


ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор
ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника"


(підпис)

М.П.



АНОТОВАНИЙ ЗВІТ

про виконану роботу у 2020 році в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок

«Асиметричні суперконденсатори з водним електролітом на основі нанокompозитів
оксиди заліза і нікелю / відновлений оксид графену та мікропористого вуглецю»

(назва Проєкту)

Назва конкурсу: «Підтримка досліджень провідних та молодих учених»

Реєстраційний номер Проєкту: 2020.02/0043

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок

Асиметричні суперконденсатори з водним електролітом на основі нанокompозитів оксиди заліза і
нікелю / відновлений оксид графену та мікропористого вуглецю», 2020.02/0043

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» протокол від "12" жовтня 2020 року № 26

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Тривалість виконання Проєкту

Початок – 23 жовтня 2020 року – дата укладання Договору про виконання наукових досліджень і розробок;

Закінчення – 2022 рік.

Загальна вартість Проєкту, грн.: 6 702 560

Вартість Проєкту по роках, грн.:

1-й рік 380 840

2-й рік 4 998 360

3-й рік 1 323 360

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту залучено 8 виконавців, з них:

доктори наук 4 ;

кандидати наук 3;

інші працівники 1.

3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ(Ї) СУБВИКОНАВЦЯ(ІВ) ПРОЄКТУ

Грантоотримувач: ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника"

Організаційно-правова форма організації: Державна організація (установа, заклад, підприємство)

Підпорядкованість організації: Міністерство освіти і науки України

Код ЄДРПОУ 02125266

Код(и) КВЕД 85.42

Стратегічні напрями наукової діяльності:

стратегічні напрями наукової діяльності: розвиток на базі університету потужного науково-дослідницького центру міжнародного рівня; проведення фундаментальних та прикладних наукових досліджень в галузях природничих, технічних, гуманітарних та суспільних наук, а також створення інноваційних науково-технічних розробок, що сприятимуть вирішенню актуальних проблем суспільства.

ПІБ керівника підприємства/установи/організації: Цепенда Ігор Євгенович

Юридична адреса підприємства/установи/організації

76018, Україна, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57

Поштова адреса

76018, Україна, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57

Фактична адреса

76018, Україна, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57

Телефон: (+380-342)75-23-51

Адреса електронної пошти: office@pnu.edu.ua

Посилання на веб сторінку підприємства/установи/організації https://pnu.edu.ua

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту (до 200 знаків)

оптимізація структурно-морфологічних, електричних та електрохімічних параметрів нанокompозитів оксиди Ni і Fe / відновлений оксид графену та мікропористий вуглець як електродних матеріалів для гібридних суперконденсаторів.

4.2. Основні завдання Проєкту (до 400 знаків)

отримання нанокompозитних систем на основі складних оксидів Ni і Fe і відновленого оксиду графену (катод), а також мікропористого вуглецю допованих азотом (анод) та забезпечення їх сумісної роботи як електродів асиметричних конденсаторів з електростатичним та псевдоємнісним механізми накопичення заряду у водних електролітах з створенням макетів накопичувачів заряду зі значеннями питомої енергії та потужності до 100 Вт*год/кг та 1000 Вт/год, відповідно.

4.3. Детальний зміст Проєкту

Сучасний стан проблеми (до 400 знаків)

Гібридні системи в яких накопичення заряду відбувається як в ПЕШ, так за фарадеївськими механізмами повинні зайняти місце між літій-йонними акумуляторами та симетричними суперконденсаторами, поєднуючи високі енергію перших та потужність других. Їх ефективність залежить від властивостей електродних матеріалів і може бути підвищена при використанні електродів на основі ультрадисперсних оксидів металів в складі композиту з вуглецевими наноматеріалами.

Новизна Проєкту (до 400 знаків)

Нові катодні матеріали на основі складних оксидів Fe та Ni отримуватимуться сумісним гідротермальним синтезом за присутності оксиду графену чи мікропористого вуглецю. Як анодна композиція застосовуватиметься вуглецевий наноматеріал з оптимізованою морфологією, що дозволить в комбінації з композитним катодом досягнути стабільних значень питомої ємності при циклюванні в водних електролітах при застосуванні струмознімачів з терморозширеного графіту.

Методологія дослідження (до 400 знаків)

Синтез нанокompозитів оксиди / вуглецеві структур (гідротермальний, з використанням ПАР, золь-гель); синтез оксиду графену та відновленого оксиду графену за різними експериментальними протоколами; отримання мікропористого вуглецю з функціалізованою

поверхнею; розробка ефективної схеми використання електростатичного та псевдоємнісного механізмів накопичення заряду за умови використання водного електроліту для макетів гібридних суперконденсаторів.

5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ (до 2 сторінок) в поточному році/ в рамках реалізації Проєкту, зокрема:

5.1. Опис наукових або науково-технічних результатів, отриманих в рамках виконання Проєкту (із зазначенням їх якісних та кількісних (технічних) характеристик)

1. Розроблено оригінальний метод (далі М-протокол) отримання оксиду графену (GO), особливостями якого є зміна послідовності введення води та перекису водню H_2O_2 порівняно з методом Хамерса та введення в реакційне середовище на етапі ексfolіації графіту 30 % водного розчину NaOH з підвищенням pH до 2,0-2,2.
2. Використовуючи протоколи Хамерса, Тоура та модифікований нами, отримано колоїдні розчини оксидів графену (GO-H, GO-T та GO-M, відповідно), які на наступних етапах виконання проєкту використовуватимуться при гідротермальному синтезі композитних електродних матеріалів для суперконденсаторів на основі оксидів та гідроксидів заліза і нікелю. Матеріали GO-H та GO-T формуються двома фракціями частинок (пакетів графенових площин), причому для GO-T частка пакетів з товщиною d близько 10 нм складає 15 %; домінуюча фракція складається з пакетів товщиною 2,8 нм та латеральними розмірами $L \approx 11-12$ нм. Для GO-H відносний вміст пакетів з $d \approx 12$ нм становить 60 %, а решта матеріалу формується частинками з $d \approx 3-4$ нм. Матеріал GO-M формується частинками з $d \approx 7,5$ нм та $L \approx 22-23$ нм.
3. Здійснено порівняння структури зразків оксиду графену відновлених (rGO) хімічним (гідразину гідрат, мас.відн. 1:10, 120°C, 12 год) та термічно-мікрохвильовим (сумарно 100 с, потужність 950 Вт) методами. Матеріали rGO за Хамерсом та Тоуром формуються частинками $d \approx 1,3-1,4$ нм, що містять 4-5 графенових площин; матеріал за Хамерсом характеризується вищими значеннями латеральних розмірів частинок порівняно з матеріалом за Тоуром, який є більш фрагментованим. rGO отриманий за М-протоколом характеризується наявністю двох фракцій частинок, одна з яких (вміст 25 %) формується частинками з $d \approx 2,3$ нм (6-7 площин в пакеті), інша – частинками з $d \approx 1,8$ нм (5-6 площин в пакеті) з $L \approx 7$ нм.
4. Матеріали rGO, незалежно від протоколу синтезу та способу відновлення, володіють порами з максимумами при 7 нм (між частинками) та 20 нм (між окремими агрегатами пакетів). Відносний вміст «малих» пор найменший для хімічно відновленого rGO за Хамерсом, причому для всіх матеріалів після хімічного відновлення, їх вклад в загальний об'єм пор є меншим чи близьким до вкладу «великих» пор. Для зразків rGO, отриманих термічно-мікрохвильовим відновленням домінують «малі» пори – в матеріалі отриманому за М-протоколом вони становлять 83 % від загального об'єму пор.
5. Атомна концентрація кисню в зразках оксиду графену за Хамерсом, відновленого хімічним та термічно-мікрохвильовим методами становить 16 та 14 ат. відсотків, що відповідає оптичній ширині забороненої зони матеріалу 0,60-0,65 еВ. Ширина забороненої зони GO-матеріалів знижується з 3,20 до 2,80 еВ з ростом pH в інтервалі 2,0-12,5, що відповідає зниженню атомного вмісту кисню в діапазоні від близько 50 до 45 ат. %.
6. Отримані оксиди графену характеризуються протонним перескоковим механізмом провідності, причому ріст частоти в діапазоні 10^2-10^5 Гц викликає зменшення енергії активації перколяційного процесу від 0,30-0,37 до 0,15-0,05 еВ.
7. Протонний механізм провідності продовжує діяти для оксидів графену, відновлених хімічним методом; при частотах < 1 Гц енергії активації протонної провідності лежать в діапазоні 0,13-0,20 еВ, при високих частотах (> 1000 Гц) вони становлять близько 0,05 еВ.
8. Для матеріалів відновлених термічно-мікрохвильовим способом відсутня частотна дисперсія температурної залежності електропровідності, причому для rGO за Хамерсом провідність при $T \leq 125^\circ C$ зростає в області високих частот (характерно для розпорядкованих напівпровідників), тоді як для температурного діапазону 150-200°C спостерігаються прояви скін-ефекту. Провідність rGO за Тоуром та М-протоколом, спадає з ростом температури, в

першому випадку проявляється Друде-тип, а в другому – Джоншерівський тип частотної зміни провідності. Спостережувані відмінності пояснюються структурно-морфологічними властивостями матеріалів.

9. Незалежно від способу відновлення, отримані rGO матеріали в лужному електроліті характеризуються псевдоємнісним відгуком, зумовленим перебігом поверхневих редокс реакцій за участі кисневмісних функціональних груп. Матеріал отриманий за протоколом Хамерса з використанням термічно-мікрохвильового методу характеризується максимальними значеннями питомої ємності – до 27 Ф/г

5.2. За наявності науково-технічної продукції обґрунтування її переваг у порівнянні з існуючими аналогами

Основною перевагою отриманих результатів є реалізація системного підходу до аналізу впливу протоколу синтезу оксидів графену на їх структурні (відстань між графеновими шарами в базальній площині, латеральні та поперечні розміри графенових пакетів), морфологічні (питома площа поверхні, розподіл пор за розмірами), електрофізичні (питома електропровідність, енергії активації перколяційної провідності, частотні залежності провідності) та електрохімічні властивості.

5.3. Практична цінність отриманих результатів реалізації Проекту для економіки та суспільства (стосується проєктів, що передбачають проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок)

Встановлені взаємозв'язки між умовами отримання та властивостями оксидів графену та відновлених оксидів графену мають методичну цінність при створенні нових поліфункціональних вуглецевих наноматеріалів з наперед заданими контрольованими властивостями і водночас є стратегічним кроком до успішного отримання композитних електродних матеріалів гібридних електрохімічних конденсаторів, що розроблятимуться на наступних етапах Проекту.

5.4. Опис шляхів та способів подальшого використання результатів виконання Проекту в суспільній практиці.

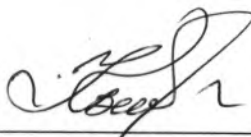
Виконання Проекту в цілому та Етапу 1 зокрема є частиною комплексу заходів, спрямованих на створення в рамках ініціативи Кабінету міністрів України (постанова Кабінету Міністрів України від 10 липня 2019 р. № 607) Державної Ключової лабораторії, метою роботи якої повинна стати розробка та дослідження матеріалів для перетворювачів, накопичувачів та поглиначів/розсіювачів енергії, зокрема електрохімічних джерел струму за участі науковців ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київського національного університету технологій та дизайну, Львівського національного університету імені Івана Франка.

Анотований звіт не містить відомостей, заборонених до відкритого опублікування

Науковий керівник Проекту

професор кафедри матеріалознавства
і новітніх технологій

ДВНЗ "Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефаника"



(підпис)

В.О. Коцюбинський