ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор
ДВНЗ "Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефаника"

_____ І.Є. Цепенда
(підпис)

М.П.

АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу у 2021 році в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок
«Асиметричні суперконденсатори з водним електролітом на основі нанокомпозитів 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
(реєстраційний номер та назва Проєкту)
Асиметричні суперконденсатори з водним електролітом на основі нанокомпозитів 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

Загальна тривалість виконання проєкту 2020 рік – 2022 рік
Тривалість виконання Проєкту у 2021 році
Початок – 28.04.2021 р.
(дата укладання Договору про виконання наукового дослідження і розробки)

Закінчення – 15.12.2021 р.

Загальна вартість Проєкту, грн.: 6 446 000,00

Вартість Проєкту по роках, грн.:
1-й рік 380 840,00
2-й рік 4 741 800,00
3-й рік 1 323 360,00

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту залучено 9 виконавців, з них:
доктори наук 4 в етапі 1 2021 року та 4 в етапі 2 2021 року;
кандидати наук 3 в етапі 1 2021 року та 4 в етапі 2 2021 року;
інші працівники 2 в етапі 1 2021 року та 1 в етапі 2 2021 року.

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:
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 нанокомпозитів 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 нанокомпозитних 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 механізмами 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 нанокомпозитів 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. Порівняльний аналіз ємності матеріалів, отриманих на основі багатого на целюлозу матеріалу (волокна коноплі) серій К (карбонізація при температурах в діапазоні 400-900°С) та KN (карбонізація +обробка нітратною кислотою) виявив, що оптимальною є температура карбонізації 800°С (максимальна ємність до 80 Ф/г), причому після допування нітрогеном вона зростає до 115 Ф/г за умови зменшення ПЕШ ємності з 67 до 40 % (результати циклічної вольтамперометрії (ЦВА)). Отримані результати корелюють з даними гальваностатичного циклювання (ГЦ) – максимальні значення ємності спостерігаються для матеріалів К800 та KN800 – 70 та 88 Ф/г (густина струму 0,05 А/г). Спостерігається кореляція між значеннями питомої ємності та S_{BET} матеріалів К- та KN-серій. Основний результат обробки HNO_3 для матеріалів KN-серії – додатковий розвиток мезопор в діапазоні розмірів 2-15 нм.
2. Здійснювався порівняльний аналіз ємнісних властивостей матеріалів, отриманих на основі матеріалу К800 шляхом лужної активації (КА) з встановленням впливу концентрації активаційного агента («10» та «05»- масове відношення вугілля: КОН рівне 1:1 чи 1:2), додаткового відпалу при 400°С (КАО) чи обробки HNO_3 (KAN) і наступного відпалу при 400°С (KANO). Серед матеріалів серії «10» KAN-10 володіє максимальною ємністю (до 162 Ф/г) при мінімальному вкладі ПЕШ ємності (13 %), проте КАО-10 володіє близькими значеннями ємності (до 155 Ф/г) з максимальним вкладом ПЕШ-ємності (63 %) та меншою швидкістю спаду з ростом швидкості сканування потенціалу s (дані ЦВА). За даними ГЦ, оптимальними характеристиками володіють КАО-10 та KANO-10– збереження ємності на рівні 150 та 155 Ф/г при густині струму розряду 0,5 А/г. Для матеріалів серії «05» максимальною ємністю володіє KANO-05 (до 207 Ф/г при s=1мВ/с та максимальному вкладу ПЕШ-ємності –

до 57 %) з максимальною площею малих мезопор (2,0-3,5 нм) за присутності розвиненої системи мікропор. КАО-05 володіє максимальною S_{BET} (1330 $м^2/г$), проте відсутність транспортних мезопор зумовлює проміжні значення ємності (до 175 Ф/г). Результати ГЦ узгоджуються з даними ЦВА– максимальні ємність і внутрішній опір зафіксовано для KANO-05, проте для КАО-05 швидкість спаду ємності є нижча. Обробка HNO_3 веде до росту відносного вмісту мезопор при одночасному рості об'єму мікропор на стінках яких імобілізовані нітрогрупи, що визначають псевдоємнісний відгук матеріалу. Зменшення ефективності допованого нітрогеном вуглецю пов'язано зі зростанням внутрішнього опору в результат підвищення дисперсності матеріалу. Додатковий відпал спричиняє вигоряння дрібних фрагментів і розвитку пористої структури , що веде до підвищення вкладу мезопор зі зменшенням товщини їх стінок та збільшення S_{BET}. Дослідження методом Мота-Шоткі, здійснені для електродів на основі вуглеців серій «10» та «05» в 6 М КОН, не виявили прямого зв'язку між значеннями потенціалу пласких зон та концентрацією носіїв і ємнісними характеристиками матеріалів, що передбачає вплив псевдоємнісних механізмів. Спостерігається ріст ємностей матеріалів серій «10» та «05» 1 М Li_2SO_4 після обробки HNO_3– для пар КА-10 і KAN-10 та КА-05 і KAN-05 збільшення на 81 та 38 %, відповідно при домінуванні (близько 70%) псевдоємнісної компоненти з досягненням для допованих нітрогеном значень ємності 98 та 101 Ф/г, що зумовлено нижчою провідністю електроліту (приблизно в 10 разів порівняно з 6 М КОН).

3. У випадку дослідження ємнісних характеристик електродів на основі вуглецю, отриманого з багатої лігніном сировини (кокосовий горіх та кісточки абрикоса) після лужної активації (AV та CA, відповідно) і наступної обробки HNO_3 (AVN та CAN, відповідно) виявлено, що в цьому випадку електростатичні механізми домінують – 79 і 83% та 80 і 67% для пар AV- AVN і CA-CAN, що відображає зміни величини питомої площі поверхні (1190 і 1273 та 1260 та 1160 $м^2/г$, відповідно. Ємнісні характеристики матеріалів AV і AVN близькі при оцінці методами ЦВА та ГЦ – ≈ 95 Ф/г (при s=1 мВ/с та розрядному струмі 0,5 А/г). Для пари CA-CAN ріст питомої ємності після обробки HNO_3 (з 125 до 180 Ф/г при s=1 мВ/s) спостерігається при s<25мВ/с, при вищих значеннях s допований та недопований матеріали поводять себе однаково. Додатковий відпал підвищує ємність (до 193 Ф/г при s=1 мВ/с після відпалу при 500°С).
4. Ультрадисперсні оксиди нікелю та заліза ($NiFe_2O_4$, матеріал Т0), а також композити з відновленим оксидом графену ($NiFe_2O_4$ / rGO) синтезовано методом золь-гель самоспалювання. Присутність rGO в композиті (33 мас. % (матеріал Т1) чи 66 мас. % (матеріал Т2)) викликає зменшення средніх розмірів частинок оксидної фази з 16 до 10-11 нм з їх переходом в суперпарамагнітний стан. Значення S_{BET} для Т1 та Т2 рівні 180 та 315 $м^2/г$, зменшуючись з відпалом і досягаючи значень 78 та 169 $м^2/г$ після термообробки при 800°С/ Для Т2 досягнуто бажане співвідношення пор за розмірами – присутність мікропор та малих (розмір 2,0-4,5 нм) мезопор. Провідність матеріалу Т0 здійснюється через транспорт малих поляронів, для Т2 домінує перколяція носіїв між частинками rGO, а матеріал Т1 поєднує ці два механізми.
5. Рентгеноаморфні $NiFe_2O_4$ та $NiFe_2O_4$/rGO (50 мас.%) отримані гідротермальним методом. За присутності ПАР ($C_{19}H_{42}BrN$) розмір частинок $NiFe_2O_4$ (L0-300) рівний 16,5 нм; присутність rGO без ПАРу веде до зниження розмірів частинок $NiFe_2O_4$ в композиті до 8,0 нм (L1-300). При одночасній присутності rGO та ПАРу розмір частинок оксиду в композиті 8,5 нм (L2-300). Підхід дозволяє контролювати морфологію та електропровідність композитів.

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

Перевагою є встановлення загальних закономірностей впливу типу сировини (зміна співвідношення лігніну та целюлози) і умов отримання (температура карбонізації, умови обробки нітратною кислотою, умови лужної активації, температура та умови додаткового відпалу) на структурно-морфологічні та електрофізичні властивості пористих вуглецевих матеріалів як факторів впливу на їх ємнісні характеристики в лужному та нейтральному електролітах за умови визначення оптимальних умов реалізації як ємнісного так і псевдоємнісного механізмів накопичення заряду. Окрім того встановлено умови отримання композитних матеріалів на основі складних оксидів нікелю та заліза та відновленого оксиду графену з застосуванням методів гідротермального синтезу та золь-гель авто горіння з можливістю контролю їх морфології та електропровідності.

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

Отримані результати мають цінність як база для створення протоколів отримання пористих вуглецевих наноматеріалів та композитів оксиди металів/відновлений оксид графену які дозволяють контролювати широкий спектр функціональних параметрів матеріалів, в першу чергу для створення електродів високоефективних гібридних електрохімічних конденсаторів.

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

Як результат виконання завдань етапів Проекту в 2021, на основі обладнання придбаного в рамках їх реалізації, відкрито Центр колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія нанотехнологій для матеріалознавства, енергетики та медицини». Мета– підвищення ефективності наукових досліджень, що проводяться науковцями університетів України, які працюють в галузі матеріалознавства з акцентом енергетику та біотехнології. Робота Центру дозволить через спільне використання наявної потужної експериментальної бази підвищити результативність досліджень з можливістю систематизації та росту результативності використання лабораторного фонду. Основний акцент діяльності Центру – робота над актуальними задачами в межах пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки (в першу чергу – створення нових матеріалів для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку держави).

Науковий керівник Проєкту

професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій
ДВНЗ "Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника" _____Володимир КОЦЮБИНСЬКИЙ
(підпис)