

АНОТАЦІЯ

Годлевський М.А. Нанокompозити CuFe_2O_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 дослід-

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 CuFe_2O_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 CuFe_2O_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°C протягом 10 годин) із застосуванням 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 Cu-8 і Cu-Gr-8 мають аморфну структуру, але після відпалу при температурі 200°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 Шеррера і становили для зразків серії Cu-8 від 6 нм до 15 нм, а для зразків серії Cu-Gr-8 – від 10 нм до 23 нм, а також виявлено, ступінь інверсності для отриманих зразків із зростом температури збільшується. Зразки серії Cu-10 демонструють більший ступінь кристалічності ніж Cu-8

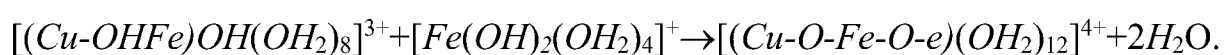
Усі зразки серії Cu-10 характеризуються високою кристалічністю, а зразок Cu-10-80 має структуру шпінелі. Зразки серії Cu-10 демонструють більший ступінь кристалічності, та значення сталої ґратки трохи вищі ніж для серії зразків Cu-8 . Значення ОКР для серії зразків Cu-10 знаходиться в межах від 8 нм до 24 нм, причому для зразків Cu-10-200 і Cu-10-600 , ця величина буде зростати за експоненційним законом. 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 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 Cu-Gr-10 від 12 нм до 15,5 нм, що пов'язано із стійкість частинок CuFe_2O_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 CuFe_2O_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 кімнатній 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 секстентних 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 м²/г до 145 м²/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 CuFe₂O₄/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 FeH₂O₆⁺³, а заряд гідрокомплексів CuH₂O₆²⁺ залишається незмінним до рН=7. В оточенні йонів Fe³⁺, та Cu²⁺ за рахунок нуклеофільного ефекту OH⁻ 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, CuFe₂O₄.

Abstract

Hodlevskiy M.A. CuFe₂O₄/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 Stepanyk 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 CuFe_2O_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 m²/g, 137 m²/g and 226 m²/g, respectively. With the help of Tautz Constructions, two band gaps with width values equal to E₁=3.20 eV and E₂=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 CuFe₂O₄ and CuFe₂O₄/reduced graphene oxide.

The preparation of copper ferrite and CuFe₂O₄/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 CuFe₂O₄ 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

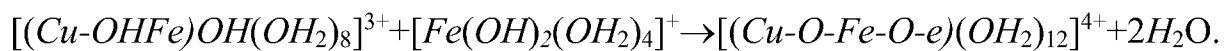
synthesis, a decrease in the rate of decline of the constant lattice parameter with increasing annealing temperature is observed. This is while at the same time, a relatively higher value of the constant lattice is achieved when annealed at a temperature of 600°C.

The influence of the synthesis conditions on the magnetic properties of CuFe_2O_4 /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 300°C and 400°C, 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 m²/g to 145 m²/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 CuFe₂O₄/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, FeH₂O₆⁺³ hydrocomplexes protolyse, and the charge of CuH₂O₆²⁺ hydrocomplexes remains unchanged up to pH=7. In the surroundings of Fe³⁺ and Cu²⁺ ions due to the nucleophilic effect of OH⁻ 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 hall capacitance is the largest, with it being about 8%.

Keywords: Reduced graphene oxide, Supercapacitor, Specific capacity, Electrochemical capacitor, CuFe_2O_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 NiFe₂O₄/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 CuFe₂O₄ and CuFe₂O₄/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 CuFe₂O₄ and CuFe₂O₄/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 CuFe₂O₄/rGO

and CuFe₂O₄/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 NiFe₂O₄/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 CuFe₂O₄ and CuFe₂O₄/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

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.