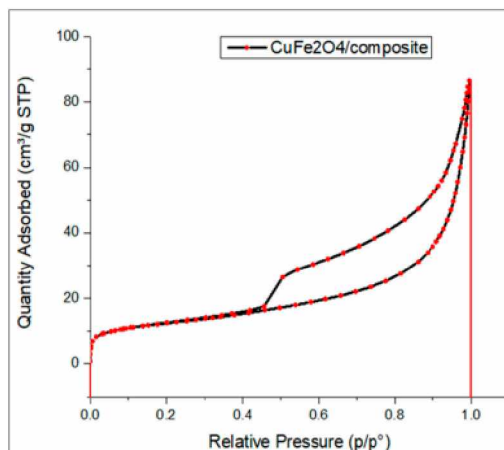


Рис.4.31. Ізотерма для композитного матеріалу фериту міді/ відновлений оксид графену/алюмосилкат [194]

Петлі гістерезису у нашому випадку вужчі, але компановка є повністю відтвореною. Схожі ізотерми одержані в даній роботі також спостерігалися авторами [195] для синтезованого в середовищі етанолу механічним змішуванням мезопористого композиту NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ GO (Рис.4.32).

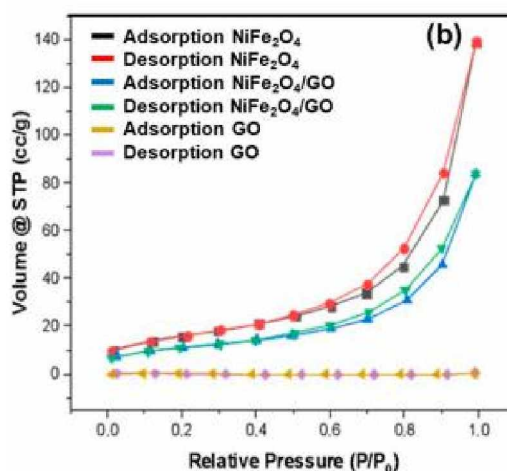


Рис.4.32. Ізотерми адсорбції і десорбції для композиту фериту нікеля /оксид графену [195]



Авторами [196] для одержаного методом «molten salt» спостерігалися ізотерми, які є комбінацією II типу і IV типу за класифікацією IUPAC (рис.4.33)

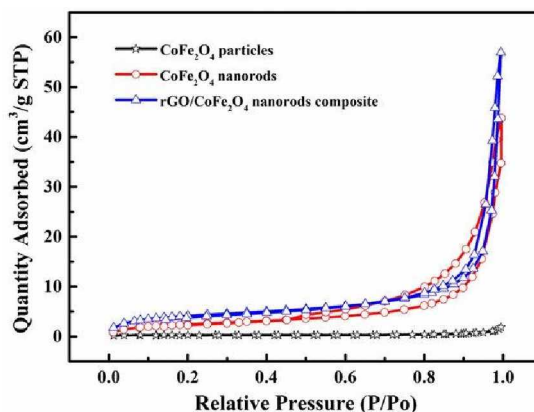


Рис.4.33. Ізотерма адсорбції і десорбції для композиту фериту кобальта /rGO [196.]

Отже одержані дані про морфологічні характеристики композитів шпінель/графеновий матеріал повністю узгоджується з спеціалізованими джерелами. Для серії зразків Cu-Gr-8 найменшу питому площу поверхні має зразок Cu-Gr-8-500 (191 м<sup>2</sup>/г), трохи більшу має зразок Cu-Gr-8-300 (207м<sup>2</sup>/г) і найбільшу Cu-Gr-8-80 (249 м<sup>2</sup>/г). Отже утворення нанокompозитів системи зразків Cu-Gr призводить до систематичного зростання значень питомої площі поверхні матеріалу. Площа під петлею гістерезису буде зменшуватись із підвищенням температури термічної обробки. Розподіл пор за розміром є доволі складним, але чітко можна виділити мікропори та мезопори (рис. 4.34.). Не можна встановити відповідність між фракціями та компонентами композиту. Морфологічні відмінності, які спостерігаються між матеріалами Cu-Gr-8-80 і Cu-Gr-8-300 полягають у зменшенні відносного вмісту мезопор розміри, яких знаходяться в діапазоні від 7 нм до 25 нм. Зразки Cu-Gr8-300 і Cu-Gr8-500 характеризуються близькою морфологією, а отже термодинамічною стабільністю пористої архітектури зразка. Зразок системи Cu-Gr-8 у порівнянні з Cu-8 має ширший діапазон розмірів пор.

Термічна обробка суттєво не впливає на морфологію матеріалів, але чітко простежується її зміна, тобто перерозподілу пор не відбувається, але рівномірно зменшується відносний вміст всіх типів пор (рис. 4.34). В загальному випадку відбувається тенденційна зміна мікропор та мезопор.

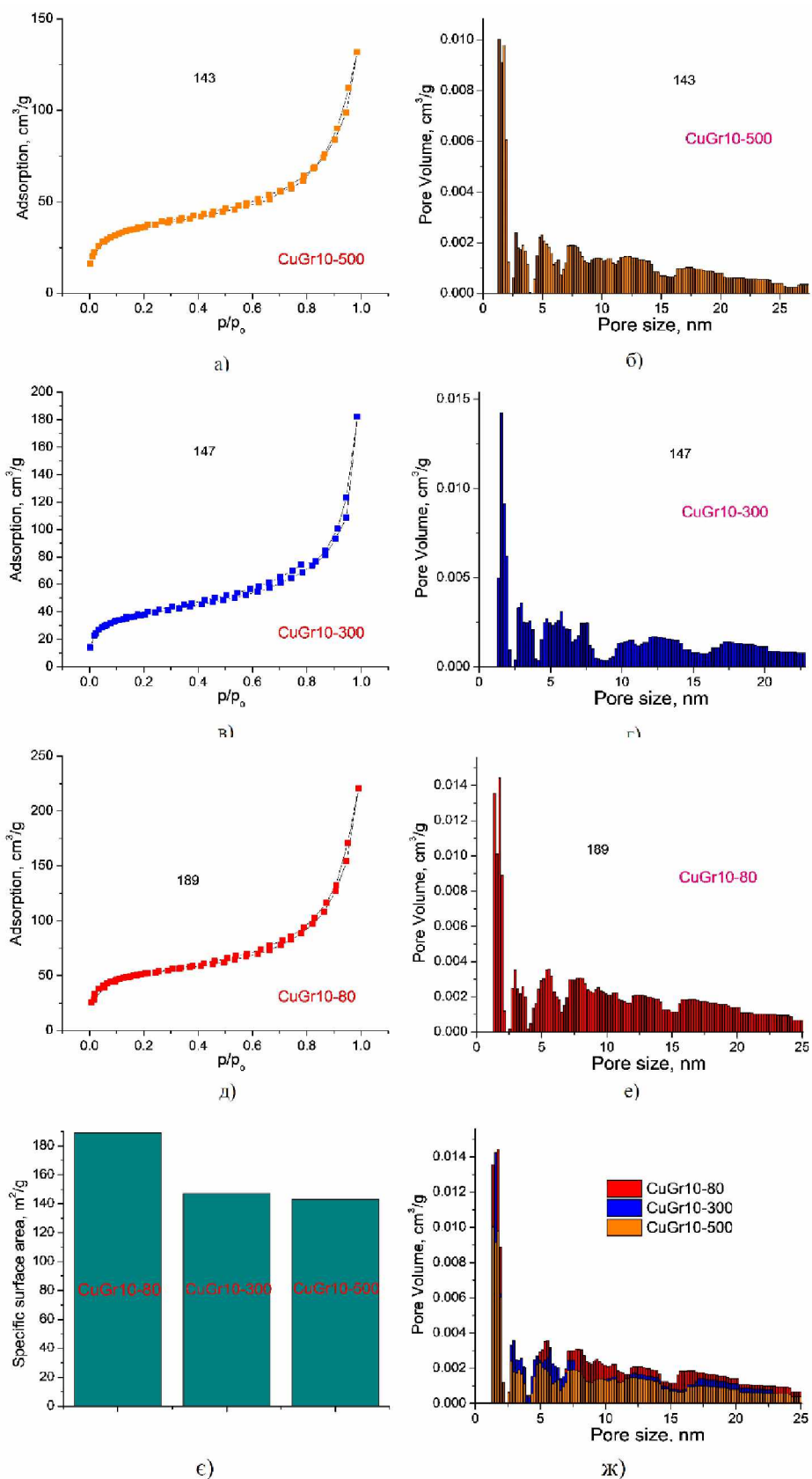


Рис.4.34. Ізотерми адсорбції і десорбції, та розподіли пор за розмірами побудовані з використанням методу DFT, а також порівняльна діаграма для значень питомої площі поверхні серії зразків Cu-Gr-10

Для серії зразків Cu-Gr-10 найменшу питому площу поверхні має зразок Cu-Gr-10-500 (143 м<sup>2</sup>/г), трохи більшу має зразок Cu-Gr-10-300 (147 м<sup>2</sup>/г) і найбільшу Cu-Gr-10-80 (189 м<sup>2</sup>/г). Ізотерми одержані для цієї системи зразків схожі за характеристиками до інших композитів, тобто поєднують II тип та IV тип ізотерм за класифікацією IUPAC (рис.4.35).

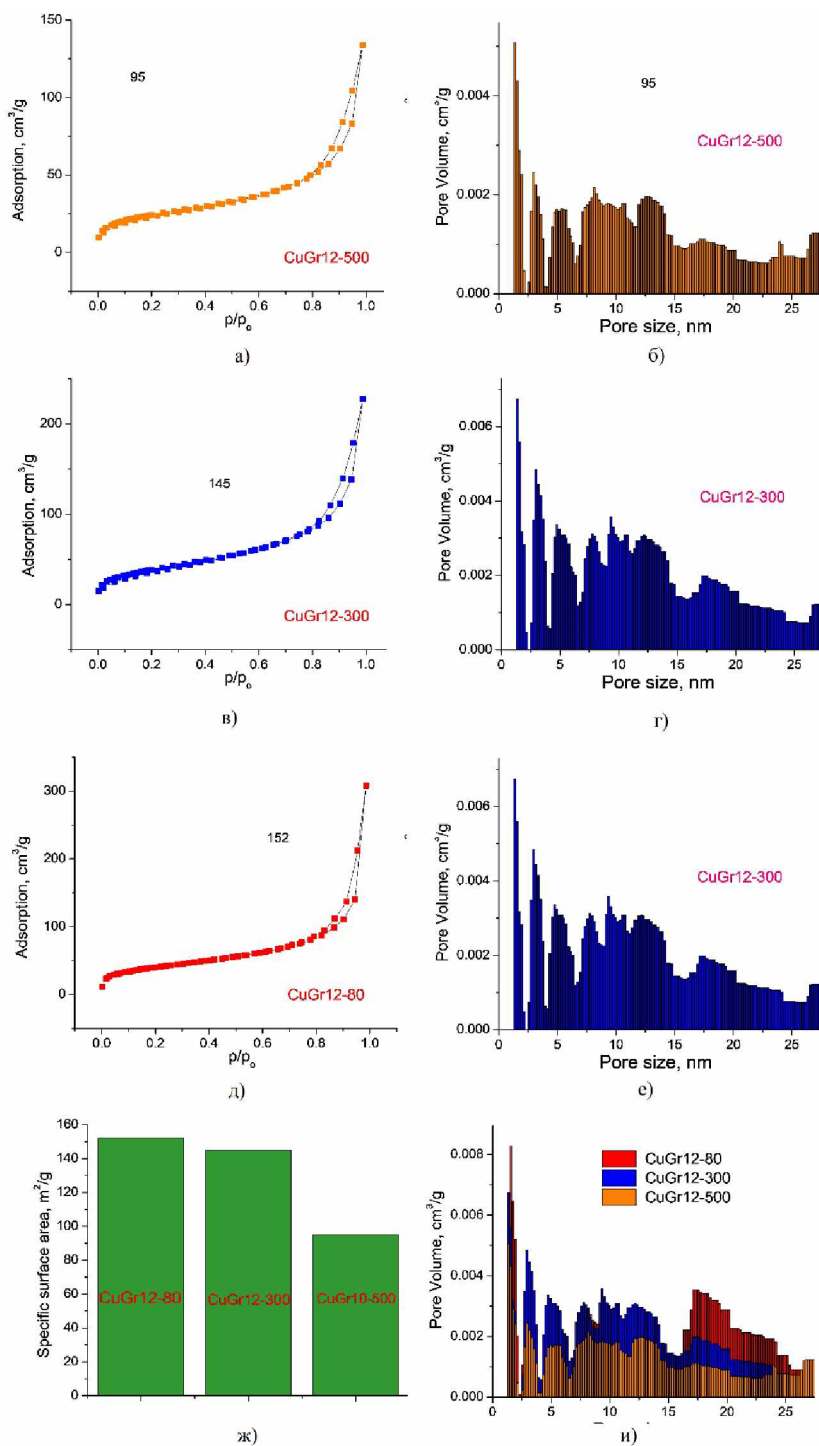


Рис.4.35. Ізотерми адсорбції-десорбції, розподіли пор за розмірами (DFT метод) та порівняння значень питомої площі поверхні для матеріалів серії CuGr12

Площа петлі гістерезису збільшується, а отже збільшується і відносний вміст мезопор. Для серії зразків Cu-Gr-12 найменшу питому площу поверхні має зразок Cu-Gr-12-500 (64 м<sup>2</sup>/г), трохи більшу має зразок Cu-Gr-12-300 (87 м<sup>2</sup>/г) і найбільшу Cu-Gr-12 (110 м<sup>2</sup>/г). При порівнянні даної серії зразків із серіями Cu-Gr-8 і Cu-Gr-10, можна сказати, що вони характеризуються меншим відносним вмістом фракції мікропор по відношенню до мезопор. Збільшення температури термічної обробки спричиняє зменшення вмісту всіх пор (рис.4.35), та не виявляє чітких тенденцій на певні діапазони розмірів .

#### 4.5. Модель впливу наявності частинок GO на протякання нуклеації фази CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при спільному гідротермальному синтезі композитів фериту міді / rGO

На етапі гідролізу відбувається нуклеація фази CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> із розчину солей Cu і Fe та формування гідрокомплексів металів, а також поліконденсація.

Йони солей Cu<sup>2+</sup> та Fe<sup>3+</sup> розчиняються у неконцентрованих кислих розчинах, а гідроліз таких йонів спричиняє формування гідрокомплексів [Cu(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> та [Fe(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> з електронною конфігурацією t<sup>2</sup>g<sup>6</sup>eg<sup>3</sup> та нелінійна електронна густина на e<sub>g</sub>-орбіталях викликає ефект Яна-Теллера. Реорганізація між центральним йоном металу та сігма-зв'язків Me-OH<sub>2</sub> електронної густини, спричиняє ослабленню зв'язку O-H та переходу до стадії протолізу. Згідно з [197] стає можливим протікання реакцій:



де  $h$ - це ступінь гідролізації, який визначається значенням рівня рН:

$$h = \frac{z - n\delta_o - 2N\delta_H - \delta_M}{1 - \delta_H}, \quad \delta_i = \frac{(\chi_w - \chi_i^0)}{1.36\sqrt{\chi_i^0}} \quad (i = O, H, \text{Me} = \text{Cu}, \text{Fu}),$$

де  $z$  – ступінь окиснення катіонів;

$n$  – ступінь окиснення аніонів;

$\chi$  – електронегативність аніона і катіона позначається символом.

Величина електронегативності для Fe складає 1,72, O складає 3,50, H складає 2,10, а для Cu—1,75. Для контролю перебігу процесу гідролізу критичним фактором є рівень рН реакційного середовища (рис.4.36).

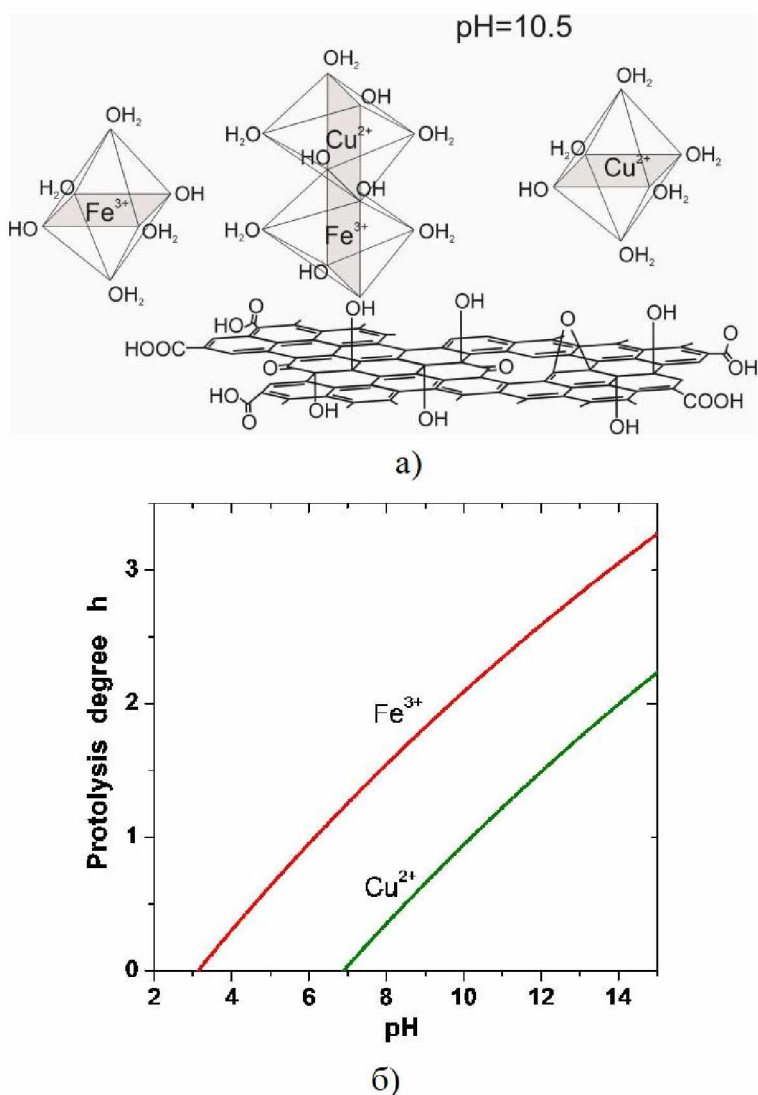
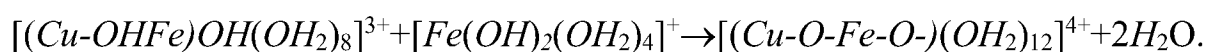


Рис.4.36. Схематичне зображення механізму іммобілізації гідрокомплексів  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  та утворення зародків на поверхні пакетів оксиду графену конденсованої фази (а), залежність ступеня протолізу для комплексів  $[\text{Me}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$  ( $\text{Me}=\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ) від рівня рН

Значення рівня рН на початковій стадії гідротермального синтезу для розчину нітрату заліза та розчину нітрату міді складає приблизно від 2,3 до 2,5, що вказує на присутність в розчині комплексів  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ . При рівні рН більшому за 3 починається протоліз гідрокомплексів, але заряд гідроком-

плексу  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  залишається незмінним до рівня рН приблизно 7, та узгоджується з даними описаними в [198].

Утворення комплексів  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^+$  та гідроліз йонів  $\text{Cu}^{2+}$  відбувається в області значень рН від 10 до 12. За таких умов в розчині переважають гідрокомплекси  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^+$ .  $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^+$  взаємодіє з  $[\text{Cu}^{(\text{II})}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^+$  при рівні рН від 10.0 до 10.5 (в лужних умовах) і значенні ступеня гідролізації рівного одиниці призводить до утворення димерних комплексів  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$  і  $[\text{CuFe}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{3+}$ . Нуклеофільний ефект  $\text{OH}^-$  груп, які оточені йонами  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$  із заміщенням  $\text{H}_2\text{O}$  лігандів та утворенням комплексів  $[(\text{Cu}-\text{OH}-\text{Fe})\text{OH}(\text{OH}_2)_8]^{3+}$  є рушійною силою. Внаслідок взаємодії двох гідроксогруп олігомерів, які контактують може привести до утворення оксомістків:



Така реакція супроводжується нуклеофільним обміном молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на гідроксильних групах при лігандному оточенні йонів металу, що приводить до компенсації заряду і формуванню нейтрально зарядженого гідрокомплексу  $[(\text{Cu}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe})(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_8]^0$ . Послідуюча когезійна взаємодія з оляцією між такого типу частинками приводить до формування розширених полімероподібних преципітатів, які містять оксомостики і гідроксомостики із нуклеацією шпінельної фази. На етапі гідролізу йонів металу в присутності колоїду оксиду графену в реакційному середовищі спричиняє зменшення рівня рН до 2-2,5. Функціональні групи ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}-$  і  $-\text{COOH}$ ), які знаходяться на поверхі зумовлюють утворення поверхневого заряду на частинках  $\text{GO}$  та залежить від рівня рН розчину. Для кислого середовища функціональні групи, які присутні на поверхні оксиду графену проявляють тенденцію до протонування. Для лужного середовища відбувається депротонування поверхневих функціональних груп та поверхня пакетів  $\text{GO}$  має негативний заряд [199]. Дзета потенціал для колоїдного розчину оксиду графену зазвичай має негативний заряд [200], при значенні ізоелектричної точки в околі рівня рН від 2 до 3. При таких умовах гідрокомплекси металів із позитивним зарядом можуть іммобілізуватися на поверхні листів почасти відновленого  $\text{GO}$  (рис.4.36).

#### 4.6. Дослідження ультрадисперсних фериту міді та композитів фериту міді/ відновлений оксид графену, які отримані гідротермальним методом в якості електродних матеріалів

Дослідження ємнісних властивостей нанодисперсного фериту міді та композитів фериту міді/ відновлений оксид графену відбувався за допомогою триелектродної комірки, в якості електроліту було використано шестимольний водний розчин КОН. Використовувався метод ЦВА. Для дослідження електрохімічних властивостей було вибрано зразки Cu-10-200 і три композити, Cu10-200, Cu12-200 і Cu-Gr8-200 рис. 4.37.

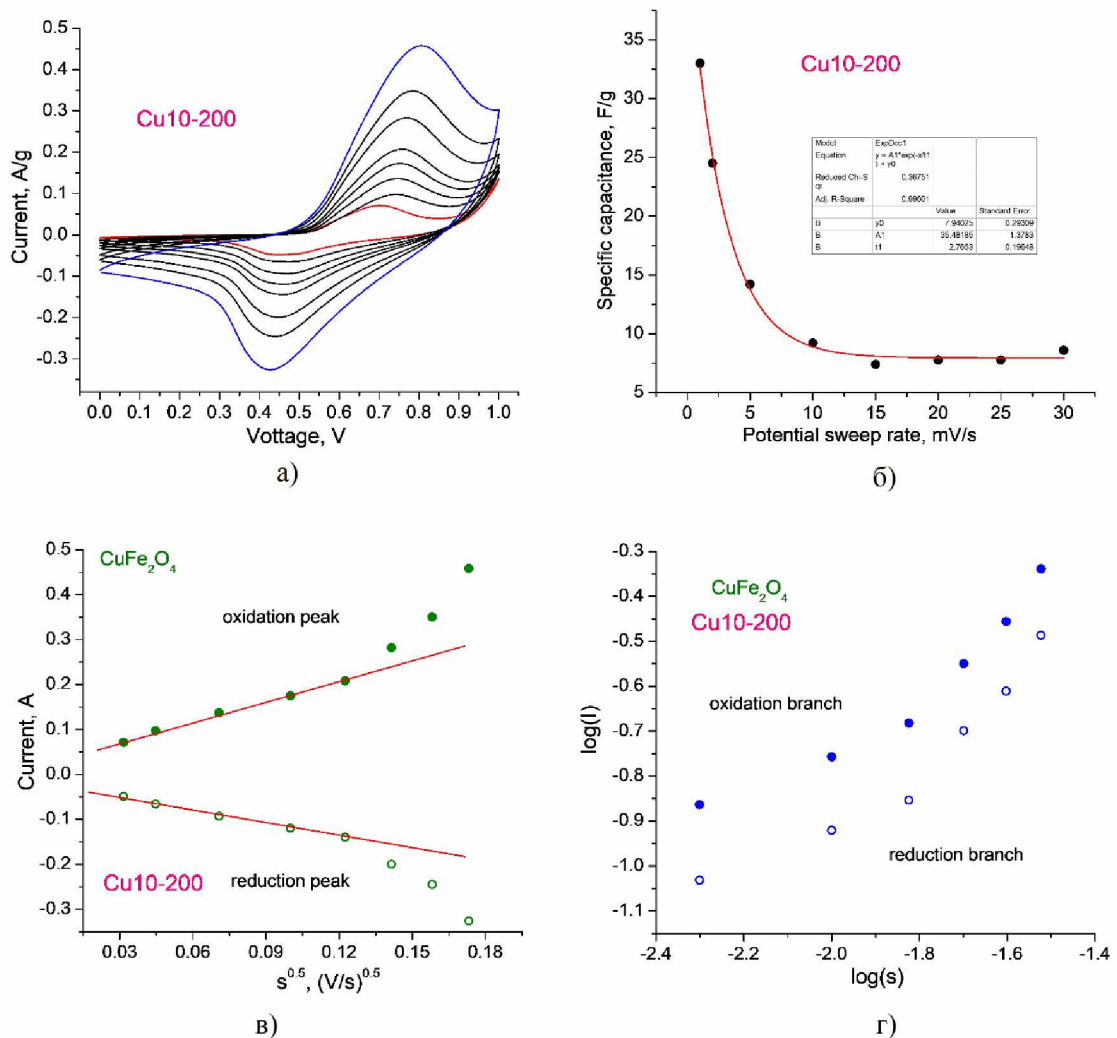


Рис.4.37. Криві ЦВА (а) і залежність питомої ємності від швидкості сканування (б), а також залежності пікового струму для анодної і катодної віток від швидкості сканування в степені 0,5 (в) і залежність логарифму пікового струму від  $\log(s)$  (г) для сформованого електроду на основі зразка Cu10-200

Сформовані електроди включали : 85-87 мас. % досліджуваного матеріалу, 10-12 мас. % ацителенової сажі (струмопровідна добавка), а також 3-5 мас. % водного розчину політетрафторетилену (зв'язуюче). Після вальцювання електродів товщина таких електродів складала 1 мм. Вимірювання потенціалу відбувалося відносно Ag/AgCl електрода. Швидкість сканування потенціалу знаходилась в діапазоні від 1 мВ/с до 40 мВ/с. Криві ЦВА, які отримані для електродів сформованих з  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  мають чітко виражені піки окислення та відновлення на катодній та анодній вітках потенціодинамічної залежності (рис. 4.37, а).

Значення питомої ємності має різкий спад при рості швидкості сканування потенціалу ( $s \rightarrow \infty$ ) приблизно від 33 Ф/г до 8 Ф/г виходячи на насичення при цьому значенні (рис. 4.37, б). При швидкості сканування потенціалу менше 20 мВ/с спостерігається лінійна залежність пікових значень анодного та катодного струмів від  $s^{0,5}$ , що вказує на відхилення для дифузійно-контрольованих процесів від залежності Рендлса-Шевчика (рис. 4.37, в). Найбільші значення струмів на анодній і катодній вітках являються пропорційними величині  $s$ :

$$i = ms^k$$

де  $k$  визначається як кутовий коефіцієнт для залежності  $\log(s) - \log(i)$ .

Інтервал  $k$  менше 0,5 характеризується домінуванням дифузійно-контрольованих фарадеївських процесів, при  $k$  близького до одиниці відбувається домінування накопичення заряду за електростатичним механізмом [201]. При зміні знаку потенціалу на електроді не відбувається значущих деформації залежності  $i = f(s^{0,5})$ , тому існують лише кінетичні обмеження. Розміри кристалітів зразка Cu-8 знаходяться в межах від 10 нм до 11 нм і є суттєво меншими за розміри агломератів, отже участь у перебігу окисно-відновних реакцій приймає учать відносно невелика частина зразка. Така гіпотеза опосередковано підтверджується за допомогою аналізу залежностей  $\log(i)$  від  $\log(s)$  які представлені на рисунку 4.38 (г), та для анодної і катодної віток лінійна залежність не простежується.

Залежності ЦВА, які отримані для зразків Cu-Gr12-200, Cu-Gr8-200 і Cu-Gr10-200, які показують модифікацію електрохімічних властивостей, як функцій



від структурних та морфологічних характеристик електродного матеріалу зображені на рисунку 4.38.

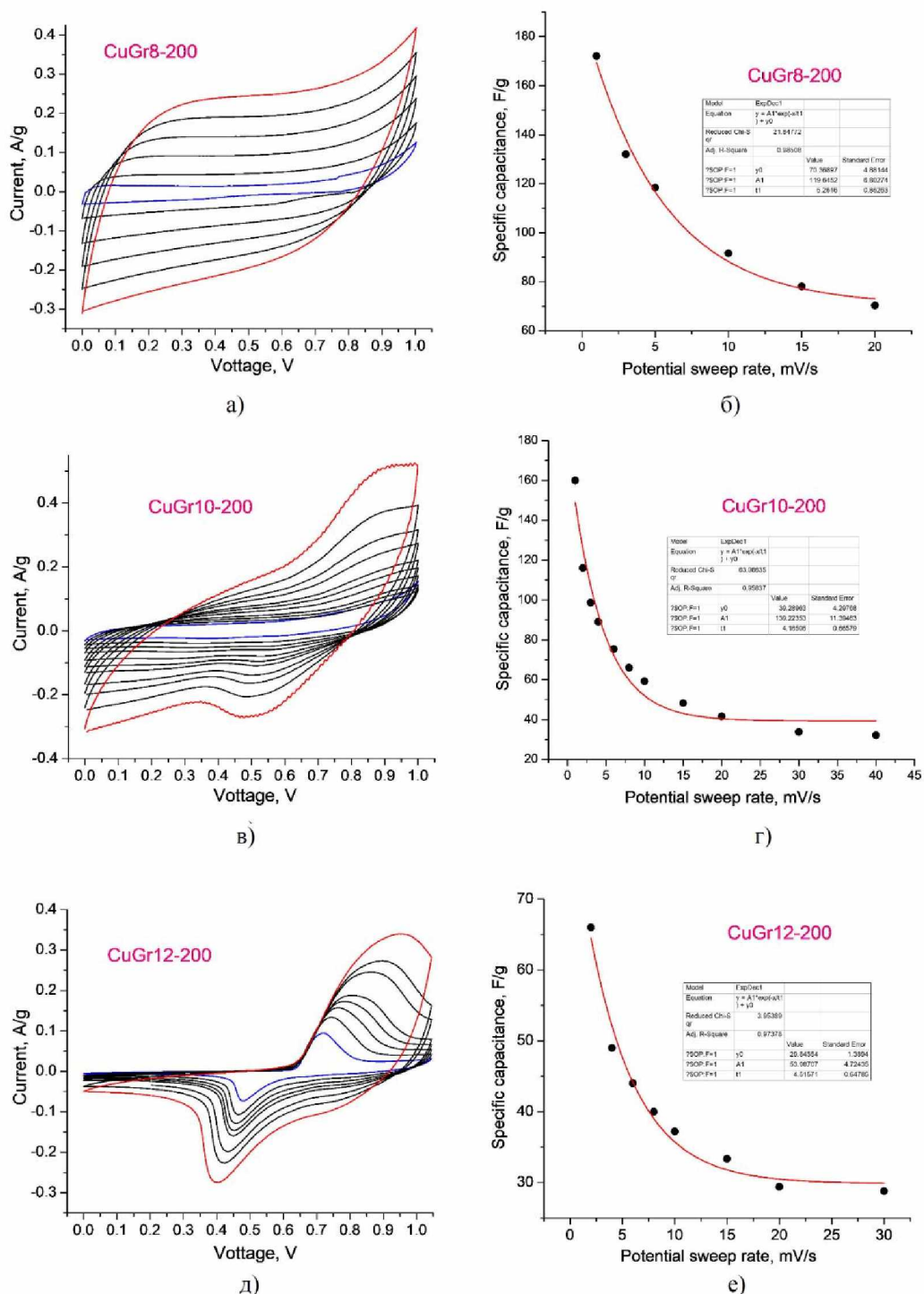


Рис. 4.38. Криві ЦВА) (а) та залежності питомої ємності від  $s$  (б) для електродів сформованих на основі зразків Cu-Gr8-200 і Cu-Gr10-200, а також Cu-Gr12-200

На рисунку 4.38 (а) зображено криві ЦВА для зразка CuGr8-200, які вказують на те, що даний зразок має псевдоємнісний тип накопичення заряду, а для

зразка CuGr10-200 є притаманним накопичення заряду за рахунок збільшення ролі оксидної компоненти в окисно-відновних реакціях (рис.4.38,в).

Також для зразка Cu-Gr-12-200 криві ЦВА мають чіткі редокс піки. Для всіх досліджуваних зразків залежності питомої ємності від швидкості сканування можна достовірно описати спадною експонентою першого порядку, а також можна зафіксувати оптимальну з точки зору швидкість зменшення ємності із збільшенням температури відпалу. Відношення значень ємності для зразків Cu-10-200 і Cu-Gr-12-200 при швидкості сканування, яка рівна 5 мВ/с рине приблизно п'яти, а для апроксимації при  $s \rightarrow \infty$ , таке відношення приблизно рівне чотирьом (рис. 4.39, а-б). Отже наявність графенової компоненти має суттєвий вплив на ємнісні характеристики зразків.

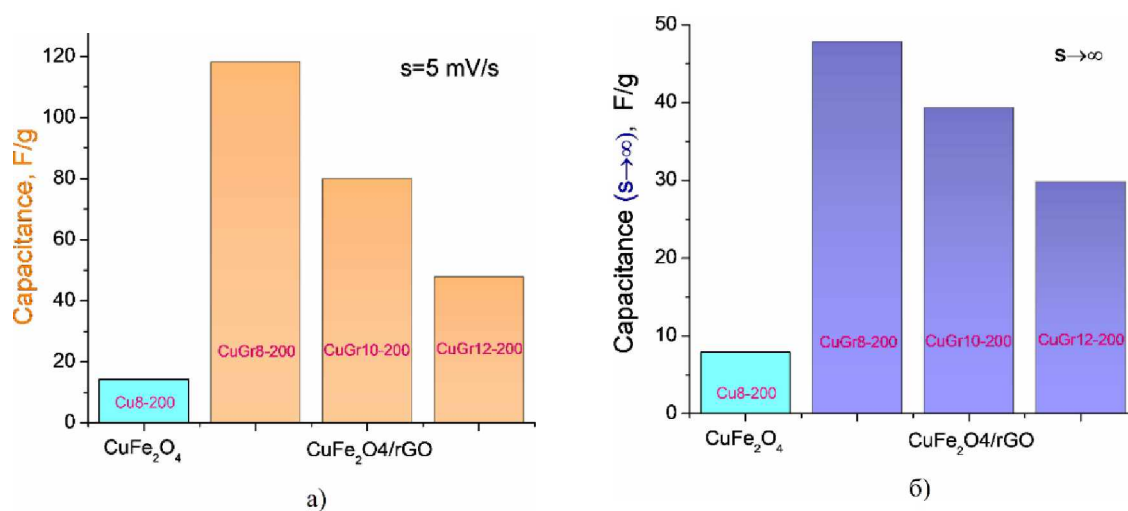


Рис.4.39. Ємності електродних матеріалів при швидкості сканування 5 мВ/с (а) і в наближенні прямування швидкості сканування до безкінечності для зразків фериту міді та композитів на основі ферит міді/ відновлений окид графену

В дисертаційному дослідженні реалізовано підхід до аналізу вкладів в загальну ємність подвійного елетричного шару та фарадеївської ємності, який описано в [202]. При аналізі ходу залежності  $Q$  (загального заряду) (рис.4.40), який накопичується електродом за один цикл, при конкретному значенні  $s$  від швидкості сканування в степені 0,5 та (-0,5) використовувалась формули

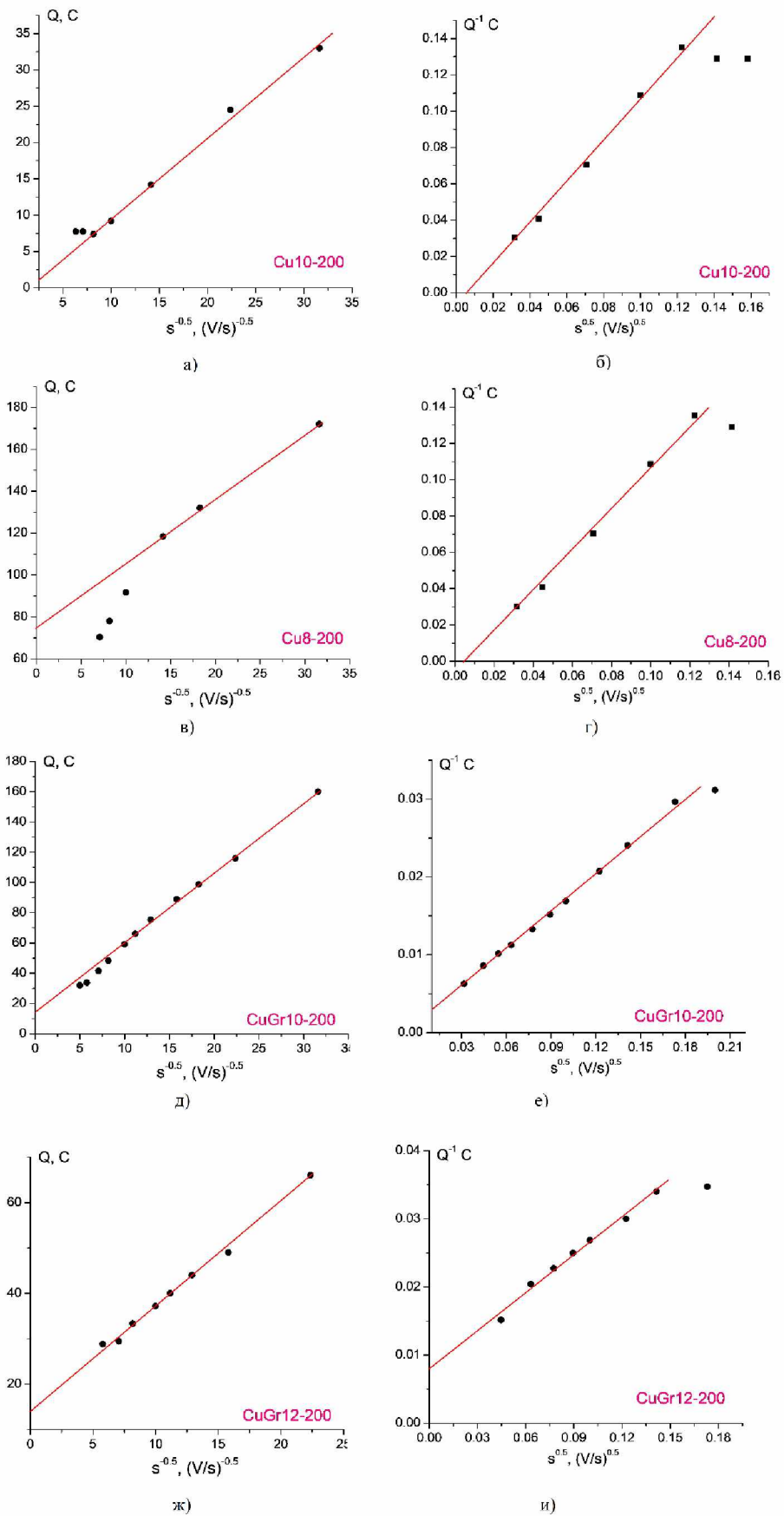


Рис.4.40. Залежності  $Q$  від  $s^{0.5}$  і  $Q^{-1}$  від  $s^{0.5}$  для електродів сформованих на основі зразків CuGr12-200, CuGr8-200 і CuGr10-200

$$Q = Cm\Delta U = \frac{A}{2s}$$

Де А – значення площі кривої ЦВА.

$$Q = Q_{s=\infty} + as^{-\frac{1}{2}}$$

де  $Q_{s=\infty}$  – напичений заряд (електростатичний механізм)

a– стала

$$Q^{-1} = Q_{s=0}^{-1} + bs^{\frac{1}{2}},$$

де  $Q_{s=0}$  – найбільший загальний заряд який напичився

b– стала

Лінійна апроксимація розгортки потенціалу області низьких швидкостей значення яких менші за 10 мВ /с, для залежностей Q від  $s^{-0.5}$  і  $Q^{-1}$  від  $s^{0.5}$  представлені на рисунку 4.40 дала можливість визначити значення для  $Q_{s=\infty}$  і  $Q_{s=0}$ , а також їхні відношення, яке важливе для оцінки частки електростатичної ємності. Збільшення рівня рН реакційного середовища спричиняє зменшення і ємності при конкретних значень s, і характеристичної ємності при швидкості сканування потенціалу, який прямує до нескінченності. Встановлено, що для всіх зразків домінуючою є псевдоємність, а для зразка Cu-8-200, який не містить графенової компоненти ємність яка накопичена за електростатичним механізмом близька до нуля (рис 4.41).

При цьому несподіваним став отриманий результат щодо частки ПЕШ-ємності , який складав 8 % для Cu-Gr-8-200, 7,5% для Cu-Gr-10-200 і 2 % Cu-Gr-12-200 (рис. 4.41).

Отже результати, які отримані у даному дисертаційному дослідженні визначають ефективні шляхи для одержання електродних матеріалів, які будуть застосовуватись для гібридних суперконденсаторів на основі нанокompозитів ферит мідю /rGO.

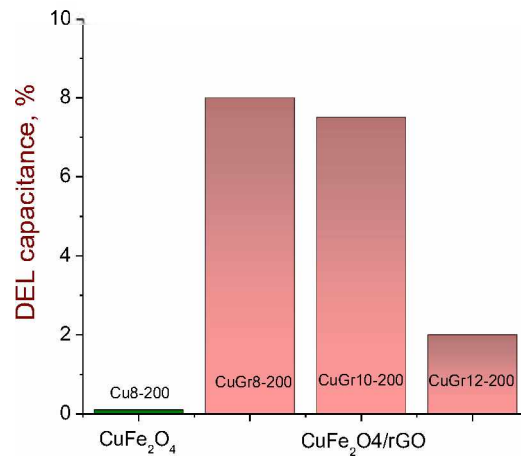


Рис.4.41. Порівняльна діаграма питомої частки вкладу електростатичної ємності для електродів сформованих на основі зразків Cu-8-200, та серії зразків CuGr8 відпалених при температурі 200° С з різним рівнем рН= 8,10 і 12

## ВИСНОВКИ

1. Вперше представлена та відпрацьована методика сумісного синтезу нанокompозитів фериту міді/ rGO за допомогою гідротермального синтезу із застосуванням NaOH як ініціатора нуклеації фази шпінелі і регулятора рН, а також як відновного агента для GO та проаналізовано взаємозв'язок між магнітною мікроструктурою і морфологією композитів фериту міді/ rGO при різних рівнях рН реакційного середовища.

2. Виявлено ефект впливу гідротермальної обробки на структурні характеристики GO, який отримано методом Тоура. Було встановлено, що гідротермальна обробка колоїду GO при рівні рН=5,5 за температури 180°C не призводить до відновлення GO, при цьому значення товщини частинок зменшуються нм з 8,31 нм до 6,36, внаслідок чого зменшується число шарів графену з 10-11 шарів до 7-8 шарів, які утворюють частинку (за даними X-променевої дифракції). При рівнях рН реакційного середовища 8, 10 та 12.0 (в якості регулятора рН використовувався NaOH) за аналогічних умов гідротермальна обробка дає змогу одержати rGO. При рівнях рН=8 одержаний матеріал утворений із двох фракцій з товщиною частинок для першої 1,67 нм та 1,21 нм для другої, число графенових шарів складає 4-5, при рівні рН=10 одержаний матеріал також утворений із двох фракцій з товщиною частинок для першої 0,74 нм з числом графенових шарів 2-3 і 1,11 нм та 4-ма графеновими шарами для другої, при рівні рН=12 одержаний матеріал формується однією фракцією з товщиною частинок рівною 0,70 нм та 3-ма графеновими шарами. Збільшення рівня рН реакційного середовища спричиняє зниження середніх латеральних розмірів частинок rGO з 10,9 нм до 7,6 нм.

3. На основі результатів, які отримані за допомогою експериментів, щодо вивчення впливу рівня рН реакційного середовища (NaOH застосовувався як регулятор рівня рН) на ступінь відновлення GO дали можливість застосувати модель, яка описує роль катіонів Na<sup>+</sup> при ліквідації з поверхні частинок GO гідроксильних та епоксидних груп.

4. Зразки rGO, одержаних гідротермальним методом при рівнях рН= 8,

10, 12 реакційного середовища характеризуються ієрархічною будовою мікропор та мезопор, потوما площа поверхні для rGO-8 становить 121 м<sup>2</sup>/г, для rGO-10 -137 м<sup>2</sup>/г та rGO-12 -226 м<sup>2</sup>/г, при умові зростання відносного вкладу мезопор із збільшенням рівня рН. Встановлено залежність фрактальної розмірності поверхні щілиноподібних мікропор, а саме для випадку рівня рН=8 мінімальний діаметр яких 2,18 нм, при рівні рН=10 збільшується до 2.52 нм, для зразка одержаного при рівні рН=12 зменшується до 2,33 нм.

5. Для колоїдних розчинів rGO встановлено два типи прямозонних оптичних переходів. Для першого типу значення забороненої зони знаходиться в діапазоні від 3,20 еВ до 3,12 еВ, для другого знаходиться – від 4,10 еВ до 3,95 еВ за умови збільшення рівня рН в діапазоні від 5,5 до 12,5. Тому обов'язковою умовою для відновлення GO в лужному середовищі із застосуванням NaOH, як регулятора рН є використання гідротермальної обробки.

6. Збільшення рівня рН середовища із застосуванням гідротермального синтезу фериту міді спричиняє ріст середніх розмірів шпінельної фази, а для композитів фериту міді/ rGO цей ріст є відносно нижчим. Отримані матеріал мають кубічну модифікацію фази шпінелі та не залежить від умов синтезу, а саме від рівня рН реакційного середовища та від присутності або відсутності графенової складової. Значення сталої ґратки яке зменшується із збільшенням температури відпалу, а ступінь інверсності збільшується та наближається до одиниці після відпалу при температурі 500°C. Для частинок оксидної фази простежується поява суперпарамагнітної релаксації, що дає змогу незалежним шляхом оцінити розміри частинок.

7. Ізотерми адсорбції азоту, які отримані за низьких температур, для матеріалів без графенової складової відносяться до IV типу за класифікацію IUPAC і відповідають мезопористій структурі, а присутність складової GO призводить до виникнення ізотерм які є комбінацією II та IV типів. Значення питомої площі поверхні фериту міді без графенової складової перебуває в межах від 105 м<sup>2</sup>/г до 140 м<sup>2</sup>/г з тенденційним зменшенням після термічної обробки при

температурах в діапазоні від 300 °С до 600°С. Копозитні матеріали характеризуються наявністю фракції мікропор та зменшенням значення відносної площі поверхні від 250 м<sup>2</sup>/г до 145 м<sup>2</sup>/г при умові збільшення рівня рН реакційного середовища від 8 до 12. Термічна обробка композитів фериту міді/ rGO в діапазоні температур від 80 °С до 500°С не веде до перерозподілу пор за розмірами, але спричиняє рівномірне зменшення відносного вмісту всіх типів пор.

8. Запропоновано модель нуклеації фази фериту міді з розчину, в якому міститься гідрокомплекс міді та гідрокомплекс заліза при умові зміни рівня рН реакційного середовища (регулятор розчин гідроксиду натрію), яка ґрунтується на теорії часткового заряду (теорії Генрі), а також було простежено ефект від присутності в реакційному середовищі частинок оксиду графену з негативним зарядом, які є центрами для утворення зародків кубічної фази фериту міді.

9. На основі композитного матеріалу CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ rGO створені електроди для суперконденсаторів гібридного типу. Виявлено зменшення значень питомої ємності матеріалу із збільшенням рівня рН середовища, що спричинене зміною морфології отриманих зразків. Зразок отриманий при рівні рН=8 за температури відпалу 200°С має максимальне значення питомої ємності серед всіх досліджуваних зразків та складає 120 Ф/г при  $s=5$  мВ/с. Вклад відносної частки електростатичної ємності в загальну для електродів сформованих на основі матеріалів CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ rGO не перевищує восьми відсотків, що говорить про переважання фарадеївських процесів.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ding, J., Hu, W., Paek, E., & Mitlin, D. (2018). Review of hybrid ion capacitors: from aqueous to lithium to sodium. *Chemical reviews*, 118(14), 6457-6498.  
DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00116
2. Sun, J., Luo, B., & Li, H. (2022). A review on the conventional capacitors, supercapacitors, and emerging hybrid ion capacitors: past, present, and future. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 3(6), 2100191.  
DOI: 10.1002/aesr.202100191
3. Naskar, P., Kundu, D., Maiti, A., Chakraborty, P., Biswas, B., & Banerjee, A. (2021). Frontiers in hybrid ion capacitors: a review on advanced materials and emerging devices. *ChemElectroChem*, 8(8), 1393-1429.  
DOI: 10.1002/celec.202100029
4. 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.
5. Odkhuu, D., Tsevelmaa, T., Sangaa, D., Tsogbadrakh, N., Rhim, S. H., & Hong, S. C. (2018). First-principles study of magnetization reorientation and large perpendicular magnetic anisotropy in Cu Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgO heterostructures. *Physical Review B*, 98(9), 094408.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.98.094408
6. Mohammed, K. A., Al-Rawas, A. D., Gismelseed, A. M., Sellai, A., Widatallah, H. M., Yousif, A., ... & Shongwe, M. (2012). Infrared and structural studies of Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites. *Physica B: Condensed Matter*, 407(4), 795-804.  
DOI: 10.1016/j.physb.2011.12.097
7. Yadav, R. S., Havlica, J., Masilko, J., Kalina, L., Wasserbauer, J., Hajdúchová, M., ... & Kožáková, Z. (2016). Cation migration-induced crystal phase transformation in copper ferrite nanoparticles and their magnetic property. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29, 759-769.  
DOI: 10.1007/s10948-015-3339-4
8. Zhuravlev, V. A., Minin, R. V., Itin, V. I., & Lilenko, I. Y. (2017).

Structural parameters and magnetic properties of copper ferrite nanopowders obtained by the sol-gel combustion. *Journal of Alloys and Compounds*, 692, 705-712.

DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.069

9. Agouriane, E., Rabi, B., Essoumhi, A., Razouk, A., Sahlaoui, M., Costa, B. F. O., & Sajieddine, M. (2016). Structural and magnetic properties of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation. *J. Mater. Environ. Sci*, 7(11), 4116-4120.

10. Faungnawakij, K., Shimoda, N., Fukunaga, T., Kikuchi, R., & Eguchi, K. (2009). Crystal structure and surface species of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  spinel catalysts in steam reforming of dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(3-4), 341-350.

11. Nedkov, I., Vandenberghe, R. E., Marinova, T., Thailhades, P., Merodiiska, T., & Avramova, I. (2006). Magnetic structure and collective Jahn–Teller distortions in nanostructured particles of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . *Applied Surface Science*, 253(5), 2589-2596.

DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.05.049

12. Odkhuu, D., Tsevelmaa, T., Sangaa, D., Tsogbadrakh, N., Rhim, S. H., & Hong, S. C. (2018). First-principles study of magnetization reorientation and large perpendicular magnetic anisotropy in  $\text{Cu Fe}_2\text{O}_4/\text{MgO}$  heterostructures. *Physical Review B*, 98(9), 094408.

DOI: 10.1103/PhysRevB.98.094408

13. Evans, B. J., & Hafner, S. S. (1968). Mössbauer resonance of  $\text{Fe}^{57}$  in oxidic spinels containing Cu and Fe. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29(9), 1573-1588.

DOI: 10.1016/0022-3697(68)90100-5

14. Gan, G., Xu, F., Li, X., Fan, S., Bai, C., Zhao, Q., ... & Zhang, W. (2023). Cubic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Spinel with Octahedral Fe Active Sites for Electrochemical Dechlorination of 1, 2-Dichloroethane. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(5), 6631-6638.

DOI: 10.1021/acsami.2c17561

15. Поплавко, Ю. М. (2014). Магнетики в електроніці: навч. посіб. К.:

HTVY «KIII.

16. Zuo, X., Yang, A., Vittoria, C., & Harris, V. G. (2006). Computational study of copper ferrite ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ). *Journal of Applied Physics*, 99(8).

DOI: 10.1063/1.2170048

17. Köferstein, R., Walther, T., Hesse, D., & Ebbinghaus, S. G. (2014). Crystallite-growth, phase transition, magnetic properties, and sintering behaviour of nano-  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  powders prepared by a combustion-like process. *Journal of Solid State Chemistry*, 213, 57-64.

DOI: 10.1016/j.jssc.2014.02.010

18. Zapukhlyak, R., Hodlevsky, M., Boychuk, V., Mazurenko, J., Kotsyubynsky, V., Turovska, L., ... & Fedorchenko, S. (2023). Structure and magnetic properties of hydrothermally synthesized  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 587, 171208.

DOI:10.1016/j.jmmm.2023.171208

19. Selvan, R. K., Augustin, C. O., Berchmans, L. J., & Saraswathi, R. J. M. R. B. (2003). Combustion synthesis of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . *Materials Research Bulletin*, 38(1), 41-54.

20. Akhter, S., Paul, D. P., Hakim, M. A., Saha, D. K., Das, H. N., Parveen, A., & Anjuman, B. (2018). Transport properties of polycrystalline mixed copper-zinc ferrites. *Materials Research*, 21, e20170655.

DOI:10.1590/1980-5373-MR-2017-0655

21. Patankar, K. K., Mathe, V. L., Mahajan, R. P., Patil, S. A., Reddy, R. M., & SivaKumar, K. V. (2001). Dielectric behaviour and magnetoelectric effect in  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3$  composites. *Materials Chemistry and physics*, 72(1), 23-29.

22. Šepelák, V., Bergmann, I., Kipp, S., & Becker, K. D. (2005). Nanocrystalline ferrites prepared by mechanical activation and mechanosynthesis. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631(6-7), 993-1003.

DOI: 10.1002/zaac.200500020

23. Paz-Diaz, B., Vázquez-Olmos, A. R., Almaguer-Flores, A., García-Pérez, V. I., Sato-Berru, R. Y., Almanza-Arjona, Y. C., & Garibay-Febles, V. (2023). ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals: synthesis, characterization, and bactericidal application. *Journal of Cluster Science*, *34*(1), 111-119.

24. Rajini, R., & Ferdinand, A. C. (2022). Structural, morphological and magnetic properties of (c-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and t- CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ferrite nanoparticle synthesized by reactive ball milling. *Chemical Data Collections*, *38*, 100825.

DOI:10.1016/j.cdc.2021.100825

25. Amulya, M. S., Nagaswarupa, H. P., Kumar, M. A., Ravikumar, C. R., Kusuma, K. B., & Prashantha, S. C. (2021). Evaluation of bifunctional applications of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by a sonochemical method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *148*, 109756.

DOI: 10.1016/j.jpics.2020.109756

26. Mondal, B., Kundu, M., Mandal, S. P., Saha, R., Roy, U. K., Roychowdhury, A., & Das, D. (2019). Sonochemically synthesized spin-canted CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for heterogeneous green catalytic click chemistry. *ACS omega*, *4*(9), 13845-13852.

DOI: 10.1021/acsomega.9b01477

27. Sartale, S. D., Lokhande, C. D., & Muller, M. (2003). Electrochemical synthesis of nanocrystalline CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films from non-aqueous (ethylene glycol) medium. *Materials chemistry and Physics*, *80*(1), 120-128.

DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00462-5

28. Tao, S., Gao, F., Liu, X., & Sørensen, O. T. (2000). Preparation and gas-sensing properties of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at reduced temperature. *Materials Science and Engineering: B*, *77*(2), 172-176.

29. Buffle, J., & Leppard, G. G. (1995). Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behavior of colloidal material. *Environmental science & technology*, *29*(9), 2169-2175.

DOI:10.1021/es00009a004

30. Peymanfar, R., Azadi, F., & Yassi, Y. (2018, May). Preparation and

characterization of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by the sol-gel method and investigation of its microwave absorption properties at Ku-band frequency using silicone rubber. In *Proceedings* (Vol. 2, No. 17, p. 1155). MDPI.

DOI: 10.3390/ecms2018-05218

31. Ismael, M., & Wark, M. (2024). A simple sol–gel method for the synthesis of Pt co-catalyzed spinel-type  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  for hydrogen production; the role of crystallinity and band gap energy. *Fuel*, 359, 130429.

DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130429

32. Soufi, A., Hajjaoui, H., Elmoubarki, R., Abdennouri, M., Qourzal, S., & Barka, N. (2022). Heterogeneous Fenton-like degradation of tartrazine using  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by sol-gel combustion. *Applied Surface Science Advances*, 9, 100251.

DOI: 10.1016/j.apsadv.2022.100251

33. Plocek, J., Hutlová, A., Nižňanský, D., Buršík, J., Rehspringer, J. L., & Mička, Z. (2005). Preparation of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposite by the sol-gel method. *Materials Science-Poland*, 23(3), 697.

34. Malleesh, S., Minji, G., & Kim, K. H. (2021). Cubic to tetragonal phase transition in  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *J. Magn.*, 26(1), 7.

DOI: 10.4283/JMAG.2021.26.1.007

35. Sutka, A., & Mezinskis, G. (2012). Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*, 6, 128-141.

DOI: 10.1007/s11706-012-0167-3

36. Satheeshkumar, M. K., Kumar, E. R., Srinivas, C., Prasad, G., Meena, S. S., Pradeep, I., ... & Sastry, D. L. (2019). Structural and magnetic properties of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ferrite nanoparticles synthesized by cow urine assisted combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 484, 120-125.

DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.03.128

37. Baruah, P. K., Mukherjee, N., Bhagat, B., & Mukherjee, K. (2024). Wet Chemical Synthesis of Cubic Spinel Ferrites: A Review Addressing Phase Formation Behavior and Nanostructuring. *Crystal Growth & Design*, 24(3), 1504-1528.

DOI: 10.1021/acs.cgd.3c01039

38. Phuruangrat, A., Kuntalue, B., Thongtem, S., & Thongtem, T. (2016). Synthesis of cubic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by microwave-hydrothermal method and their magnetic properties. *Materials Letters*, 167, 65-68.

DOI: 10.1016/j.matlet.2016.01.005

39. Liu, Y., Niu, Z., Lu, Y., Zhang, L., & Yan, K. (2018). Facile synthesis of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals efficient for water oxidation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 654-659.

DOI: 10.1016/j.matlet.2016.01.005

40. Zhang, E., Wang, L., Zhang, B., Xie, Y., & Wang, G. (2019). Shape-controlled hydrothermal synthesis of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals for enhancing photocatalytic and photoelectrochemical performance. *Materials Chemistry and Physics*, 235, 121633.

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.05.021

41. Ramaprasad, T., Kumar, R. J., Naresh, U., Prakash, M., Kothandan, D., & Naidu, K. C. B. (2018). Effect of pH value on structural and magnetic properties of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by low temperature hydrothermal technique. *Materials Research Express*, 5(9), 095025.

DOI 10.1088/2053-1591/aad860

42. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, W., Ruoff, R.S.(2009) The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev*, 39 (1), 228-240

43. Dubois, M., Giraudet, J., Guérin, K., Hamwi, A., Pirotte, P., & Masin, F. (2006). EPR and solid state NMR studies of poly (dicarbon monofluoride)(C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>: effects of physisorbed oxygen.

44. Scholz, W., & Boehm, H. P. (1969). Untersuchungen am graphitoxid. VI. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 369(3-6), 327-340.

45. Nakajima, T., Mabuchi, A., & Hagiwara, R. (1988). A new structure model of graphite oxide. *Carbon*, 26(3), 357-361.

DOI: 10.1002/zaac.19693690322

46. Nakajima, T., Mabuchi, A., & Hagiwara, R. (1988). A new structure model of graphite oxide. *Carbon*, 26(3), 357-361.

DOI: 10.1016/0008-6223(88)90227-8

47. Lee, D. W., De Los Santos V, L., Seo, J. W., Felix, L. L., Bustamante D, A., Cole, J. M., & Barnes, C. H. W. (2010). The structure of graphite oxide: investigation of its surface chemical groups. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(17), 5723-5728.

48. He, H., Klinowski, J., Forster, M., & Lerf, A. (1998). A new structural model for graphite oxide. *Chemical physics letters*, 287(1-2), 53-56.

49. Wang, X., Kalali, E. N., & Wang, D. Y. (2016). Two-dimensional inorganic nanomaterials: a solution to flame retardant polymers. *Nano Adv*, 1, 155.

50. He, H., Riedl, T., Lerf, A., & Klinowski, J. (1996). Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide. *The Journal of physical chemistry*, 100(51), 19954-19958.

51. 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.

52. 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.

53. Titelman, G. I., Gelman, V., Bron, S., Khalfin, R. L., Cohen, Y. B. P. H., & Bianco-Peled, H. (2005). Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon*, 43(3), 641-649.

DOI: 10.1016/j.carbon.2004.10.035

54. 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.

DOI:10.1351/PAC-CON-10-10-25

55. Kashyap, S., Mishra, S., & Behera, S. K. (2014). Aqueous colloidal stability of graphene oxide and chemically converted graphene. *Journal of Nanoparticles*, 2014.

DOI: 10.1155/2014/640281

56. Konios, D., Stylianakis, M. M., Stratakis, E., & Kymakis, E. (2014). Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of colloid and interface science*, 430, 108-112.

DOI:10.1016/j.jcis.2014.05.033

57. Lee, Y. J., Huang, L., Wang, H., Sushko, M. L., Schwenger, B., Aksay, I. A., & Liu, J. (2015). Structural rearrangement and dispersion of functionalized graphene sheets in aqueous solutions. *Colloids and Interface Science Communications*, 8, 1-5.

58. Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., & Tascon, J. M. (2008). Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 24(19), 10560-10564.

59. Zhu, Y., Stoller, M. D., Cai, W., Velamakanni, A., Piner, R. D., Chen, D., & Ruoff, R. S. (2010). Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets. *ACS nano*, 4(2), 1227-1233.

DOI: 10.1021/nl803798y

60. Park, S., An, J., Jung, I., Piner, R. D., An, S. J., Li, X., ... & Ruoff, R. S. (2009). Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano letters*, 9(4), 1593-1597.

61. 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.

DOI: 10.1016/j.carbon.2007.02.034

62. Johra, F. T., Lee, J. W., & Jung, W. G. (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2883-2887.

DOI: 10.1016/j.jiec.2013.11.022

63. Soomro, S. A., Gul, I. H., Naseer, H., Marwat, S., & Mujahid, M. (2019). Improved performance of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO nanohybrid as an anode material for lithium-ion batteries prepared via facile one-step method. *Current Nanoscience*, 15(4), 420-



429.

DOI: 10.2174/1573413714666181115122016

64. 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.

DOI: 10.1002/smll.200901934

65. Young, R. J., Kinloch, I. A., Gong, L., & Novoselov, K. S. (2012). The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology*, 72(12), 1459-1476.

DOI: 10.1016/j.compscitech.2012.05.005

66. Li, J., Zeng, X., Ren, T., & Van der Heide, E. (2014). The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems. *Lubricants*, 2(3), 137-161.

DOI: 10.3390/lubricants2030137

67. Brodie, B. C. (1859). XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (149), 249-259.

68. Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487.

69. Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339.

DOI:10.1021/ja01539a017

70. Chen, T., Zeng, B., Liu, J. L., Dong, J. H., Liu, X. Q., Wu, Z., ... & Li, Z. M. (2009, September). High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 188, No. 1, p. 012051). IOP Publishing.

DOI:10.1088/1742-6596/188/1/012051

71. Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229.

DOI: 10.1016/j.carbon.2013.07.055

72. 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.

73. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35), 3906-3924.

DOI: 10.1002/adma.201001068

74. Yang, D., Velamakanni, A., Bozoklu, G., Park, S., Stoller, M., Piner, R. D., ... & Ruoff, R. S. (2009). Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, 47(1), 145-152.

DOI:10.1016/j.carbon.2008.09.045

75. Guerrero-Contreras, J., & Caballero-Briones, F. (2015). Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics*, 153, 209-220.

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.01.005

76. Lin, Z., Yao, Y., Li, Z., Liu, Y., Li, Z., & Wong, C. P. (2010). Solvent-assisted thermal reduction of graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(35), 14819-14825.

DOI: 10.1021/jp1049843

77. Mathkar, A., Tozier, D., Cox, P., Ong, P., Galande, C., Balakrishnan, K., ... & Ajayan, P. M. (2012). Controlled, stepwise reduction and band gap manipulation of graphene oxide. *The journal of physical chemistry letters*, 3(8), 986-991.

DOI: 10.1021/jz300096t

78. 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.

DOI:10.1016/j.carbon.2007.02.034

79. Acik, M., Lee, G., Mattevi, C., Pirkle, A., Wallace, R. M., Chhowalla, M., ... & Chabal, Y. (2011). The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*

*C,115(40)*, 19761-19781.

DOI: 10.1021/jp2052618

80. Chua, C. K., & Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, *43(1)*, 291-312.

81. Chen, W., Yan, L., & Bangal, P. R. (2010). Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon*, *48(4)*, 1146-1152.

DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.037

82. McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., ... & Aksay, I. A. (2007). Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of materials*, *19(18)*, 4396-4404.

83. Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., ... & Aksay, I. A. (2006). Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The journal of physical chemistry B*, *110(17)*, 8535-8539.

84. Mohan, V. B., Brown, R., Jayaraman, K., & Bhattacharyya, D. (2015). Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity. *Materials Science and Engineering: B*, *193*, 49-60.

DOI:0.1016/j.mseb.2014.11.002

85. Jeong, H. K., Lee, Y. P., Jin, M. H., Kim, E. S., Bae, J. J., & Lee, Y. H. (2009). Thermal stability of graphite oxide. *Chemical physics letters*, *470(4-6)*, 255-258.

DOI:10.1016/j.cplett.2009.01.050

86. Wang, X., Zhi, L., & Müllen, K. (2008). Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano letters*, *8(1)*, 323-327.

87. Pan, D., Zhang, J., Li, Z., & Wu, M. (2010). Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Advanced materials*, *22(6)*, 734-738.

DOI: 10.1002/adma.200902825

88. 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.

89. Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Velamakanni, A., Piner, R. D., & Ruoff, R. S. (2010). Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*, 48(7), 2118-2122.

DOI: 10.1016/j.carbon.2010.02.001

90. Cote, L. J., Cruz-Silva, R., & Huang, J. (2009). Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *Journal of the American Chemical Society*, 131(31), 11027-11032.

91. Kotov, N. A., Dékány, I., & Fendler, J. H. (1996). Ultrathin graphite oxide–polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: Transition between conductive and non-conductive states. *Advanced Materials*, 8(8), 637-641.

DOI:10.1002/adma.19960080806

92. Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., ... & Lee, Y. H. (2009). Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987-1992.

DOI: 10.1002/adfm.200900167

93. Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2010). Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426-6432.

94. Pham, V. H., Cuong, T. V., Nguyen-Phan, T. D., Pham, H. D., Kim, E. J., Hur, S. H., ... & Chung, J. S. (2010). One-step synthesis of superior dispersion of chemically converted graphene in organic solvents. *Chemical Communications*, 46(24), 4375-4377.

DOI: 10.1039/c0cc00363h

95. Zhu, C., Guo, S., Fang, Y., & Dong, S. (2010). Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. *ACS nano*, 4(4), 2429-2437.

96. Zhou, X., Zhang, J., Wu, H., Yang, H., Zhang, J., & Guo, S. (2011). Reducing graphene oxide via hydroxylamine: a simple and efficient route to graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(24), 11957-11961.  
DOI: 10.1021/jp202575j
97. Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., & Yao, J. (2008). Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, *112*(22), 8192-8195.  
DOI: 10.1021/jp710931h
98. Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J., & Guo, S. (2010). Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chemical communications*, *46*(7), 1112-1114.  
DOI: 10.1039/b917705a
99. Fan, X., Peng, W., Li, Y., Li, X., Wang, S., Zhang, G., & Zhang, F. (2008). Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation. *Advanced Materials*, *20*(23), 4490-4493.  
DOI: 10.1002/adma.200801306
100. Huang, Q., Chen, C., Zhao, X., Bu, X., Liao, X., Fan, H., ... & Huang, Z. (2021). Malachite green degradation by persulfate activation with  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ @ biochar composite: Efficiency, stability and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(4), 105800.  
DOI: 10.1016/j.jece.2021.105800
101. Shen, X., Wu, D., Fu, X. Z., & Luo, J. L. (2022). Highly selective conversion of methane to ethanol over  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ -carbon nanotube catalysts at low temperature. *Chinese Chemical Letters*, *33*(1), 390-393.  
DOI:10.1016/j.ccllet.2021.07.019
102. Zhang, G., Qu, J., Liu, H., Cooper, A. T., & Wu, R. (2007).  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /activated carbon composite: a novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration. *Chemosphere*, *68*(6), 1058-1066.  
DOI:10.1016/j.chemosphere.2007.01.081
103. Chen, P., Xing, X., Xie, H., Sheng, Q., & Qu, H. (2016). High catalytic

activity of magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide composite for the degradation of organic dyes under visible light irradiation. *Chemical Physics Letters*, 660, 176-181.

DOI: 10.1016/j.cplett.2016.08.020

104. Wu, L. K., Wu, H., Zhang, H. B., Cao, H. Z., Hou, G. Y., Tang, Y. P., & Zheng, G. Q. (2018). Graphene oxide/ CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foam as an efficient absorbent for arsenic removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1808-1819.

DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.096

105. Achary, L. S. K., Kumar, A., Barik, B., Nayak, P. S., Tripathy, N., Kar, J. P., & Dash, P. (2018). Reduced graphene oxide-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: A highly sensitive room temperature NH<sub>3</sub> gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 272, 100-109.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.093>

106. Ding, G., Chen, C., Tai, H., Tang, Z., Wang, Z., Cheng, G., & Wan, X. (2021). Structural characterization and microwave absorbing performance of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO composites. *Journal of Solid State Chemistry*, 297, 122051.

DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122051

107. Mary, B., Vijaya, J. J., Nair, R. R., Mustafa, A., Selvamani, P. S., Saravanakumar, B., ... & Kennedy, L. J. (2022). Reduced Graphene Oxide-Tailored CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as an Electrode Material for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Nanomaterials*, 2022.

DOI: 10.1155/2022/9861440

108. Chandel, M., Moitra, D., Makkar, P., Sinha, H., Hora, H. S., & Ghosh, N. N. (2018). Synthesis of multifunctional CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide nanocomposite: an efficient magnetically separable catalyst as well as high performance supercapacitor and first-principles calculations of its electronic structures. *RSC advances*, 8(49), 27725-27739.

DOI: 10.1039/C8RA05393F

109. Makkar, P., Gogoi, D., Roy, D., & Ghosh, N. N. (2021). Dual-purpose CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-rGO-based nanocomposite for asymmetric flexible supercapacitors and catalytic reduction of nitroaromatic derivatives. *ACS omega*, 6(43), 28718-28728.

DOI:10.1021/acsomega.1c03377

110. Saravanakumar, B., Ramachandran, S. P., Ravi, G., Ganesh, V., Guduru, R. K., & Yuvakkumar, R. (2019). Electrochemical performances of monodispersed spherical CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for pseudocapacitive applications. *Vacuum*, *168*, 108798.

DOI:10.1016/j.vacuum.2019.108798

111. Ladd M. F. C., Palmer R. A., Palmer R. A. Structure determination by X-ray crystallography. New York. 1977. 71p

112. 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

113. Mulvaney, S. P., & Keating, C. D. (2000). Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, *72*(12), 145-158.

DOI: 10.1021/a10000155

114. Hill, T. L. (1955). Corresponding States in Multilayer Step Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry*, *59*(10), 1065-1067.

DOI:10.1021/j150532a017

115. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2012). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density* (Vol. 16). Springer Science & Business Media.

116. 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.

DOI:10.1021/la5026679

117. R.L. Mössbauer. // Zs. Phys., 1958. V. 151. P. 124

118. Chen, Y. L., & Yang, D. P. (2007). *Mössbauer effect in lattice dynamics: experimental techniques and applications*. John Wiley & Sons.

119. Bishop, J. L., Bell, J., & Moersch, J. E. (Eds.). (2019). *Remote Compositional Analysis: Techniques for Understanding Spectroscopy, Mineralogy, and Geochemistry of Planetary Surfaces* (Vol. 24). Cambridge University Press.

120. Simon, P., & Gogotsi, Y. (2020). Perspectives for electrochemical

capacitors and related devices. *Nature materials*, 19(11), 1151-1163.

121. 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:10.1088/2043-6262/ac204f

122. Faiz, M. A., Azurahaman, C. C., Raba'ah, S. A., & Ruzniza, M. Z. (2020). Low cost and green approach in the reduction of graphene oxide (GO) using palm oil leaves extract for potential in industrial applications. *Results in Physics*, 16, 102954.

DOI: 10.1016/j.rinp.2020.102954

123. Bychko, I., Abakumov, A., Didenko, O., Chen, M., Tang, J., & Strizhak, P. (2022). Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 164, 110614.

DOI: 10.1016/j.jpcs.2022.110614

124. Chernova, E. A., Petukhov, D. I., Chumakov, A. P., Kirianova, A. V., Sadilov, I. S., Kapitanova, O. O., Eliseev, A. A. (2021). The role of oxidation level in mass-transport properties and dehumidification performance of graphene oxide membranes. *Carbon*, 183, 404-414.

DOI: 10.1016/j.carbon.2021.07.011

125. Boychuk, V., Kotsyubynsky, V., Kachmar, A., Budzulyak, S., Budzulyak, I., Rachiy, B., & Yablon, L. (2019). Effect of Synthesis Conditions on Pseudocapacitance Properties of Nitrogen-Doped Porous Carbon Materials. *Journal of Nano Research*, 59, 112-125.

DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.59.112

126. Perumbilavil, S., Sankar, P., Priya Rose, T., & Philip, R. (2015). White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Applied Physics Letters*, 107(5).

DOI:10.1063/1.4928124

127. Lee, A. Y., Yang, K., Anh, N. D., Park, C., Lee, S. M., Lee, T. G., &



Jeong, M. S. (2021). Raman study of D\* band in graphene oxide and its correlation with reduction. *Applied surface science*, 536, 147990.

DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147990

128. Liu, Z., Cao, D., Chen, G., Bi, Z., & Chen, Q. (2023). Experimental verification for the graphitization of inertinite. *Minerals*, 13(7), 888.

DOI: 10.3390/min13070888

129. Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H., & Silva, S. R. P. (1996). Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, 80(1), 440-447.

130. Kaniyoor, A., & Ramaprabhu, S. (2012). A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *Aip Advances*, 2(3).

DOI: 10.1063/1.4756995

131. 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.

DOI: 10.1039/b613962k

132. Ikram, M., Raza, A., Imran, M., Ul-Hamid, A., Shahbaz, A., & Ali, S. (2020). Hydrothermal synthesis of silver decorated reduced graphene oxide (rGO) nanoflakes with effective photocatalytic activity for wastewater treatment. *Nanoscale research letters*, 15, 1-11.

133. Hong, J., Park, M. K., Lee, E. J., Lee, D., Hwang, D. S., & Ryu, S. (2013). Origin of new broad Raman D and G peaks in annealed graphene. *Scientific reports*, 3(1), 1-5.

134. Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... & Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18), 187401

DOI:10.1103/PhysRevLett.97.187401

135. Yoon, D., Moon, H., Cheong, H., Choi, J. S., Choi, J. A., & Park, B. H. (2009). Variations in the Raman Spectrum as a Function of the Number of Graphene Layers. *J. Korean Phys. Soc*, 55(3), 1299-1303.

136. Taniguchi, T., Nurdiwijayanto, L., Sakai, N., Tsukagoshi, K., Sasaki, T., Tsugawa, T., ... & Ida, S. (2023). Revisiting the two-dimensional structure and reduction process of graphene oxide with in-plane X-ray diffraction. *Carbon*, 202, 26-35.

DOI:10.1016/j.carbon.2022.11.009

137. Gupta, V., Sharma, N., Singh, U., Arif, M., & Singh, A. (2017). Higher oxidation level in graphene oxide. *Optik*, 143, 115-124.

DOI:10.1016/j.ijleo.2017.05.100

138. Acik, M., & Chabal, Y. J. (2012). A review on reducing graphene oxide for band gap engineering. *Journal of Materials Science Research*, 2(1).

139. Méndez-Romero, U. A., Pérez-García, S. A., Fan, Q., Wang, E., & Licea-Jiménez, L. (2020). Lateral size reduction of graphene oxide preserving its electronic properties and chemical functionality. *RSC advances*, 10(49), 29432-29440.

140. Mohan, V. B., Jayaraman, K., & Bhattacharyya, D. (2020). Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area analysis of different graphene materials: a comparison to their structural regularity and electrical properties. *Solid State Communications*, 320, 114004.

DOI: [10.1039/D0RA04726K](https://doi.org/10.1039/D0RA04726K)

141. Guerrero-Fajardo, C. A., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2020). Graphene oxide: study of pore size distribution and surface chemistry using immersion calorimetry. *Nanomaterials*, 10(8), 1492.

DOI: 10.3390/nano10081492

142. 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.

DOI: 10.1515/pac-2014-1117

143. Qiu, X. Y., Hua, Q. S., Dai, Z. Q., Zheng, Z. M., Wang, F. J., & Zhang, H. X. (2020). High sulfur loading application with the assistance of an extremely light-weight multifunctional layer on the separator for lithium-sulfur batteries. *Ionics*, 26,

1139-1147

DOI:10.1007/s11581-019-03271-3

144. Singh, N. S., Mayanglambam, F., Nemade, H. B., & Giri, P. K. (2021). Facile synthetic route to exfoliate high quality and super-large lateral size graphene-based sheets and their applications in SERS and CO<sub>2</sub> gas sensing. *RSC advances*, 11(16), 9488-9504.

145. Vijayalakshmi, S., Elanthamilan, E., Merlin, J. P., & Lydia, I. S. (2021). Tuning the efficiency of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ rGO composite by encapsulating Ag nanoparticles for the photocatalytic degradation of methyl violet dye and energy storage systems. *New Journal of Chemistry*, 45(37), 17642-17653.

DOI: 10.1039/D1NJ03410C

146. Liu, Y., Wang, Q., Fang, Q., Liu, W., & Meng, F. (2022). Facile synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites with adjusting porous morphology for efficient microwave absorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 546, 168903.

147. Das, P., Ibrahim, S., Chakraborty, K., Ghosh, S., & Pal, T. (2024). Stepwise reduction of graphene oxide and studies on defect-controlled physical properties. *Scientific Reports*, 14(1), 294.

DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168903

148. Kang, H., Zhang, C., Xu, Y., Zhang, W., Jiao, J., Li, Z., ... & Liu, X. (2020). Diaminopyrene modified reduced graphene oxide as a novel electrode material for excellent performance supercapacitors. *RSC advances*, 10(3), 1507-1513.

DOI: [10.1039/C9RA10429A](https://doi.org/10.1039/C9RA10429A)

149. Pomonis, P. J., & Tsaousi, E. T. (2009). Frenkel–Halsey–Hill equation, dimensionality of adsorption, and pore anisotropy. *Langmuir*, 25(17), 9986-9994.

DOI: 10.1021/la901121c

150. Sharma, N., Tomar, S., Shkir, M., Choubey, R. K., & Singh, A. (2021). Study of optical and electrical properties of graphene oxide. *Materials Today: Proceedings*, 36, 730-735.

151. Колбасов, Г. Я., Данилов, М. О., Слободянюк, И. А., & Русецкій, И. А.

(2014). Синтез відновленого оксиду графену із багаточарових вуглецевих нанотрубок і його електрокаталітичні властивості. *Український хімічний журнал*, 80,(7), 3-22

152. Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B., & Wallace, G. G. (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology*, 3(2), 101-105.

153. Shang, J., Ma, L., Li, J., Ai, W., Yu, T., & Gurzadyan, G. G. (2012). The origin of fluorescence from graphene oxide. *Scientific reports*, 2, 792.

DOI: 10.1038/srep00792

154. Gupta, V., Sharma, N., Singh, U., Arif, M., & Singh, A. (2017). Higher oxidation level in graphene oxide. *Optik*, 143, 115-124.

DOI: 10.1016/j.ijleo.2017.05.100

155. Luo, Z., Lu, Y., Somers, L. A., & Johnson, A. C. (2009). High yield preparation of macroscopic graphene oxide membranes. *Journal of the American Chemical Society*, 131(3), 898-899.

156. Acik, M., & Chabal, Y. J. (2013). A review on thermal exfoliation of graphene oxide. *Journal of Materials Science Research*, 2(1), 101

DOI: 10.5539/jmsr.v2n1p101

157. Lundie, M., Šljivančanin, Ž., & Tomić, S. (2014, June). Analysis of energy gap opening in graphene oxide. In *Journal of Physics: Conference Series*, 526, p. 012003

DOI: 10.1088/1742-6596/526/1/012003

158. Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B., & Wallace, G. G. (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology*, 3(2), 101-105.

159. Farjam, M., & Rafii-Tabar, H. (2009). Energy gap opening in submonolayer lithium on graphene: Local density functional and tight-binding calculations. *Physical Review B*, 79(4), 045417.

160. Tatarchuk, T., Al-Najar, B., Bououdina, M., & Ahmed, M. A. (2019). Catalytic and photocatalytic properties of oxide spinels. *Handbook of ecomaterials*, 3,

1701-1750.

DOI: 10.1007/978-3-319-48281-1\_158-1

161. Tatarchuk, T., Bououdina, M., Judith Vijaya, J., & John Kennedy, L. (2017). Spinel ferrite nanoparticles: synthesis, crystal structure, properties, and perspective applications. In *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications: Selected Proceedings of the 4th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2016), August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine* (pp. 305-325). Springer International Publishing.

DOI 10.1007/978-3-319-56422-7

162. Tatarchuk, T., Myslin, M., Mironyuk, I., Kosobucki, P., Ścigalski, P., & Kotsyubynsky, V. (2021). Removal of Congo Red dye, polar and non-polar compounds from aqueous solution using magnesium aluminate nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 35, 518-522.

DOI: 10.1016/j.matpr.2019.10.012

163. Rajput, J. K., Arora, P., Kaur, G., & Kaur, M. (2015). CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic heterogeneous nanocatalyst: Low power sonochemical-coprecipitation preparation and applications in synthesis of 4H-chromene-3-carbonitrile scaffolds. *Ultrasonics sonochemistry*, 26, 229-240.

DOI:10.1016/j.ultsonch.2015.01.008

164. Kanagesan, S., Hashim, M., AB Aziz, S., Ismail, I., Tamilselvan, S., Alith-een, N. B., ... & Purna Chandra Rao, B. (2016). Evaluation of antioxidant and cytotoxicity activities of copper ferrite (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) and zinc ferrite (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles synthesized by sol-gel self-combustion method. *Applied Sciences*, 6(9), 184.

DOI:10.3390/app6090184

165. Gao, J., Wu, S., Han, Y., Tan, F., Shi, Y., Liu, M., & Li, X. (2018). 3D mesoporous CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a catalyst for photo-Fenton removal of sulfonamide antibiotics at near neutral pH. *Journal of colloid and interface science*, 524, 409-416.

DOI:10.1016/j.jcis.2018.03.112

166. Yang, H., Yan, J., Lu, Z., Cheng, X., & Tang, Y. (2009). Photocatalytic activity evaluation of tetragonal CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the H<sub>2</sub> evolution under

visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2), 715-719.

DOI:10.1016/j.jallcom.2008.09.104

167. Ding, Y., Yang, Y., & Shao, H. (2012). Synthesis and characterization of nanostructured CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode material for lithium ion battery. *Solid State Ionics*, 217, 27-33.

DOI:10.1016/j.ssi.2012.04.021

168. Wu, X., Wu, W., Li, Y., Li, F., & Liao, S. (2015). Synthesis and electrochemical performance of rod-like CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an anode material for Na-ion battery. *Materials Letters*, 138, 192-195.

DOI:10.1016/j.matlet.2014.10.019

169. Soomro, S. A., Gul, I. H., Naseer, H., Marwat, S., & Mujahid, M. (2019). Improved performance of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO nanohybrid as an anode material for lithium-ion batteries prepared via facile one-step method. *Current Nanoscience*, 15(4), 420-429.

DOI: 10.2174/1573413714666181115122016

170. Zhang, W., Quan, B., Lee, C., Park, S. K., Li, X., Choi, E., ... & Piao, Y. (2015). One-step facile solvothermal synthesis of copper ferrite–graphene composite as a high-performance supercapacitor material. *ACS applied materials & interfaces*, 7(4), 2404-2414

DOI:10.1021/am507014w

171. Masunga, N., Mmelesi, O. K., Kefeni, K. K., & Mamba, B. B. (2019). Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103179.

DOI:10.1016/j.jece.2019.103179

172. Kotsyubynsky, V., Zapukhlyak, R., Boychuk, V., Hodlevska, M., Rachiy, B., Yaremiy, I., ... & Hodlevsky, M. (2022). Hydrothermally synthesized CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/porous carbon nanocomposites. *Applied Nanoscience*, 1131–1138.

DOI:10.1007/s13204-021-01773-z

173. Kotsyubynsky, V. O., Zapukhlyak, R. I., Boychuk, V. M., Hodlevska, M. A., Yaremiy, I. P., Kachmar, A. I., Bandura, K. V. ... & M.A.Hodlevskiyi (2021). Nanostructured CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /reduced graphene oxide composites: structural and magnetic studies. *Functional Materials*, 28(1), 42-48

DOI: 10.15330/pcss.22.2.372-379

174. El-Masry, M. M., & Ramadan, R. (2022). The effect of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Cu/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on the optical properties and piezoelectric response of the PVDF polymer. *Applied Physics A*, 128(2), 110.

175. Ponhan, W., & Maensiri, S. (2009). Fabrication and magnetic properties of electrospun copper ferrite (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanofibers. *Solid State Sciences*, 11(2), 479-484.

DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2008.06.019

176. Vosoughifar, M. (2016). Preparation and application of copper ferrite nanoparticles for degradation of methyl orange. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 10449-10453.

DOI:10.1007/s10854-016-5133-x

177. Goya, G. F., & Rechenberg, H. R. (1998). Superparamagnetic transition and local disorder in CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Nanostructured materials*, 10(6), 1001-1011.

DOI:10.1016/ S0965-9773(98)00133-0

177. Calvo-de la Rosa, J., & Segarra Rubí, M. (2020). Influence of the synthesis route in obtaining the cubic or tetragonal copper ferrite phases. *Inorganic Chemistry*, 59(13), 8775-8788.

178. Satheeshkumar, M. K., Kumar, E. R., Srinivas, C., Prasad, G., Meena, S. S., Pradeep, I., ... & Sastry, D. L. (2019). Structural and magnetic properties of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles synthesized by cow urine assisted combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 484, 120-125.

DOI:10.1016/j.jmmm.2019.03.128

179. Rodríguez-Carvajal, J. (2001). FullProf. *CEA/Saclay, France, 1045*, 132-146.

180. Massoudi, J., Smari, M., Nouri, K., Dhahri, E., Khirouni, K., Bertaina, S.,

& Bessais, L. (2020). Magnetic and spectroscopic properties of Ni–Zn–Al ferrite spinel: from the nanoscale to microscale. *RSC advances*, 10(57), 34556-34580.

DOI:10.1039/D0RA05522K

181. Nedkov I., Vandenberghe R. E., Marinova T., Thailhades P., [et al.]. Magnetic structure and collective Jahn–Teller distortions in nanostructured particles of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 253, No. 5. P. 2589–2596.

DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.05.049

182. Kotsyubynsky, V. O., Moklyak, V. V., & Hrubciak, A. B. (2014). Synthesis and Mossbauer studies of mesoporous  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Materials Science-Poland*, 32, 481-486..

Fotukian, S. M., Barati, A., Soleymani, M., & Alizadeh, A. M. (2020). Solvothermal synthesis of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with high heating efficiency for magnetic hyperthermia application. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152548.

DOI:10.1016/j.jallcom.2019.152548

183. Kurian, J., & Mathew, M. J. (2017). A facile approach to the elucidation of magnetic parameters of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by hydrothermal route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 428, 204-212.

DOI:10.1016/j.jmmm.2016.12.027

De Biasi, R. S., & Cardoso, L. H. G. (2012). A simple model for the magnetocrystalline anisotropy in mixed ferrite nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 407(18), 3893-3896.

DOI:10.1016/j.physb.2012.06.017

184. Da Dalt, S., Takimi, A. S., Volkmer, T. M., Sousa, V. C., & Bergmann, C. P. (2011). Magnetic and Mössbauer behavior of the nanostructured MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel obtained at low temperature. *Powder technology*, 210(2), 103-108.

DOI:10.1016/j.powtec.2011.03.00

185. Boychuk, V. M., Kotsyubunsky, 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.*

<https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578503>

186. Boychuk, V. M., Zapukhlyak, R. I., Abaszade, R. G., Kotsyubynsky, V. O., Hodlevsky, M. A., Rachiy, B. I.,...& Fedorchenko, S. V. (2022). Solution combustion synthesized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide composite nanomaterials: morphology and electrical conductivity. *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(4), 815-824

DOI: 10.15330/pcss.23.4.815-824

187. 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.

DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115375

188. Kotsyubynsky, V. O., Boychuk, V. M., Zapukhlyak, R. I., Hodlevskyi, M. A., Budzulyak, I. M., Kachmar, A. I., ... Turovska, L. V. (2021). Electrophysical and Morphological Properties of a Hydrothermally Synthesized CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Reduced Graphene Oxide Composite. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22(2), 372-379.

189. Iqbal, M. J., Yaqub, N., Sepiol, B., & Ismail, B. (2011). A study of the influence of crystallite size on the electrical and magnetic properties of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *Materials Research Bulletin*, 46(11), 1837-1842.

DOI:10.1016/j.materresbull.2011.07.036

190. Sawatzky, G. A., Van Der Woude, F., & Morrish, A. H. (1969). Recoilless-fraction ratios for Fe 57 in octahedral and tetrahedral sites of a spinel and a garnet. *Physical Review*, 183(2), 383.

DOI:10.1103/PhysRev.183.383

191. Ravikovitch, P. I., Haller, G. L., & Neimark, A. V. (1998). Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts. *Advances in colloid and interface science*, 76, 203-226.

DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00047-5

192. Huang, T., Cui, W., Qiu, Z., Hu, Z., & Zhang, Z. (2021). 2D porous layered NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by a facile hydrothermal method for asymmetric supercapacitor. *Ionics*, 27, 1347-1355.

DOI:10.1007/s11581-021-03904-6

193. 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.

194. Ngo, H. S., Nguyen, T. L., Tran, N. T., & Le, H. C. (2023). Photocatalytic Removal of Ciprofloxacin in Water by Novel Sandwich-like CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on rGO/Halloysite Material: Insights into Kinetics and Intermediate Reactive Radicals. *Water*, 15(8), 1569

DOI:10.3390/w15081569

195. Sanjaya, A. R., Amanda, S., Ivandini, T. A., Abnisa, F., Kadja, G. T., Pratomo, U., ... & Khalil, M. (2023). Fabrication of Graphene Oxide-Decorated Mesoporous NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an Electrocatalyst in the Hydrogen Gas Evolution Reaction. *Designs*, 7(1), 26.

DOI:10.3390/designs7010026

196. Zong, H., Yang, H., Dong, J., Ma, L., Lin, Y., Qiu, Y., & Wen, B. (2020). Construction of a three-dimensional rGO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods composite with enhanced microwave absorption performance. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 18590-18604

197. Henry, M., Jolivet, J. P., & Livage, J. (1992). Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation. *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, 153-206.

DOI:10.1007/BFb0036968

198. Quiton, K. G. N., Huang, Y. H., & Lu, M. C. (2022). Recovery of cobalt and copper from single-and co-contaminated simulated electroplating wastewater via carbonate and hydroxide precipitation. *Sustainable Environment Research*, 32(1), 31.

DOI:10.1186/s42834-022-00140-z

199. Li, M. J., Liu, C. M., Xie, Y. B., Cao, H. B., Zhao, H., & Zhang, Y. (2014). The evolution of surface charge on graphene oxide during the reduction and its application in electroanalysis. *Carbon*, 66, 302-311.

DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.004

200. Maharana, H. S., Rai, P. K., & Basu, A. (2017). Surface-mechanical and electrical properties of pulse electrodeposited Cu–graphene oxide composite coating for electrical contacts. *Journal of Materials Science*, 52, 1089-1105.

DOI:10.1007/s10853-016-0405-7

201. Shen, L., Lv, H., Chen, S., Kopold, P., van Aken, P. A., Wu, X., ... & Yu, Y. (2017). Peapod-like Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/N-doped carbon nanowires with pseudocapacitive properties as advanced materials for high-energy lithium-ion capacitors. *Advanced Materials*, 29(27), 1700142.

DOI: 10.1002/adma.201700142

202. Nguyen, T., Boudard, M., Carmezim, M. J., & Montemor, M. F. (2017). Layered Ni (OH)<sub>2</sub>-Co (OH)<sub>2</sub> films prepared by electrodeposition as charge storage electrodes for hybrid supercapacitors. *Scientific reports*, 7(1), 39980.

1. Boychuk, V. M., Zapukhlyak, R. I., Abaszade, R. G., Kotsyubynsky, V. O., Hodlevsky, M. A., Rachiy, B. I.,...& Fedorchenko, S. V. (2022). Solution combustion synthesized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide composite nanomaterials: morphology and electrical conductivity. *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(4), 815-824

DOI:[10.15330/pcss.23.4.815-824](https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.815-824)

URL:<https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss/article/view/6407>

2. Kotsyubynsky, V. O., Boychuk, V. M., Zapukhlyak, R. I., Hodlevskiyi, M. A., Budzulyak, I. M., Kachmar, A. I., ... Turovska, L. V. (2021). Electrophysical and Morphological Properties of a Hydrothermally Synthesized CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Reduced Graphene Oxide Composite. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22(2), 372-379.

DOI:[10.15330/pcss.22.2.372-379](https://doi.org/10.15330/pcss.22.2.372-379)

URL:<https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss/article/view/5051>

3. Kotsyubynsky, V. O., Zapukhlyak, R. I., Boychuk, V. M., Hodlevska, M. A., Yaremiy, I. P., Kachmar, A. I., Bandura, K. V. ... & M.A.Hodlevskiyi (2021). Nanostructured CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide composites: structural and magnetic studies. *Functional Materials*, 28(1), 42-48.

DOI: [10.15407/fm28.01.42](https://doi.org/10.15407/fm28.01.42)

URL: <http://functmaterials.org.ua/contents/28-1/42>

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. (особистий внесок здобувача 40%)

DOI: [10.1088/2043-6262/ac204f](https://doi.org/10.1088/2043-6262/ac204f)

URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2043-6262/ac204f>

5. Kotsyubynsky, V., Zapukhlyak, R., Boychuk, V., Hodlevska, M., Rachiy, B., Yaremiy, I., ... & Hodlevsky, M. (2022). Hydrothermally synthesized CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/porous carbon nanocomposites. *Applied Nanoscience*, 1131–1138. (особистий внесок здобувача 45%)

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

URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-021-01773-z>

6. Hodlevska, M., Kotsyubynsky, V., Boychuk, V., Budzulyak, I., Rachiy, B., Zapukhlyak, R., ... & Turovska, L. (2023). Hydrothermally synthesized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO composites: structure, morphology and electrical conductivity. *Applied Nanoscience*, 1-11.

DOI:[10.1007/s13204-022-02741-x](https://doi.org/10.1007/s13204-022-02741-x)

URL:<https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-022-02741-x>

7. Zapukhlyak, R., Hodlevsky, M., Boychuk, V., Mazurenko, J., Kotsyubynsky, V., Turovska, L., ... & Fedorchenko, S. (2023). Structure and magnetic properties of hydrothermally synthesized CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 587, 171208.

DOI:[10.1016/j.jmmm.2023.171208](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171208)

URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885323008582>

8. Boychuk, V., Rachiy, B., Zapukhlyak, R., Kotsyubynsky, V., Hodlevskyi, M., & Turovska, L. (2023, September). Aqueous Supercapacitors Based on Nitrogen-Doped Porous Carbon Derived from Hemp Hurd. In 2023 IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) (pp. NEE04-1- NEE04-5).

DOI: [10.1109/NAP59739.2023.10311043](https://doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10311043)

URL: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/10311043>

9. Myronyuk, I. F., Kotsyubynsky, V. O., Chelyadyn, V. L., Boychuk, V. M., & Hodlevskyi, M. A. (2021). Template Synthesis, Structure, Morphology and Electrochemical Properties of Mesoporous Titania. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 19(2).

DOI: [10.15407/nnn.19.02.281](https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.281)

URL:[https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2021/2/nano\\_vol19\\_iss2\\_p0281p0286\\_2021\\_abstract.html](https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2021/2/nano_vol19_iss2_p0281p0286_2021_abstract.html)

10. Hodlevska M, Zapukhlyak R, Boychuk V, Kotsyubynsky V, Bandura K, Kachmar A, Hodlevskyi M. (2020, June 1-5). Cobalt-iron spinel/reduced graphene oxide composite material for supercapacitors applications // XII International Conference

“Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials” (ICEPOM-12). Kamianets-Podilskyi (Ukraine), s. 6-010.

11. Myronyuk I. F., Kotsyubynsky V. O., Chelyadyn V.I., Boychuk V.M., Hodlevskyi M. (2020, May 25-27) Template synthesis, structure, morphology and electrochemical properties of mesoporous titania. Functional materials for innovative energy. FMIE-2023, Kyiv (Ukraine), 13.

12. Boychuk V., Rachiy B., Zapukhlyak R., Kotsyubynsky V., Hodlevskyiy M., Abaszade R. (2023, September 10-15) Nitrogen-Doped Porous Carbon Derived From Hemp Hurd as Electrode for Aqueous Supercapacitors. IEEE 13th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2023), Bratislava, Slovakia, NEE04-1- NEE04-5.