



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

MATERIÁLY PRO SUPERKONDENZÁTORY

MATERIALS FOR SUPERCAPACITORS

DOKTORSKÁ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. PETR DVOŘÁK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2014

Abstrakt

Tato dizertační práce se zabývá elektrodovými materiály, kapalnými a gelovými elektrolyty vhodnými pro superkondenzátory. V oblasti elektrodových materiálů byly zkoumány uhlíkové materiály na bázi uhlíkových sazí, expandovaného a mikromletého grafitu vhodné pro superkondenzátory pracující na principu dvojvrstvy. Další oblastí, které se tato práce věnuje, jsou kapalné aprotické elektrolyty připravené z vhodných typů solí a bezvodných organických rozpouštědel. Poslední část této práce je zaměřena na přípravu a následnou elektrochemickou charakterizaci gelových polymerních elektrolytů za účelem zvýšení konduktivity tohoto typu elektrolytu.

Klíčová slova

Superkondenzátor, Ultrakapacitor, Gelový elektrolyt, Elektrodové materiály

Abstract

This dissertation deals with the electrode materials, liquid and gel electrolytes suitable for supercapacitors. In the field of electrode materials were investigated carbon materials based on carbon blacks, expanded and micronized graphite suitable for supercapacitors working on the principle electrochemical double layer. Another area which this thesis deals with are aprotic liquid electrolytes prepared from suitable types of salts and aprotic solvents. The last part is focused on the preparation and subsequent electrochemical characterization of gel polymer electrolytes in order to increase the ionic conductivity of these electrolytes.

Key words

Supercapacitor, Ultracapacitor, Gel electrolyte, Electrode materials

Bibliografická citace

DVOŘÁK, P. *Materiály pro superkondenzátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 85 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem dizertační práci na téma „Materiály pro superkondenzátory“ vypracoval samostatně pod vedením školitele dizertační práce doc. Ing. Marie Sedlaříkové, CSc. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury

V Brně, dne 28.8.2014 .

.....
Ing. Petr Dvořák

Poděkování

Děkuji vedoucí dizertační práce doc. Ing. Marii Sedlářkové, CSc. za cílené vedení při plnění úkolů dizertační práce, prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. za věcné připomínky a cenné rady.

Též děkuji Ústavu elektrotechnologie za poskytnutí prostoru a vybavení k realizaci experimentů.

Na konec bych rád poděkoval rodině za podporu a shovívavost během studia.

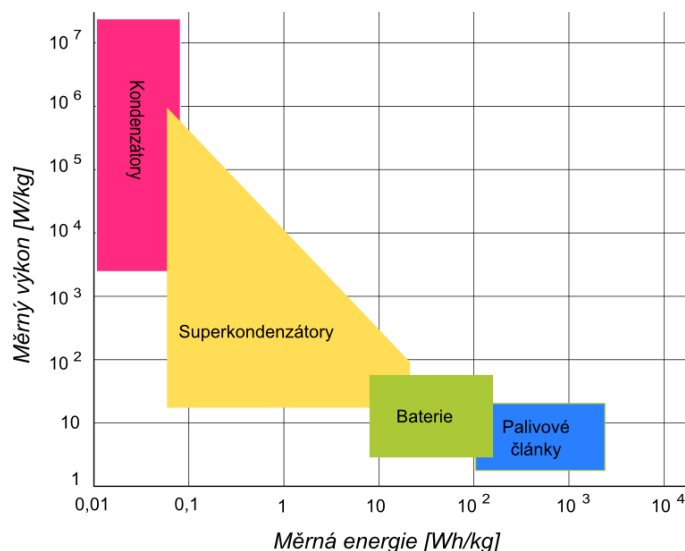
Obsah

1	ÚVOD	8
2	DOSAVADNÍ VÝVOJ	10
2.1	Typy elektrochemických kondenzátorů	11
2.1.1	Elektrochemické dvojvrstvé kondenzátory	12
2.1.2	Pseudokondenzátory	13
2.1.3	Hybridní kondenzátory	14
2.2	Elektrodové materiály	15
2.2.1	Uhlíkové elektrodové materiály	16
2.2.2	Oxidačně-redukční elektrodové materiály	20
2.2.3	Shrnutí	21
2.3	Elektrolyty pro superkondenzátory	22
2.3.1	Konduktivita elektrolytu	22
2.3.2	Potenciálové okno elektrolytu	27
2.3.3	Typy elektrolytů	28
2.4	Shrnutí	33
3	CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE	35
3.1	Cíle dizertační práce v oblasti elektrodových materiálů	35
3.2	Cíle dizertační práce v oblasti elektrolytů	35
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
4.1	Sestavení pracoviště a měřící metody	36
4.1.1	Cyklická voltametrie	37
4.1.2	Lineární voltametrie	37
4.1.3	Galvanostatické cyklování	37
4.1.4	Elektrochemická impedanční spektroskopie	37
4.2	Elektrodové materiály	39
4.2.1	Příprava uhlíkových elektrod	40

4.2.2	Měřicí pracoviště a metody	40
4.2.3	Diskuze naměřených a vypočtených výsledků	45
4.2.4	Shrnutí	51
4.3	Kapalné elektrolyty	53
4.3.1	Měřicí pracoviště a metody	53
4.3.2	Diskuze naměřených a vypočtených hodnot	55
4.3.3	Shrnutí	60
4.4	Gelové polymerní elektrolyty	61
4.4.1	Příprava a charakterizace polymerních elektrolytů	61
4.4.2	Diskuze naměřených a vypočtených hodnot	61
4.4.3	Shrnutí	70
5	ZÁVĚR	71

1 Úvod

Elektrochemické kondenzátory, také označovány jako superkondenzátory nebo ultrakapacitory, jsou elektrotechnické součástky schopné akumulovat, udržet a vydat velké množství elektrické energie. [1]



Obrázek 1.1: Ragonův diagram [2]

Komerčně prodávané superkondenzátory mají kapacitu až několik tisíc faradů a nabíjecí/vybíjecí proud se pohybuje v rozmezí od jednotek ampér až po stovky ampér. Svými energetickými vlastnostmi vyplňují prázdné místo mezi bateriemi a klasickými kondenzátory (obrázek 1.1). Využívají se v aplikacích, ve kterých je potřeba dodat či přijmout velké množství elektrické energie ve velmi krátkém čase. V dnešní době se dosti hovoří o využití v hybridních a elektrických vozidlech, v přenosných elektrických zařízeních, jako doplněk k akumulátorům a záloha paměti.

Superkondenzátory lze dle principu ukládání náboje rozdělit do dvou základních kategorií. První skupinou jsou hybridní kondenzátory nebo též pseudokondenzátory využívající vratných oxidačně-redukčních reakcí na povrchu elektrody. Elektrická energie je tedy uložena chemicky, principem uchovávání energie jsou blízké bateriím. Základní materiály pro výrobu elektrod jsou vodivé polymery (polyanilin, polypyrol) a oxidy kovů (MnO_2 , RuO_2 , SnO_2). Druhým typem jsou tzv. EDLC (Electric Double Layer Capacitor) pracující na principu dvojvrstvy. V tomto typu nedochází k žádným chemickým reakcím. Náboj je vázán k elektrodě pouze elektrostatickou silou (podobně jako u tradičních kondenzátorů). Pro výrobu elektrod tohoto typu superkondenzátoru se používají různé formy uhlíku s obrovským specifickým povrchem (až kolem $3000 \text{ m}^2/\text{g}$). [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7]

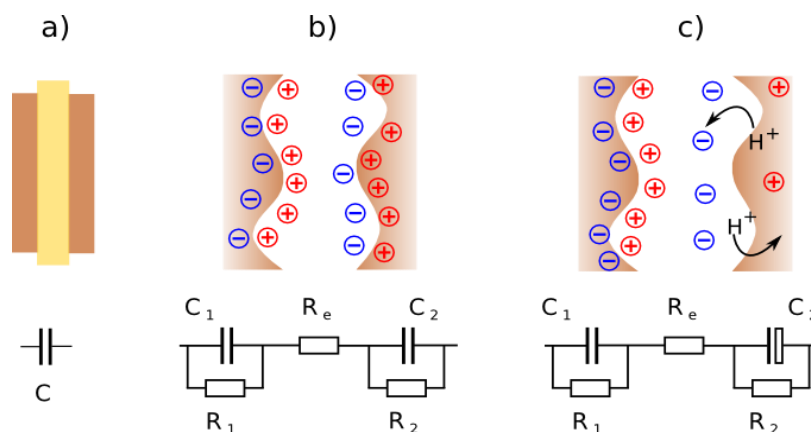
Pro realizaci superkondenzátorů jako zdrojů elektrické energie s velmi vysokými hodnotami měrné energie a výkonu je potřeba zkoumat nové materiály, fyzikální a chemické procesy probíhající v okolí a na povrchu elektrod. Je zapotřebí plně porozumět mechanismům uchovávání náboje a navrhnout nové druhy elektrodových

materiálů. Je nezbytné zkoumat nové druhy elektrolytů, které budou mít vysokou konduktivitu společně s elektrochemickou, chemickou a tepelnou stabilitou. Nové materiály by měly být netoxické, biologicky odbouratelné a vyráběné z obnovitelných zdrojů. Je zapotřebí sestavit modely ke studiu chování solvatovaných iontů v pórech elektrody a pokusit se optimalizovat tvar a velikost pórů při výrobě elektrodového materiálu

2 Dosavadní vývoj

Elektrochemický kondenzátor byl objeven již v roce 1957 H. I. Beckerem ve společnosti General Electric. Ačkoliv si tento objev nechal patentovat, nenašel tehdy jeho model komerční využití. Hromadnou výrobu elektrochemických kondenzátorů začala až v roce 1978 firma NEC's SupercapacitorTM. Jejich superkondenzátory sloužily jako záložní zdroje pro CMOS paměti. [1]

Základní modely kondenzátorů jsou na obrázku 2.1. Levý model představuje ideální kondenzátor s dielektrikem, uprostřed je kondenzátor fungující na principu elektrochemické dvojvrstvy (EDLC) a vpravo pseudokondenzátor. Obrázek je doplněn o ekvivalentní obvody, kde R_e je odpor elektrolytu, $R_{1,2}$ představuje svodový odpor a $C_{1,2}$ jsou kapacity elektrod, označované také jako kapacity poločlánků. Jak je vidět na obrázku, každé rozhraní elektrolyt-elektroda vytváří elektrochemickou dvojvrstvu, která se chová jako kondenzátor. [1], [2]



Obrázek 2.1: a) ideální kondenzátor s dielektrikem, b) symetrický EDLC, c) pseudokondenzátor (hybridní kondenzátor)

Energie E uchovaná v superkondenzátoru je rovna vztahu 2.1 a maximální výkon P_{max} je dán vztahem 2.2

$$E = \frac{CU^2}{2} \quad [\text{Ws}] \quad (2.1)$$

$$P_{max} = \frac{U^2}{4R_{ESR}} \quad [\text{W}] \quad (2.2)$$

kde U je napětí kondenzátoru, C kapacita a R_{ESR} je ekvivalentní sériový odpor.

Z uvedených vztahů vyplývá vliv velikosti pracovního napětí a vnitřního odporu elektrod a elektrolytu na měrnou energii a výkon superkondenzátoru.

Dnes se výrobě superkondenzátorů věnuje po celém světě řada firem. Vybrané firmy a jejich superkondenzátory jsou uvedeny v tabulce 2.1. Nejoblíbenějším typem superkondenzátorů jsou EDLC (Electric Double Layer Capacitor) a v poslední době se

velmi intenzivně vyvíjejí hybridní superkondenzátory. Podle napětí článků a hodnot R_{ESR} lze říci, že se jedná výhradně o bezvodné elektrolyty s vysokou konduktivitou. Jednotlivé typy superkondenzátorů, elektrodové materiály a elektrolyty jsou popsány v následujících kapitolách.

Tabulka 2.1: Vybrané komerčně dostupné superkondenzátory [8], [9], [10], [11], [12]

Výrobce	EDLC				Hybridní superkondenzátory	
	Maxwell	CAP-XX	NessCap	Yunasko	Yunasko	JSR Micro
C [F]	3000	2,4	5000	1700	6000 ¹⁾	2200 ²⁾
U [V]	2,7	2,3	2,7	2,7	2,7	3,8
R_{ESR} [m Ω]	0,29	14	0,33	0,17	neuveдено	0,7
Životnost [cykly]	1000000	neuveдено	500000	300000	> 5000	neuveдено

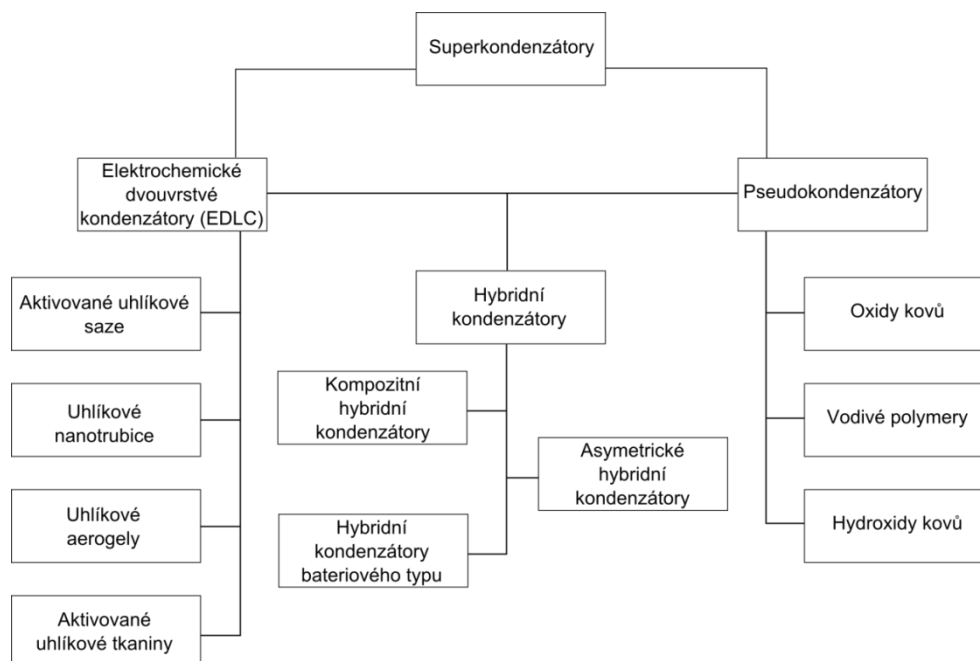
¹⁾ kapacita při cyklování v rozmezí 2 V až 2,7 V

²⁾ kapacita při cyklování v rozmezí 2,2 V až 3,8 V

2.1 Typy elektrochemických kondenzátorů

Elektrochemické kondenzátory se dle principu uchovávání náboje a elektrodových materiálů dělí na:

- elektrochemické dvojrstvé kondenzátory
- pseudokondenzátory
- hybridní kondenzátory



Obrázek 2.2: Rozdělení superkondenzátorů [13]

Použitým typem elektrodového materiálu je dán i elektrolyt. V komerčních superkondenzátorech se nejčastěji používá bezvodný elektrolyt, avšak v publikacích se vyskytují alkalické a také i kyselé elektrolyty. Tématika elektrodových materiálů a elektrolytů je více rozepsána v následujících kapitolách.

2.1.1 Elektrochemické dvojvrstvé kondenzátory

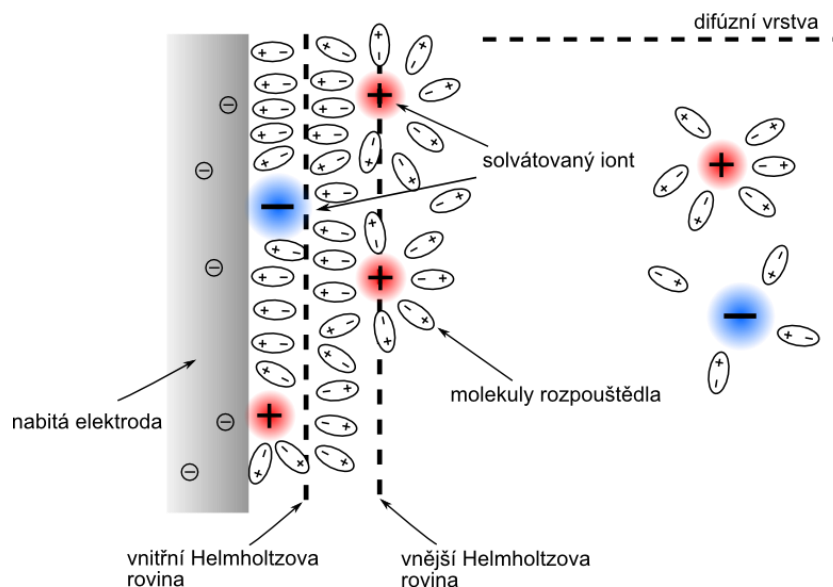
Elektrochemické dvojvrstvé kondenzátory pracují na principu elektrochemické dvojvrstvy, která se formuje na rozhraní mezi elektrolytem a elektrodou. V tomto systému nedochází k žádným chemickým reakcím a přenosu náboje mezi elektrodami a elektrolytem. Energie je uchovávána přímo, jako náboj elektrostaticky vázaný na elektrodě. Díky tomuto principu je zaručena vysoká životnost elektrod a možnost velmi rychlého nabíjení/vybíjení těchto typů superkondenzátorů. Protože dvojvrstva má kapacitu kolem $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, je potřeba mít co největší povrch elektrod. V praxi se nejvíce používají různé formy uhlíkatých sazí nebo expandované grafity se specifickým povrchem až kolem $3000 \text{ m}^2/\text{g}$. Za předpokladu limitně velkých svodových odporů (obrázek 2.1. b) platí rovnice 2.3 [1], [2]

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad [\text{F}] \quad (2.3)$$

kde C_1 a C_2 jsou kapacity elektrod (obrázek 2.1)

Elektrochemická dvojvrstva

Elektrochemická dvojvrstva je útvar skládající se ze dvou opačně nabitých vrstev, kdy k nabitému povrchu elektrody jsou elektrostatickými, adsorpčními a koncentračními silami přitahovány ionty opačného náboje, ve snaze zneutralizovat povrch elektrody. Pro popis dvojvrstvy bylo utvořeno několik modelů na základě analýz elektrostatických interakcí a tepelného pohybu iontů v elektrolytu za přítomnosti elektrického pole. Prvním a nejjednodušším modelem byl Helmholtzův model. V Helmholtzově modelu byly ionty považovány za body a jeho platnost byla omezena pouze na elektrolyty s vysokou molární koncentrací iontů. Postupným vývojem modelů dvojvrstvy se z bodů představujících ionty staly nabitě atomy či molekuly obklopené elektrolytem. Jedním z pokročilejších modelů je BDM model (Bockris Devanathan Müller model) na obrázku 2.3. [1], [2]



Obrázek 2.3: BDM model dvojvrstvy

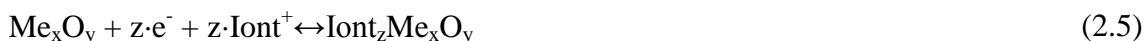
Tento model se skládá ze tří hlavních částí. První část je vnitřní Helmholtzova rovina. Tato oblast je nejbližší u elektrody a tvoří ji převážně již adsorbované molekuly rozpouštědla a ionty. Pokud by došlo k chemické reakci (přechodu elektronu) mezi elektrodou a elektrolytem, bylo by to právě v této vrstvě. Druhou vrstvou je vnější Helmholtzova rovina složená ze solvátovaných iontů, které jsou elektrostaticky přitahovány k elektrodě. Třetí vrstvou je difúzní vrstva, která složí k transportu částic.

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{l} \quad [F] \quad (2.4)$$

Kapacita dvojvrstvy je dána vztahem 2.4, kde ε představuje dielektrickou konstantu elektrické dvojvrstvy o tloušťce l , ε_0 je permitivita vakua a S plocha elektrody.

2.1.2 Pseudokondenzátory

Pseudokondenzátor, také nazýván jako Faradayův kondenzátor, je principem a konstrukcí velmi blízký akumulátorům. Elektrody se skládají z vodivých polymerů, avšak častěji z oxidů kovů. Obecně pro nabíjení a vybíjení pseudokondenzátoru pak můžeme napsat rovnici 2.5.



v praxi:

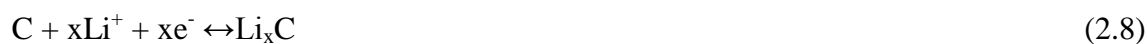


Z rovnic 2.5, 2.6 a z obrázku 2.1c je jasné, že v tomto typu již dochází k chemickým reakcím a přenosu náboje mezi elektrolytem a elektrodou. Energie je uchovávána v chemické vazbě elektrodového materiálu, kapacita pseudokondenzátoru

je dána kapacitou elektrody tvořené oxidem kovu (obrázek 2.1c, parametr C_2). Nevýhodou tohoto typu superkondenzátorů je samotný princip. Během nabíjení/vybíjení dochází k rychlejšímu stárnutí materiálu a rozměrovým změnám elektrod. Ve srovnání s předchozím typem mají pseudokondenzátory nižší účinnost nabíjení a delší časovou odezvu. Na druhou stranu vynikají velmi vysokou kapacitou. [1], [2], [4], [13]

2.1.3 Hybridní kondenzátory

Tento typ superkondenzátoru pracuje na stejném principu jako lithné akumulátory. Typické elektrochemické reakce probíhající v hybridním typu superkondenzátoru jsou:



2.2 Elektrodové materiály

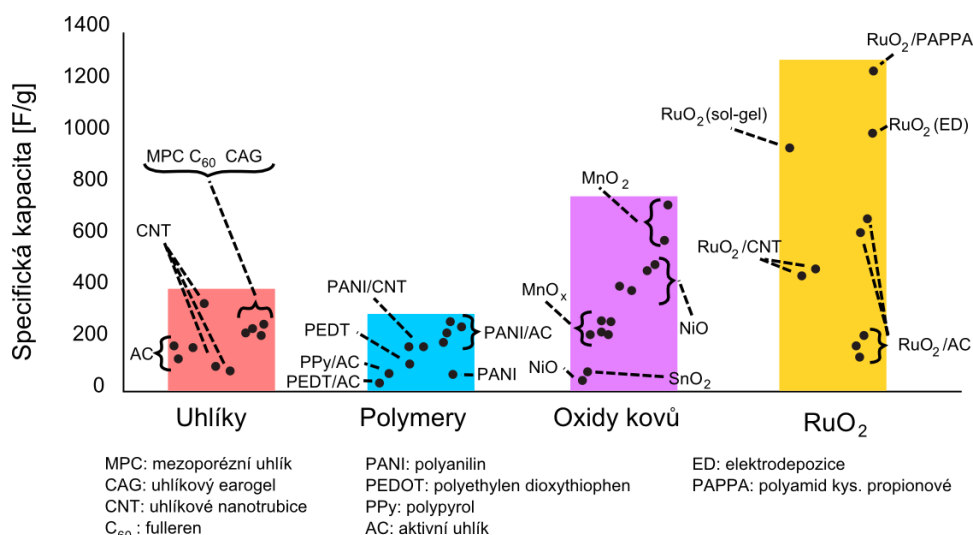
Použité elektrodové materiály ovlivňují princip uchování energie (typ superkondenzátoru) a také použitý elektrolyt.

Tabulka 2.2: Přehled vybraných typů elektrodových materiálů [14], [15], [16]

		Elektrolyt	Měrná kapacita [F/g]
Uhlíkové materiály	Aktivovaný uhlík	1 M TEABF ₄ + PC	40
	Grafit	1 M TEABF ₄ + PC	12
	Uhlíkový aerogel	1,5 M TEMABF ₄ + PC	160
	Aktivovaná uhlíková tkanina	6 mol/l KOH	208
	Nanotrubičky (vícestěnné)	1,96 M TEABF ₄ + PC	13
Oxidy kovů	RuO ₂ ·H ₂ O	0,5 M H ₂ SO ₄	650
	MnO ₂	0,5 M K ₂ SO ₄	261
	Ni(OH) ₂	3% KOH	578
	V ₂ O ₅	2 M KCl	262
	LiCoO ₂	lithný aprotický	155 mAh/g ¹⁾
	LiNi _{0,7} Co _{0,3} O ₂	lithný aprotický	190 mAh/g ¹⁾
	LiNi _{0,7} Co _{0,3} O ₂	lithný aprotický	205 mAh/g ¹⁾
	LiNi _{0,7} Co _{0,3} O ₂	lithný aprotický	220 mAh/g ¹⁾
	LiNiO ₂	lithný aprotický	200 mAh/g ¹⁾
	LiMnO ₄	lithný aprotický	120 mAh/g ¹⁾
	Vodivé polymery	PANI/aktivovaný uhlík	6 M KOH
PANI		1 M HCl	530

¹⁾ specifická kapacita při použití v Li-ion akumulátorech

Krátký přehled elektrodových materiálů je i s použitým elektrolytem a naměřenými specifickými hodnotami kapacit v tabulce 2.2. Zmíněné elektrodové materiály jsou více popsány v následujících kapitolách.



Obrázek 2.4: Specifická kapacita vybraných elektrodových materiálů [4]

2.2.1 Uhlíkové elektrodové materiály

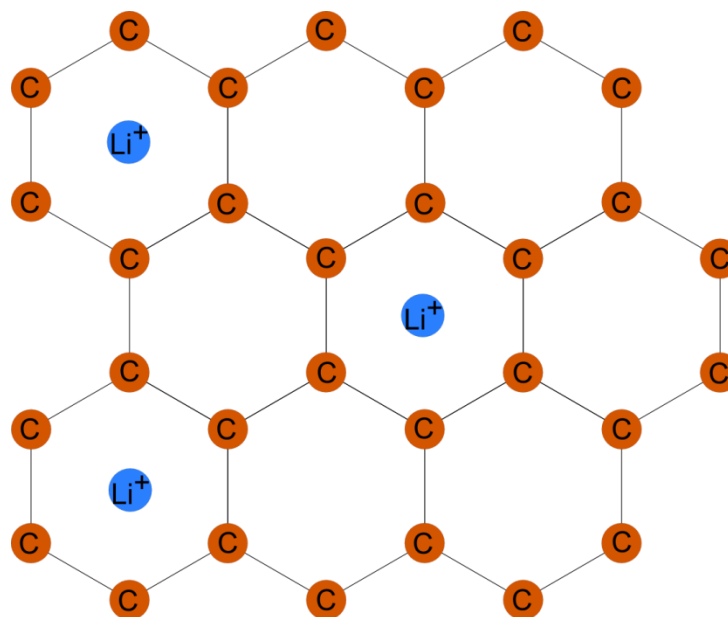
Uhlíkové materiály pro superkondenzátory musí splňovat následující požadavky:

- vysoká měrná plocha, v řádech 1000 m²/g
- dobrá elektrická vodivost jednotlivých uhlíkových částic
- dobrá smáčivost uhlíkového materiálu a přístupnost elektrolytu do pórů
- vysoká čistota uhlíkového materiálu

Při dodržení všech požadavků dostaneme elektrody s vysokým povrchem, které mají malý elektrický odpor a celý povrch je v kontaktu s elektrolytem. Chemické nečistoty mohou ovlivnit velikost elektrochemického potenciálového okna a zvýšit samovybíjení superkondenzátoru.

Uhlíkové materiály se mohou použít ve všech typech superkondenzátorů. Typy s velkou měrnou plochou mají uplatnění v EDLC typu, interkalační schopnosti uhlíkových materiálů se využívají zejména v hybridním typu a vodivé typy uhlíkových materiálů se přimíchávají s dalšími druhy aktivních elektrodových materiálů pro zvýšení konduktivity.

Zatímco v EDLC je kapacita dvojvrstvy daná plochou elektrody, v dalších typech již záleží na elektrochemické kapacitě elektrodového materiálu. V případě uhlíkových materiálů se jedná o elektrochemickou kapacitu danou interkalačními vlastnostmi grafitového typu uhlíkového materiálu. Při interkalačním procesu pronikají ionty lithia do struktury grafitu mezi jednotlivé vrstvy grafenu a umístí se do středu šestiúhelníku tvořeného atomy uhlíku. Jeden atom lithia je tedy vázán mezi 6 atomy uhlíku (rovnice 2.8 a obrázek 2.5). Teoretická kapacita grafitových materiálů pak odpovídá přibližně 372 mAh/g.



Obrázek 2.5: Umístění lithných iontů v grafenu

2.2.1.1 Uhlíkové saze

První skupinou uhlíkových materiálů jsou aktivované uhlíkové saze. Vyrábějí se z organických látek bohatých na uhlík spalováním v inertní atmosféře. Tento proces je označován jako zuhelnatění. Základními materiály jsou ropné produkty (kapalné i plynné), uhlí a dřevo. Poněkud „exotickými“ výchozími materiály jsou skořápky kokosových ořechů a kávová zrnka. Zuhelnatěním se získají uhlíkové saze.

Uhlíkové saze jsou tvořeny malými převážně sférickými částicemi. Z makroskopického hlediska se jedná o amorfní materiál. Mikroskopická struktura je tvořena neuspořádanou grafenovou strukturou.

Vysokého povrchu je dosaženo v dalším kroku přípravy, tzv. aktivačním procesem, což je kontrolovaná a částečná oxidace a to buď fyzikálně (při vysoké teplotě v oxidační atmosféře) nebo chemicky (v horké kyselině nebo zásadě). Řízeným oxidačním procesem se docílí vysoké porozity částic a potřebné velikosti pórů uhlíkového materiálu. Aktivované uhlíkové saze jsou nejpoužívanějším materiálem pro výrobu elektrod EDLC kondenzátorů. [5], [17], [18], [19], [14]

2.2.1.2 Uhlíkové tkaniny a vlákna

Dalším typem materiálu jsou aktivní uhlíkové tkaniny a vlákna. Jejich velkou výhodou je velká konduktivita (200 – 1000 S/cm) a není potřeba používat pojivo. Tento druh tkaniny, může být použit přímo jako elektrodový materiál. Vyrábí se z rayonu (vlákna z celulózy či bavlny) nebo polyakrylonitrilu. Plochu mají téměř stejnou jako uhlíkové saze, ale výroba této tkaniny je značně nákladná, takže v superkondenzátorech se tento materiál příliš neuplatňuje. [5], [17], [18], [19], [14]

2.2.1.3 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky objevil Sumio Iijima při studiu uhlíkových vláken. Uhlíková nanotrubička je tvořena grafenem srolovaným do tvaru dutého válce. Stejně jako u tuhy a fullerenu, atomy uhlíku tvoří v grafenu šestiúhelníkovou síť.

Jednotěnné nanotrubičky mohou mít průměr od 1 do 10 nm a délku řádově desítky mikrometrů až jednotky milimetrů. Konce válců mohou být otevřené nebo jsou uzavřeny polovinou molekuly fullerenu C₆₀. Kromě jednotěnných nanotrubic, existují ještě také vícetěnné, které jsou tvořeny několika pevně a těsně do sebe vsunutými jednotěnnými nanotrubicemi. [20]

Uhlíkové nanotrubičky se vyrábějí katalytickým rozkladem nejjednodušších uhlovodíků, známé jsou svým velkým měrným povrchem a velkou elektrickou vodivostí. V závislosti na podmínkách přípravy se dají vyrobit jednotěnné nebo vícetěnné nanotrubičky. Ačkoliv nanotrubičky dosahují velkých hodnot elektrické vodivosti a specifického povrchu, kapacita elektrody tvořená nanotrubicemi se pohybuje pouze od 20 F/g do 80 F/g. Jako důvod se udávají extrémní hydrofóbní vlastnosti. [5], [17], [18], [19], [14]

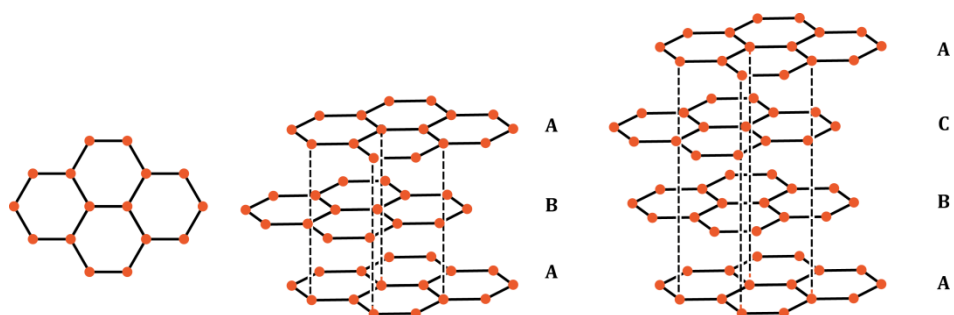
2.2.1.4 Uhlíkové aerogely

Uhlíkové aerogely tvoří poslední skupinu. Jedná se o monolitickou 3-D porézní síť složenou z uhlíkových nanočástic. Aerogely mají dobrou elektrickou vodivost (jednotky S/cm), kontrolovatelnou strukturu pórů (od 2 do 50 nm) a specifickou plochu od 400 do 900 m²/g. Nižší specifická plocha je způsobena vzájemně propojenou pórovitou strukturou. Uhlíkové aerogely se připravují sol-gel metodou (ztuhnutí koloidní suspenze), například z dihydroxyfenolu a formaldehydu. Následnou pyrolytickou oxidací dosáhneme porézního uhlíkového aerogelu. V literatuře se hovoří o specifické kapacitě v rozmezí od 50 do 100 F/g. [5], [17], [18], [19], [14]

2.2.1.5 Grafitové materiály

Z důvodu schopnosti interkalace lithných iontů do struktury grafitu je tento typ materiálu hojně využíván v lithných akumulátorech. Díky struktuře mají dobrou elektrickou vodivost a během interkalačního procesu nevykazují strukturální změny. To se projevuje na dlouhé životnosti tohoto materiálu. Po tzv. expandaci mají i dosti vysoký specifický povrch.

Grafit je složen z planárních vrstev (obrázek 2.6 vlevo) tvořených atomy uhlíku. Těmto vrstvám se také říká „grafen“. Podle strukturálního uspořádání jednotlivých vrstev lze grafit rozdělit na 2H grafit (obrázek 2.6 uprostřed) a 3R grafit (obrázek 2.6 vpravo). Tyto dva typy se liší posunutím vrstev. 2H grafit střídá dvě vzájemně posunuté vrstvy (vrstva A, B), v 3R grafitu jsou posunuty 3 vrstvy (vrstva A, B, C). [16]



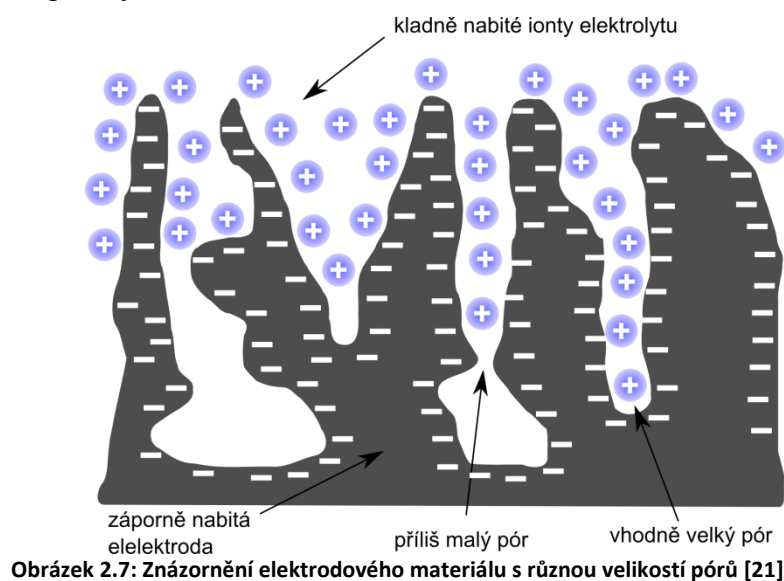
Obrázek 2.6: Struktura grafitu [16]

2.2.1.6 SEI (Solid Electrolyte Interface)

Problémem uhlíkového materiálu v kombinaci zejména s lithným elektrolytem je počáteční ireverzibilní kapacita spojená s tvorbou SEI. Tato vrstva se tvoří při formovacích cyklech důsledkem reakcí grafitu s elektrolytem, kde dochází k rozkladu elektrolytu. Při určité tloušťce je SEI vrstva nevodivá pro elektrony, ale propustná pro lithné ionty. Díky tomu se zabrání dalšímu rozkladu elektrolytu a elektroda začne mít reverzibilní kapacitní vlastnosti. Negativním důsledkem tvorby SEI je zvýšení vnitřního odporu a snížení elektrochemické kapacity článku.

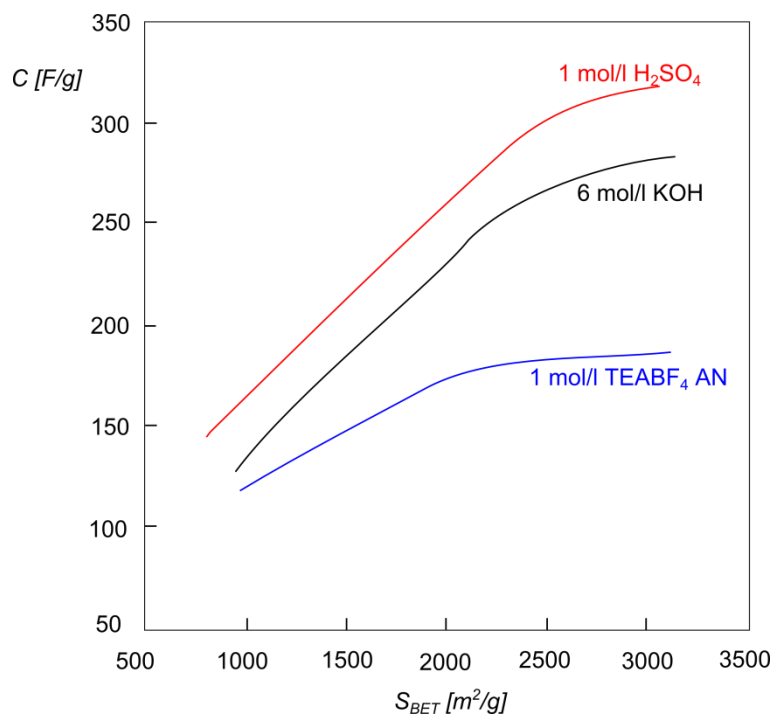
2.2.1.7 Vliv velikosti pórů na kapacitu

Z důvodu co nejvyšší kapacity a i hustoty energie musí mít elektrodový materiál vhodně velké póry, ideálně odpovídající velikosti disociovaných iontů. Uhlíkové materiály mohou mít specifickou plochu i přes $3000 \text{ m}^2/\text{g}$, ale v praxi se celá plocha neuplatňuje a to z důvodu nedostatečného množství mesopórů a tím i špatné přístupnosti celé plochy elektrodového materiálu.



Obrázek 2.7: Znázornění elektrodového materiálu s různou velikostí pórů [21]

Podle IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) se póry dle velikosti dělí na mikropóry (menší než 2 nm), mesopóry (od 2 do 50 nm) a makropóry (větší než 50 nm). Příčinou špatné přístupnosti celé plochy je rozdílná velikost disociovaných iontů a pórů elektrodového materiálu. Právě proto není potřeba mít extrémně velký měrný povrch elektrody, ale spíše materiál s co nejvíce přístupnými póry a tím i maximálně využitelným povrchem s ohledem na použitý elektrolyt.



Obrázek 2.8: Závislost měrné kapacity na ploše elektrodového materiálu [22]

Na obrázku 2.8 jsou průběhy charakterizující závislost měrné kapacity na ploše uhlíkového materiálu měřené BET analýzou. Elektrodové materiály byly změřeny ve třech typech elektrolytů – kyselý (1 mol/l H_2SO_4), zásaditý (6 mol/l KOH) a bezvodý (1 mol/l TEABF₄ v acetonitrilu).

2.2.2 Oxidačně-redukční elektrodové materiály

U oxidačně-redukčních materiálů se využívá rychlých a vratných chemických reakcí. Tyto materiály jsou velmi blízké elektrodovým materiálům pro baterie. Aby se však zajistila vysoká rychlost nabíjení superkondenzátoru, musí chemické reakce probíhat jen na povrchu elektrody. Proto se na elektrodu nanáší jen velmi tenká vrstvička pseudokapacitního materiálu. Tento typ elektrodového materiálu vyniká vysokou teoretickou kapacitou a konduktivitou.

První skupinou pseudokapacitních materiálů jsou vodivé polymery v čele s polyanilinem, polypyrolem a poly(3,4-etyléndioxithiofénem). Výhodou polymerů je jejich tvarová flexibilita, nízká hmotnost a teoreticky biologická odbouratelnost. Vodivé polymery se dosti často používají ve spojení s jinými materiály, z důvodu zvodivění povrchu částic elektrodového materiálu. Vznikají pak kompozity polymer/uhlíkový

materiál nebo polymer/lithium-oxid kovu. Proběhly i experimenty ve kterých docházelo k dopování polymeru lithnou solí [23], [24], [25]

Oxidy kovů tvoří druhou skupinu oxidačně-redukčních materiálů. Kromě ruthenia to jsou kovy jako olovo, nikl, cín a mangan. Vysoká teoretická kapacita a konduktivita je dána přítomností molekul vody v některých oxidech. Tyto molekuly tvoří na povrchu vrstvu, která usnadňuje transport elektronů a protonů. Avšak při rychlejších cyklování dochází k narušení této vrstvy, čímž se zvýší odpor materiálu a sníží kapacita. Oxidy kovů s molekulami vody dále nejsou vhodné do bezvodných elektrolytů, což je v komerční oblasti staví na okraj použitelnosti. [1], [4], [6]

Velkou skupinu materiálů vhodnou pro použití spolu s aprotickými elektrolyty tvoří aktivní materiály na bázi lithium-oxid kovu. Jedná se o materiály zkoumané též v oblasti lithných akumulátorů, kde je snaha vytvořit materiál s vysokou kapacitou ale také se schopností rychle pojmout co největší množství náboje v co nejkratším čase. Superkondenzátory s těmito materiály se v některých zdrojích označují též jako Li-ion superkondenzátory, ale častěji hybridní superkondenzátory.

Nejčastějšími typy těchto lithných materiálů jsou LiFePO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMnO_4 a jejich kompozity vzniklé přidáním vodivého polymeru nebo vysoce vodivého uhlíkového materiálu. [26], [27], [28], [29], [30], [31]

Kapacity těchto materiálů při použití v superkondenzátorech se pohybují řádově v rozmezí 130 mAh/g – 100 mAh/g při cyklování proudem 10 C – 100 C. [26] Nebo 189 F/g při 0,3 A/g a 166 F/g při 12 A/g. [27]

2.2.3 Shrnutí

Základními požadavky na elektrodový materiál je velký a využitelný povrch, co největší elektrická vodivost, možnost difúze iontů strukturou, nízká cena, netoxičnost, chemická a tepelná stabilita, dlouhá životnost a samozřejmě vysoká kapacita. Důležitým parametrem je použitelnost elektrodových materiálů v aprotických elektrolytech, které oproti vodným rozšiřují pracovní napětí z přibližně 1,2 V na 3 V a více. Problematika elektrolytů je probírána v následující kapitole.

Většina komerčních superkondenzátorů je typu EDLC, tudíž se v současnosti používají zejména uhlíkové materiály. Díky těmto materiálům superkondenzátory dosahují vysokých hodnot měrných výkonů. Slabou stránkou EDLC superkondenzátoru je měrná energie, ve které vynikají hybridní superkondenzátory.

2.3 Elektrolyty pro superkondenzátory

Elektrolyt je směs rozpouštědla a rozpuštěné soli. Jeho funkcí je transport nabitých částic superkondenzátorem. Obecně jsou pro superkondenzátory velmi důležité dvě základní vlastnosti elektrolytu, kterými jsou potenciálové okno a odpor. Energie je totiž přímo úměrná druhé mocnině svorkového napětí (vzorec 2.1) a výkon nepřímo úměrný ekvivalentnímu sériovému odporu (vzorec 2.2), který je z velké části právě dán odporem elektrolytu.

2.3.1 Konduktivita elektrolytu

Vzhledem k vysokým hodnotám proudu, kterými jsou superkondenzátory nabíjeny a vybíjeny, musí být hodnota sériového odporu R_{ESR} co nejnižší (v praxi řádově m Ω). Z toho vyplývají požadavky na vysokou konduktivitu elektrolytu.

Stejně jako v ostatních vodičích, tak i v elektrolytech platí Ohmův zákon,

$$R = \frac{U}{I} \quad [\Omega] \quad (2.9)$$

kde U je napětí a I velikost protékajícího proudu. [32] [33]

V praxi se používá konduktivita γ . Její závislost na délce vodiče l a průřezu vodiče S charakterizuje následující vzorec.

$$\gamma = \frac{l}{S \cdot R} \quad [S \cdot m^{-1}] \quad (2.10)$$

U vodičů s elektronovou vodivostí je konduktivita teplotně závislou konstantou, avšak u elektrolytů je závislá také na koncentraci elektrolytu c .

Zvoleným průřezem o ploše S projde rychlostí v za určitou dobu τ množství n iontů:

$$n = v \cdot \tau \cdot S \cdot c \quad [mol] \quad (2.11)$$

Daný počet částic s valenčním číslem z přenesou náboj Q ,

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad [C] \quad (2.12)$$

kde F je Faradayova konstanta.

V elektrolytech jsou dva druhy nosičů náboje a to anionty a kationty. Proto je celkový náboj dán součtem náboje přeneseného anionty Q_A a kationty Q_K .

$$Q = Q_A + Q_K \quad [C] \quad (2.13)$$

Celkový proud přenesený elektrolytem je pak

$$I = \frac{Q}{\tau} \quad [A] \quad (2.14)$$

Pokud do rovnice 2.10 dosadíme dle Ohmova zákona za odpor R podíl napětí a proudu a následně proud rozepíšeme jako podíl náboje a času, dostaneme rovnici.

$$\gamma = \frac{Q \cdot l}{U \cdot A \cdot \tau} \quad [\text{S} \cdot \text{m}^{-1}] \quad (2.15)$$

Do této rovnice dosadíme za náboj celkový Q z rovnice 2.13, respektive 2.12 a 2.11.

$$\gamma = \frac{(v_A \cdot z_A \cdot c_A + v_K \cdot z_K \cdot c_K)}{E} \cdot q \quad [\text{S} \cdot \text{m}^{-1}] \quad (2.16)$$

Koncentraci aniontů c_A a kationtů c_K vyjádříme pomocí stupně disociace α ,

$$c_{A,K} = v_{A,K} \cdot c \cdot \alpha \quad [\text{mol/l}] \quad (2.17)$$

kde c je koncentrace elektrolytu před disociací.

Dále zavedeme veličinu zvanou pohyblivost iontu μ danou podílem rychlosti pohybu iontu v a intenzity elektrického pole E .

Pro celkovou konduktivitu pak platí vztah

$$\gamma = \gamma_A + \gamma_K = (\mu_A \cdot v_A \cdot z_A + \mu_K \cdot v_K \cdot z_K) \cdot c \cdot \alpha \cdot q \quad [\text{S} \cdot \text{m}^{-1}] \quad (2.18)$$

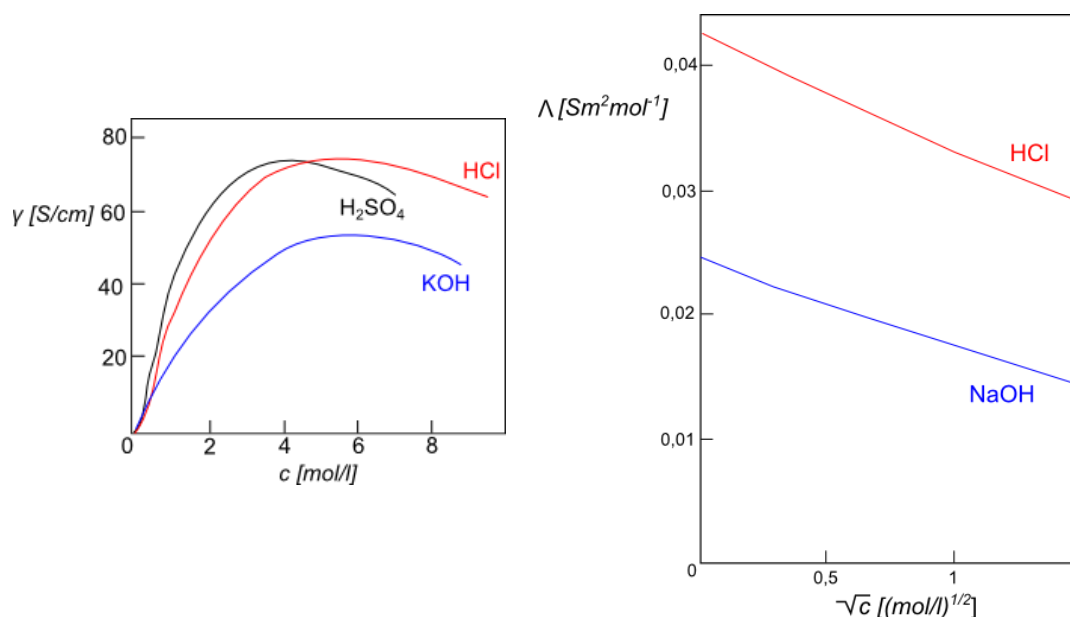
Z důvodu závislosti konduktivity elektrolytu na koncentraci c (obrázek 2.9) byla zavedena veličina nazvaná molární vodivost Λ , která je daná vztahem:

$$\Lambda = \frac{\gamma}{c} \quad [\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (2.19)$$

Použijeme-li rovnice 2.18 a 2.19, dostaneme pro molární vodivost vztah:

$$\Lambda = v_A \cdot \Lambda_A + v_K \cdot \Lambda_K \quad [\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (2.20)$$

Avšak ani molární vodivost není charakteristickou konstantou pro daný elektrolyt. Mění se zejména při zředování elektrolytů, kdy dochází ke změnám v disociaci iontů v elektrolytu (obrázek 2.9).



Obrázek 2.9: Vliv koncentrace elektrolytu na konduktivitu (vlevo) a závislost molární vodivosti na koncentraci

(vpravo) [33] [1]

U silných elektrolytů, které jsou zcela disociovány (koncentrace disociovaných molekul c_d je stejná jako analytická koncentrace c původních nedisociovaných molekul), molární vodivost klesá s rostoucí koncentrací a závislost je téměř lineární s odmocninou koncentrace. Pro dostatečně zředěné roztoky ji lze vyjádřit empirickým vztahem:

$$\Lambda = \Lambda^0 - k \cdot \sqrt{c} \quad [\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (2.21)$$

kde Λ^0 je konstanta charakterizující schopnost daného elektrolytu vést elektrický proud. Jedná se o limitní hodnotu molární vodivosti při koncentraci $c \rightarrow 0$.

$$\Lambda^0 = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda \quad [\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (2.22)$$

u slabých elektrolytů je koncentrace dána stupněm disociace α

$$\alpha = \frac{c_d}{c} = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad [-] \quad (2.23)$$

Stupeň disociace se ředěním zvětšuje, proto měrná vodivost výrazně vzrůstá s klesající koncentrací.

Konduktivitu elektrolytu ovlivňují tři základní faktory:

- Koncentrace volných nosičů náboje (kationty a anionty)
- Mobilita iontů elektrolytem
- Náboj iontů

Tyto faktory jsou dále ovlivněny:

- Rozpustností soli
- Dielektrickou konstantou rozpouštědla
- Viskozitou rozpouštědla a její teplotní závislostí
- Stupněm disociace soli na volné ionty a zamezení tvorby iontových shluků
- Elektrostatickými interakcemi mezi volnými a disociovanými ionty

Vybrané faktory a původ jejich vzniku jsou popsány níže.

2.3.1.1 Disociace soli

Pro dosažení co největšího specifického výkonu superkondenzátorů je potřeba minimalizovat jejich vnitřní odpor. To znamená, kromě dalších významných faktorů, že elektrolyt musí mít co nejmenší odpor. Toho se dá dosáhnout použitím elektrochemicky kompatibilního rozpouštědla a soli (popřípadě kyseliny nebo alkálie). Sůl musí být velmi dobře rozpustná v rozpouštědle a disociované ionty musí mít vysokou pohyblivost, nesmí se tvořit shluky iontů a v elektrolytu nesmí být částečně disociované ionty.

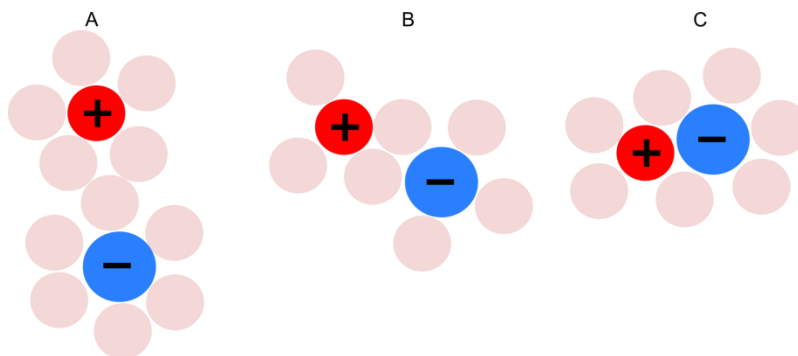
Disociace soli je dána rovnicí 2.24, kde MA je sůl o koncentraci c , α je stupeň disociace molekul soli MA a K_c je disociační konstanta.



Stupeň disociace α nabývá hodnot v rozmezí od 0 do 1. Pokud se α blíží 1, jedná se o silné elektrolyty, tzn., že sůl je kompletně rozpuštěna.

Stupeň disociace se dá rovněž vyjádřit pomocí podílu koncentrace disociovaných iontů a s koncentrací před disociací nebo také poměrem molární vodivosti s limitní molární vodivostí (viz rovnice 2.23).

V bezvodých elektrolytech je míra disociace podstatně menší než 1 z důvodu shlukování iontů. Ke shlukování často dochází mezi částečně solvatovanými ionty za vzniku iontových párů (obrázek 2.10).



Obrázek 2.10: Typy iontových párů v elektrolytu: A) solvatovaný iontový pár, B) iontový pár sdílející molekuly rozpouštědla, C) iontový pár obalený molekulami rozpouštědla

Proto je nutné používat rozpouštědla se schopností silné solvatace a tendencí úplné disociace soli. Takováto rozpouštědla mají většinou vysokou hodnotu dielektrické konstanty a mají struktury s vysokým dipólovým momentem.

2.3.1.2 Pohyblivost iontů v elektrolytu

Pohyblivost volných disociovaných iontů μ v elektrolytu za přítomnosti elektrického pole E je popsáno pomocí Stokesova zákona.

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{Q}{6\pi\eta r_{i(s)}} \quad [\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}] \quad (2.25)$$

kde v je rychlost, Q náboj, η viskozita elektrolytu a $r_{i(s)}$ je poloměr solvatovaného iontu.

Vliv solvatace na velikost solvatovaného iontu v roztoku a tím i jeho mobility dokládá skutečnost zvyšující se mobility iontů alkalických kovů $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. [1]

Z rovnice 2.25 by se mohlo zdát, že by mohla platit rovnice:

$$v/E \cdot \eta = \text{konst.} \quad (2.26)$$

Tomuto vztahu se říká Waldenovo pravidlo, které říká, že součin pohyblivosti a viskozity je v různých typech rozpouštědel o různé viskozitě konstantní.

Nicméně, ne vždy je toto pravidlo dodrženo a to z důvodů rozdílné velikosti solvatovaných iontů v různých typech rozpouštědel a reálné viskozitě, která je lokálně ovlivňována a měněna molekulami rozpouštědla, iontovými páry a shluky. S Waldenovým pravidlem lze počítat v rozpouštědlech, která nemají příliš nízkou dielektrickou konstantu, takže se zabrání iontovému párování. Velmi nevhodné je použití toho pravidla v elektrolytech složených z více rozpouštědel a to kvůli selektivní solvataci.

Podle vztahu 2.25 by se mohlo zdát, že konduktivita elektrolytu bude vyšší v rozpouštědlech s nízkou viskozitou. Nicméně tomu tak vždy není. Viskozita je ovlivněna interakcemi molekul a dipólovým momentem rozpouštědla. Tyto dva faktory stanovují dielektrickou konstantu ϵ rozpouštědla. Vysoká dielektrická konstanta (ϵ) snižuje párování iontů a zvyšuje molární vodivost. Rozpouštědla s nízkou viskozitou sice zajišťují dobrou mobilitu iontů, ale většinou také mají nízkou hodnotu ϵ a to vede ke vzniku iontových párů a následnému snížení konduktivity elektrolytu.

Proto se v oblasti bezvodých elektrolytů míchají elektrolyty z více druhů rozpouštědel. Typickým příkladem je elektrolyt z etylen karbonátu (EC) a dimetyl karbonátu (DMC) v hmotnostním poměru 1:1. EC má permitivitu 95 ale bod tání 34-37°C a viskozitu 4,61 cP (při 40°C), takže v běžných provozních podmínkách superkondenzátorů a Li-ion akumulátorů by byl nepoužitelný. Smícháním s DMC o permitivitě 3,12, bodem tání 2,4 a viskozitě 0,59 cP získáme rozpouštědlo velmi oblíbené v oblasti superkondenzátorů a Li-ion akumulátorů.

2.3.1.3 Vliv dielektrické konstanty rozpouštědla

Dielektrická konstanta rozpouštědla stanovuje interakční energii E mezi ionty ve vzdálenosti x ,

$$E = \frac{(z_1 q) \cdot (z_2 q)}{\epsilon x} \quad [\text{J}] \quad (2.27)$$

kde z_1 a z_2 valenční čísla iontů. E je energie vyjadřující tendenci iontů se přitahovat/odpuzovat a to dle znaménka a velikosti valenčních čísel.

Rovnice 2.27 platí spíše pro interakce dlouhého dosahu, pokud vzdálenost mezi ionty x odpovídá součtu poloměrů iontů nebo poloměru solvatovaných iontů $r_{i(s)}$ platí pak rovnice (2.28).

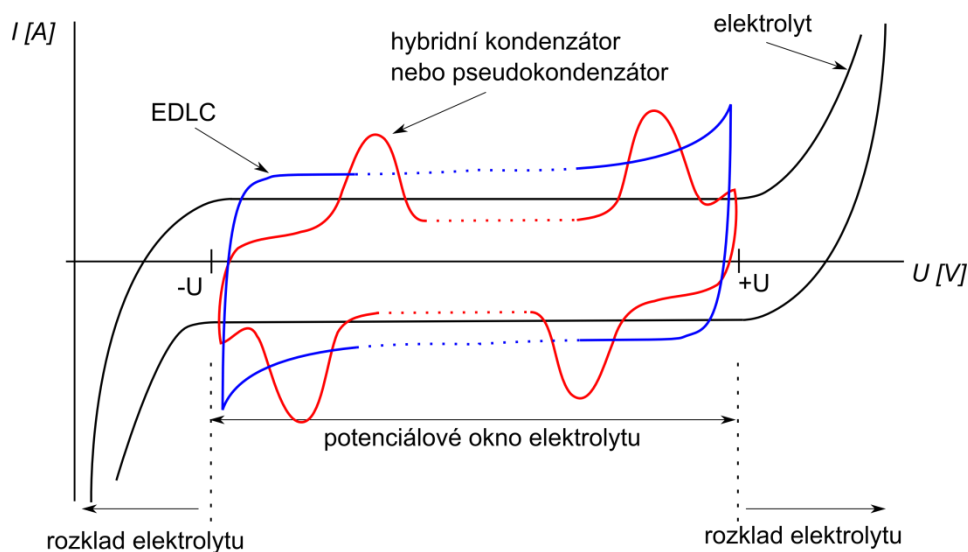
$$E_{(\text{iontového páru})} = \frac{(z_1 q) \cdot (z_2 q)}{\varepsilon(r_{i(s)^+} + r_{i(s)^-})} \quad [\text{J}] \quad (2.28)$$

Pokud je interakční energie E větší než kT , pak je stupeň disociace α velmi malý a dochází ke značnému párování iontů.

V některých případech (obrázek 2.10), kdy solvatované ionty nebo páry sdílejí molekuly rozpouštědla, je pak vzdálenost iontů x menší než součet poloměrů solvatovaných iontů. Ve slabě solvatujících rozpouštědlech mohou ionty s opačným nábojem dokonce přijít do kontaktu (obrázek 2.10c).

2.3.2 Potenciálové okno elektrolytu

Potenciálové okno je dáno elektrochemickou stabilitou rozpouštědla, použité soli a elektrodovým materiálem. V případě EDLC nesmí docházet k žádným chemickým reakcím elektrolytu s elektrodovým materiálem. U pseudokapacitorů a hybridních kondenzátorů musí docházet k velmi rychlým a vratným elektrochemickým reakcím mezi ionty soli rozpuštěné v elektrolytu a aktivním elektrodovým materiálem, ale při potenciálu menším než je rozkladné napětí elektrolytu.



Obrázek 2.11: Potenciálové okno elektrolytu

Na obrázku 2.11 je znázorněno potenciálové okno elektrolytu (černý průběh), pracovní okno EDLC (modrý průběh) a pracovní okno pseudokondenzátoru či hybridního kondenzátoru (červený průběh). Superkondenzátor musí pracovat v napěťovém rozmezí $-U$ až $+U$. Mimo tento rozsah již dochází k rozkladu elektrolytu, může dojít k depozici soli na elektrodu, k vysokému přebíjení nebo hlubokému vybíjení elektrod.

2.3.3 Typy elektrolytů

V superkondenzátorech se používají dva základní typy kapaných elektrolytů. Jsou to vodné a aprotické. Z obou typů pak lze připravit i gelový elektrolyt

2.3.3.1 Vodné elektrolyty

Vodné elektrolyty jsou na bázi kyselin či alkálií. Mají vysokou konduktivitu, ale malé elektrochemické okno. Teoretická hodnota rozkladného napětí vodných elektrolytů je 1,23 V. Tato velikost je ovlivněna (většinou zvýšena) přepětím na elektrodách, které je dáno použitým elektrodovým materiálem.

Nejpoužívanějším vodným elektrolytem je H_2SO_4 (30 hm%) o konduktivitě 750 mS/cm a KOH (29 hm%) 540 mS/cm. [34]

Z důvodů malého potenciálového okna nejsou tyto elektrolyty v praxi rozšířené. Často se používají v publikacích zabývající se oxidačně-redukčními elektrodovými materiály na bázi ruthenia, niklu, cínu a olova.

2.3.3.2 Aprotické elektrolyty

Aprotické elektrolyty jsou běžně používány v komerčních superkondenzátorech. Vynikají velkým elektrochemickým oknem a z toho vyplývá vysoké svorkové napětí článku, které může dosahovat až 4 V. Energie uchovaná v superkondenzátoru roste s druhou mocninou svorkového napětí podle rovnice 2.1, díky čemuž je potenciálové okno elektrolytu velmi důležitým parametrem. Nevýhodou aprotických elektrolytů, ve srovnání s vodnými elektrolyty, je nižší konduktivita a z toho vyplývající vyšší R_{ESR} superkondenzátoru, vyšší cena a vyšší nároky na čistotu výrobních prostor a chemikálií.

Bezvodné elektrolyty jsou tvořeny organickými rozpouštědly typu propylen karbonát, etylen karbonát, dietyl karbonát, dimetyl karbonát, acetonitril a solemi s tetraalkylamonnými nebo lithnými kationty a fluoroborátovými, fluorofosfátovými anionty. Lithné soli je nutné použít v hybridních typech superkondenzátorech z důvodu interkalace Li^+ do elektrodového materiálu. V superkondenzátorech pracujících na principu elektrochemické dvojvrstvy je snaha se lithným solím vyhnout a to z důvodu depozice lithia na elektrodách, proto se spíše používají tetraalkylamonné soli.

Tabulka 2.3: Vybrané vlastnosti organických rozpouštědel [34], [35]

	v_t [°C]	v_v [°C]	ρ [g/ml]	ε [-]	η [mPa·s]
Dimetyl karbonát (DMC)	2,4	90	1,06	3,12	0,59
Dietyl karbonát (DEC)	-43,0	126	0,97	2,82	2,80
γ – butyrolacton (γ BL)	-43,3	204	1,13	39,00	1,73
Propylen karbonát (PC)	-48,8	242	1,20	66,14	64,92
Etylen karbonát (EC)	36,4	248	1,32	89,78	4,61 ¹⁾
Acetonitril (AN)	-45	82	0,79	35,94	0,34

Pozn.: ¹⁾ při teplotě 40 °C

V tabulce 2.3 jsou vypsány základní vlastnosti organických kapalin jako teplota tání, teplota varu, hustota, permitivita a viskozita. Tato rozpouštědla se nejčastěji vyskytují v publikacích týkajících se superkondenzátorů a Li-ion akumulátorů. Při volbě rozpouštědla je důležité se řídit právě těmito parametry. Je důležité použít rozpouštědlo o co nejnižším bodu tání, nejvyšším bodu varu, nízké hustotě, vysoké dielektrické konstantě a nízké viskozitě. Správnou volbou se zajistí funkčnost v širokém rozsahu teplot a vysoká konduktivita. V praxi se běžně používají dvojfunkční i trojfunkční směsi organických kapalin pro zajištění kompatibility s elektrodami a výše zmíněné vysoké relativní permitivity a tekutosti (např. hojně užívaná směs EC-DMC nebo EC-DEC).

Z důvodu zajištění elektrochemických reakcí uchovávajících elektrickou energii a také z důvodu maximální konduktivity elektrolytu je potřeba vybrat správnou sůl. Pro lithné akumulátory a superkondenzátory bateriového typu to je lithná sůl (LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBOB , LiCF_3SO_3) u elektrolytů pro EDLC se může použít také lithná sůl, ale z důvodu ještě vyšší vodivosti a vyhnutí se problémům s depozicí lithia na elektrodě se častěji používají kvartérní amonné soli jako TEABF_4 , TEAClO_4 , TEAPF_6 , TBAPF_6 , TBABF_4 , TBAClO_4 . [36], [37]

Tabulka 2.4: Anodická napětí vybraných elektrolytů [34], [35]

Rozpouštědlo	Sůl	Pracovní elektroda	E_a [V]
PC	TEABF_4	GC	6,6
	LiClO_4	Pt	4,7
	LiClO_4	Au	5,5
	LiAsF_6	Pt	4,8
DMC	TEABF_4	GC	6,7
	LiPF_6	GC	6,3
DEC	TEABF_4	GC	6,7
DME	TEABF_4	GC	5,1
	LiClO_4	Pt	4,5
	LiAsF_6	Pt	4,5
AN	TEABF_4	GC	4,27

V tabulce 2.4 jsou uvedena anodická rozkladná napětí různých typů elektrolytů. Napětí bylo měřeno vůči lithné referenční elektrodě na různých typech pracovních elektrod, jmenovitě: Au – zlato, GC – glassy carbon, Pt – platina. Proud, při kterém byly potenciály změřeny, není znám. V případě elektrolytů bez Li^+ iontů byl jako referenční elektroda použit Ag drátek.

Tabulka 2.5: Konduktivita vybraných elektrolytů [34], [35]

Elektrolyt	Konduktivita [mS/cm]
1M LiBF ₄ v PC	3,4
1M LiBF ₄ v EC/DMC	4,9
1M LiPF ₆ v PC	5,8
1M LiPF ₆ v EC/DMC	10,7
1M LiClO ₄ v PC	5,6
1M LiClO ₄ v EC/DMC	8,4
1M TEABF ₄ v PC	12,7
1M TEABF ₄ v EC/DMC	24,7
1 M TEABF ₄ v AN	48

Problémem u aprotických elektrolytů je požadavek na jejich vysokou čistotu. Negativní vliv na elektrochemickou stabilitu může mít i jen absorbovaná vlhkost, která podporuje vedlejší reakce vedoucí k samovybíjení a korozi. Protože se jedná o organická rozpouštědla je potřeba brát také ohled na jejich hořlavost a bod vzplanutí.

2.3.3.3 Iontové kapaliny

Do skupiny aprotických elektrolytů patří také iontové kapaliny. Jsou to látky složené z organického kationtu a anorganického nebo organického aniontu. V dřívě byly tyto materiály kapalné pouze při vyšších teplotách, ale dnes se na trhu vyskytují iontové kapaliny s bodem tání i kolem -70 °C. Hlavní výhody iontových kapalin jsou: nulová tenze par, vysoká termostabilita, nízká toxicita a nehořlavost. [38], [39], [40]

V závislosti na složení iontové kapaliny (typu aniontu a kationtu) dosahují rozdílných elektrochemických oken a to v rozmezí od 3 V do 6 V, což je zejména pro EDLC velmi důležitá vlastnost elektrolytu. Další nutností pro aplikaci v superkondenzátorech je vysoká konduktivita. Ta se u iontových kapalin běžně pohybuje v rozmezí od 1 mS/cm až 30 mS/cm, což odpovídá aprotickým kapalným elektrolytům. [41], [42]

Tabulka 2.6: Vlastnosti vybraných iontových kapalin [38], [39], [40], [41], [42]

Iotová kapalina	Konduktivita [mS/cm]	Elektrochemické okno [V]
1-etyl-3-metylimidazolium dikyanamid	27	2,9
1-etyl-3-metylimidazolium thiokyanát	21	2,3
Triethylsulphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	8,2	5,5
N-metyl-N-trioctylamonium bis(trifluoro-methylsulfonyl)imid	2,2	5,7
N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoro-methylsulfonyl)imid	2,1	6,6
1-etyl-3-metylimidazolium tetrafluoroborát	12	4,3
1-etyl-3-metylimidazolium trifluoromethylsulfonát	8,6	4,3

Problém praktického použití je vysoká viskozita, například pro EMImBF₄ se udává 37,7 cP při teplotě 295 K. Za účelem snížení viskozity se připravují směsi iontových kapalin s různými typy rozpouštědel (voda, organická rozpouštědla). Při vhodném poměru dojde ještě ke zvýšení konduktivity elektrolytu, avšak lze očekávat snížení elektrochemického okna v závislosti na typu rozpouštědla.

2.3.3.4 Gelové polymerní elektrolyty

Polymerní elektrolyt může být obecně definován jako membrána, která umožňuje přenos nabitých částic. Polymerní elektrolyty můžeme rozdělit na suché pevné polymerní elektrolyty a gelové polymerní elektrolyty. Představitelem suchých polymerních elektrolytů byly elektrolyty na bázi polyetylenoxidu (PEO). Tyto gely ale mají při pokojové teplotě velmi nízkou konduktivitu (řádově 10⁻⁸ S/cm). Nízká konduktivita je způsobena tím, že PEO slouží jako polymerní matrice a zároveň jako rozpouštědlo, pohyblivost iontů je tedy velmi omezena. Díky nízké konduktivitě je tento elektrolyt prakticky nepoužitelný v elektrochemických zdrojích energie. [43], [44]

Gelové polymerní elektrolyty (GPE) nebo také tzv. plastifikované elektrolyty využívají kohezivní vlastnosti pevné látky a difúze iontů v kapalině, čímž se výrazně zvýší jejich konduktivita a to až na jednotky mS/cm. GPE se skládají z polymeru, anorganické soli a organické kapaliny - rozpouštědla. Polymerní síť zabraňuje úniku kapalných částí, má za úkol zadržet co největší množství kapalného elektrolytu a dává gelu vlastnosti pevné látky. Organická kapalina slouží jako plastifikátor a zajišťuje vodivostní vlastnosti a zvyšuje mechanickou pružnost.

Tabulka 2.7: Nejčastěji používané polymery

Název	Vzorec	Teplota skelného přechodu [°C]	Bod tání [°C]
PEO	- (CH ₂ -CH ₂ O) _n -	-64	65
PAN	- (CH ₂ -CH(-CN)) _n -	125	317
PMMA	- (CH ₂ C(-CH ₃)(-COOCH ₃)) _n -	105	160
PVdF	- (CH ₂ -CF ₂) _n -	-40	171
PVdF-HFP	- (CH ₂ -CF ₂) _n (CF ₂ -CF(CF ₃)) _m -	-90	135
SPMA	- (CH ₂ =C(-CH ₃)-CO ₂ -(CH ₂) ₃ -Si-(OCH ₃) ₃) _n -	-48	110

Gelové polymerní elektrolyty můžeme připravit dvěma postupy. Ve vědeckých publikacích je hodně používaná metoda spočívající v rozpuštění polymeru v organickém rozpouštědle s nízkým bodem varu. Poté se do směsi přidá anorganická sůl a organická kapalina s vysokým bodem varu. Odpařením rozpouštědla získáme gelový elektrolyt. Výhodou této metody je snadná příprava gelu, avšak je zde omezená možnost modifikace gelového elektrolytu po stránce délce řetězce a síťování polymeru.

Výběr několika typů elektrolytů, jejich složení a konduktivita při pokojové teplotě je v tabulkách 2.8 až 2.11.

Tabulka 2.8: Vybrané gelové elektrolyty připravené rozpuštěním polymeru [45], [46], [47], [48], [49], [50], [51], [52], [53], [54], [55]

Polymer	Rozpouštědlo	Elektrolyt	Konduktivita [mS/cm]
PAN	PC	TEABF ₄ , PC	5
PAN	PC, EC	Mg(CF ₃ SO ₃) ₂ , PC, EC	2,5
PMMA	PC, EC	MgTr, PC, EC	0,3
PMMA	PC, EC	LiBOB, PC, EC	3,27
PMMA	PC, EC	TEAClO ₄ , PC, EC	6,3
PMMA	PC, EC	NaClO ₄ , PC, EC	5,5
PAN	AN	LiClO ₄ , PC, EC	1,34
PAN	EC, PC	LiTFSI, EC, PC	2,5
PEO	AN	EMICF ₃ SO ₃	0,1

Druhá metoda je založená na polymeraci monomeru (popřípadě směsi monomerů). Polymerace je iniciována iniciátory a to buď pomocí UV záření nebo teplem, přičemž výsledné vlastnosti gelového elektrolytu by neměly být ovlivněny metodou polymerace. Výhodou přípravy gelu z monomeru je možnost široké optimalizace složení gelového elektrolytu. Nevýhodou jsou vyšší nároky na čistotu monomerů a inertní atmosféry.

Tabulka 2.9: Vybrané gelové elektrolyty polymerované UV zářením [56], [57], [58]

Gel na bázi	Iniciátor	Síťovadlo	Elektrolyt	Konduktivita [mS/cm]
PEM/SMA = 7/3 (hm. poměr)	2,2-dimethoxy-2-fenylacetofenon	bez síťovadla	LiBF ₄	0,028
BDD	benzoin metyl ether	bez síťovadla	LiTFSI γBL	2,3
PEMA		EDMA		0,23
PEOEMA		HexadiMA	LiClO ₄ PC	0,23
PMMA	benzoin etyl ether	EDMA		0,13

Tabulka 2.10: Vybrané gelové elektrolyty polymerované teplotním iniciátorem [59], [60], [61], [62]

Gel na bázi	Iniciátor	Síťovadlo	Elektrolyt	Konduktivita [mS/cm]
			LiBOB PC	0,46
PEOEMA	AIBN	HexadiMA	LiBOB PC/EC	0,5
			LiBOB DEC/EC	0,5
			LiClO ₄ PC	0,18
PMEOA	AIBN	bez síťovadla	LiClO ₄	0,09
PAEOA				
PEDA	AIBN	bez síťovadla	LiClO ₄ , EC, PC, γBL	2,7
PEDA	BPO	bez	LiClO ₄	0,0013

PEDA-PEG	síťovadla	0,00055
PEDA-PEG-cp		0,0028

V mnoha publikacích se píše o gelech na bázi PVdF nebo PVdF-HFP. Zde se již jedná spíše o velmi porézní membrány či separátory, které se napustí daným elektrolytem.

Tabulka 2.11: Vybrané gely na bázi PVdF [63], [64], [65]

Gel na bázi	Elektrolyt	Konduktivita [mS/cm]
PVdF-HFP	LiPF ₆ , DMC, EMC, EC	2,93
PVdF-HFP	[EDi-MIM][BF ₄], PC, Mg(ClO ₄) ₂	8,4
PVdF	TEABF ₄ , EC, PC	2,35

Konduktivita gelového polymerního elektrolytu je dána konduktivitou kapalného elektrolytu a schopností transportu iontů polymerní strukturou. V té je potřeba optimalizovat délku řetězců a jejich propojení (síťování). Pro zvýšení konduktivity jsou připravovány gely tvořené různými typy polymerů. Většinou se jedná o dva typy za vzniku tzv. kopolymeru. Další možností je přidavek částic snižujících krystalinitu polymeru. Většinou se jedná o elektricky nevodivé nanočástice jako Al₂O₃, CuO, TiO₂, BaTiO₃, SiO₂. [34], [44], [51],

Polymerní elektrolyty ve srovnání s kapalnými snižují riziko vnitřního zkratu, zabraňují prosakování elektrolytu a omezují samovybíjení. V současné době mají stále ještě nižší konduktivitu než kapalně elektrolyty, což je zejména v superkondenzátorech negativní vlastnost.

2.4 Shrnutí

Základní požadavky na elektrolyty pro superkondenzátory jsou:

- vysoká konduktivita
- široké elektrochemické okno
- široký rozsah pracovních teplot

Požadavky na vysokou konduktivitu a široké elektrochemické okno vyplývají ze vzorců 2.1 a 2.2, které charakterizují maximální výkon P_{max} a uchovanou energii E .

V praxi se zejména díky širokému elektrochemickému oknu nejčastěji používají bezvodé elektrolyty, na které jsou pro zajištění dostatečné konduktivity kladeny následující požadavky:

- co nejnižší viskozita rozpouštědla
- vysoká schopnost rozpouštědla disociovat sůl
- minimální iontové párování a tvorba shluků

Ze skupin bezvodých elektrolytů jsou nejvíce používány kapalné elektrolyty na bázi organických rozpouštědel spolu s lithnou nebo tetraalkylamonnou solí (dle typu superkondenzátoru). Vědecké články se velmi zabývají gelovými elektrolyty, jejichž největším nedostatkem je v současnosti nízká konduktivita ve srovnání s kapalnými elektrolyty. Pozornost je věnována iontovým kapalinám, kde největší překážkou pro komerční použití je jejich vysoká cena.

3 Cíle dizertační práce

Cílem dizertační práce je studium vlastností materiálů vhodných pro elektrochemické kondenzátory typu EDLC za účelem stanovení elektrodových materiálů a elektrolytů vhodných pro tento typ superkondenzátoru.

3.1 Cíle dizertační práce v oblasti elektrodových materiálů

V této oblasti jsou studovány vlastnosti různých forem komerčně dostupných uhlíkových materiálů. Cílem je vybrat co nejvhodnější komerčně dostupný materiál pro použití v EDLC kondenzátorech.

3.2 Cíle dizertační práce v oblasti elektrolytů

Ve většině publikovaných článků zabývajících se studiem elektrodových materiálů je měření prováděno ve vodných elektrolytech. Vodný elektrolyt zaručí sice vyšší hodnoty kapacit, avšak pro praktické využití je dobré znát vlastnosti materiálu měřené v aprotických elektrolytech.

Úkolem je charakterizace různých druhů aprotických rozpouštědel a několik typů solí s cílem nalézt elektrolyt s vysokou konduktivitou a s širokým elektrochemickým oknem a vybrané kapalně elektrolyty pak použít v gelových polymerních elektrolytech.

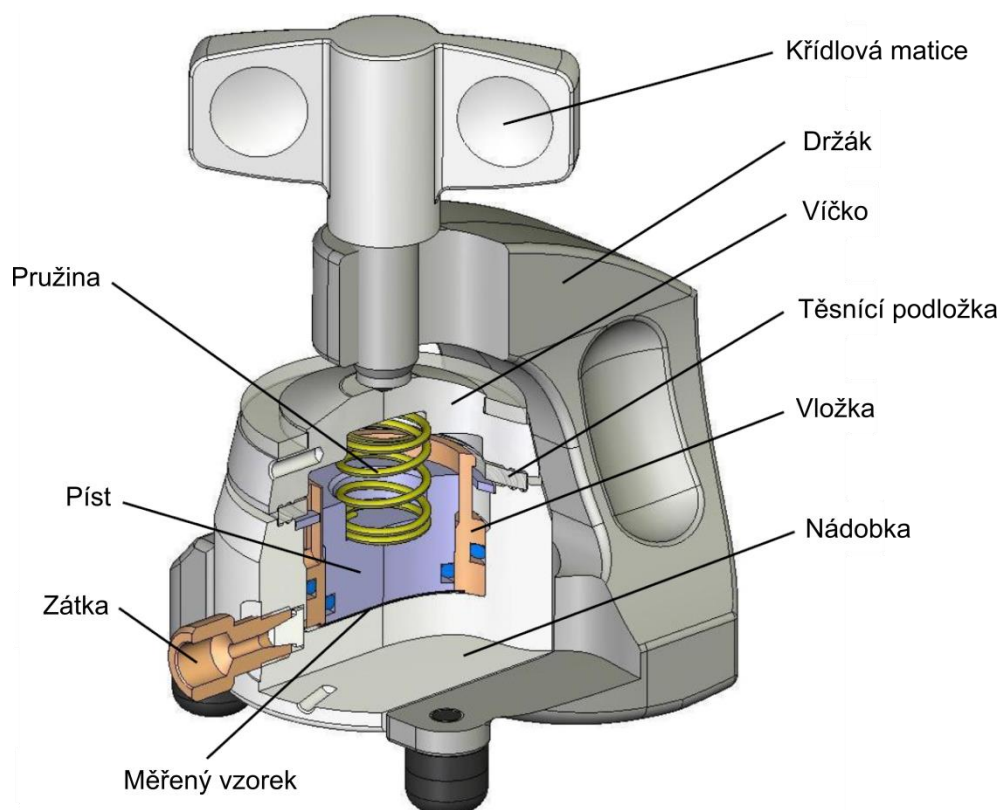
V oblasti gelových elektrolytů je cílem stanovit co nejvhodnější poměr polymeru a elektrolytu za účelem zajištění vhodných mechanických a vodivostních vlastností.

4 Experimentální část

Všechny experimenty byly provedeny v laboratořích Ústavu elektrotechnologie.

4.1 Sestavení pracoviště a měřící metody

Základem měřícího pracoviště jsou potenciostaty od firmy Bio-Logic Science Instruments[®] typu VSP[®] a VMP[®]. Na tomto zařízení byla provedena veškerá elektrochemická měření. Pro testování elektrodových materiálů a gelových polymerních elektrolytů byly použity komerční cely od firmy EL-CELL, typ ECC-STD (obrázek 4.1), konduktivita kapalných elektrolytů byla měřena dvouelektrodovou vodivostní celou THETA '90, typ KC 503.



Obrázek 4.1: Měřící cela ECC-STD [66]

Ve všech experimentech se pracovalo s aprotickým elektrolytem. Proto byly cely kompletovány a elektrolyty míchány v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou.

Podmínky přípravy a parametry měření jsou podrobně popsány u každého experimentu.

4.1.1 *Cyklická voltametrie*

Cyklická voltametrie (CV) je jedna z nejrozšířenějších elektrochemických metod k získání kvantitativních informací o elektrochemických reakcích a procesech na elektrodě. Při měření je potenciál na zkoumané elektrodě lineárně zvyšován od počátečního napětí ke koncovému (dopředný scan), následně je potenciál lineárně snižován k počátečnímu napětí (zpětný scan). Rychlost změny napětí za jednotku času se označuje jako scan rate. Ve většině případů se provádí několik po sobě jdoucích cyklů a to za účelem zjištění cyklovatelnosti elektrody nebo elektrolytu.

Sledovanou veličinou při CV je proud protékající mezi elektrodami. Pro interpretaci výsledků se používá grafické znázornění závislosti proudu na napětí, tzv. voltamogram.

4.1.2 *Lineární voltametrie*

Lineární voltametrie (LSV, Linear Sweep Voltammetry) patří stejně jako cyklická voltametrie mezi voltametrické techniky sledující závislost proudu procházejícího proudem analyzovaným systémem na s časem lineárně rostoucím/klesajícím potenciálu. Grafická závislost proudu na napětí se nazývá polarizační křivka.

4.1.3 *Galvanostatické cyklování*

Při galvanostatickém cyklování (GC) se sleduje odezva napětí pracovní elektrody na konstantním proudu. Podle průběhu napětí v čase a polarity proudu lze stanovit potenciál elektrochemické reakce a kapacitu elektrodového materiálu.

Opakováním nabíjení a vybíjení lze stanovit cyklovatelnost materiálu. Galvanickým cyklováním se často měří stabilita kapacity elektrodového materiálu při různých proudové zátěži.

4.1.4 *Elektrochemická impedanční spektroskopie*

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je založena na vybuzení elektrochemické cely sinusovým signálem a sleduje se odezva. Budící signál může být buď napěťový, pak je odezvou proud, nebo proudový, to se pak sleduje napětí. Elektrochemickou impedanční spektroskopií lze studovat chemické i fyzikální procesy probíhající na rozhraní elektrolytu a elektrody.

Studované procesy lze popsat pomocí elektrotechnických součástek jako je R (rezistor), C (kondenzátor) nebo L (cívka). V elektrochemii dále ještě existují prvky jako je W (Warburgova impedance) nebo Q (prvek s konstantní fází, označován také jako CPE – Constant Phase Element). Warburgova impedance charakterizuje difúzi iontů a Q neideální kapacitní chování systému. Vzhledem ke složitosti

elektrochemických procesů je ve většině případů nutné použít ekvivalentní obvod složený ze sériové a paralelní kombinace více prvků.

4.2 Elektrodové materiály

V oblasti elektrodoových materiálů na bázi uhlíku byly zkoumány různé typy komerčně dostupných uhlíkových materiálů. Podrobný seznam je v tabulce 4.1, kde jsou uvedeny skupiny uhlíkových materiálů, typy a výrobci.

Tabulka 4.1: Zkoumané uhlíkové materiály

Skupina uhlíkových materiálů	Výrobce	Typ
Uhlíkové saze/aktivované uhlíkové saze	Cabot	Vulcan XC72R
		Vulcan 3
		Vulcan 6
		Vulcan P
		Vulcan M
		Vulcan 7H
	Unipetrol	Black pearls 2000
		Chezacarb A
		Chezacarb B
		Azo
Norit	GL 50	
	SA Super	
	Super 30	
	Supra 30	
	MV 995	
Přírodní grafit	Graphite Týn	PM 995
		P 995
		VA 995
		VR 995
		Timrex E-BE90
	Timcal	
Mikromleté přírodní grafity	Graphite Týn	CR 5 995
		COND 8 96
		CR 5 96
		EG 290
Expandovaný grafit	AMG Mining AG	Timrex SFG 75
		V-HF1
		V-HF2
		M 399
		Grafit 385
		Grade 2080

Všechny uhlíkové elektrodové materiály byly získány od komerčních dodavatelů. Chemikálie potřebné pro přípravu elektrolytu byly zakoupeny ve firmě Sigma-Aldrich,

uskladněny v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou a použity bez předchozího čištění.

4.2.1 Příprava uhlíkových elektrod

Uhlíkový materiál byl smíchán s destilovanou vodou a etylalkoholem v poměru 0,5 g : 50 ml : 5 ml. Tato směs byla hodinu míchána. Účelem bylo odstranit ve vodě a alkoholu rozpustné nečistoty. Po jedné hodině byla směs přefiltrována a vysušena. Poté bylo do směsi přidáno 10 hm.% PVdF (polyvinyliden fluorid) spolu s N-methylpyrolidonem (NMP). PVdF sloužilo jako pojivo elektrodového materiálu. Připravený materiál byl nanesen na hliníkovou fólii a vložen do sušárny. Sušení probíhalo po dobu 24 hodin při teplotě 60 °C. Po sušení se z fólie výsečnickem vysekly elektrody, které po zalisování silou 5 t/m² byly připraveny pro měření.

4.2.2 Měřicí pracoviště a metody

Z připravených elektrod byl vždy připraven symetrický kondenzátor tvořený dvěma stejnými kruhovými elektrodami oddělenými separátorem ze skleněných mikrovláken (typ: Z-4, Papírna Pernštejn s.r.o.). Separátor byl napuštěn 1 mol/l TEABF₄ EC:DEC (1:1 hm.) elektrolytem. Takto sestavený kondenzátor byl měřen v elektrochemické cele ECC-STD. Příprava kondenzátoru a vložení do měřící cely byly prováděny v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou. Testování díky použité cele mohlo být prováděno na vzduchu. Pro elektrochemickou charakterizaci byl použit potenciostat firmy BioLogic typ VMP ovládaný softwarem EC-Lab.

4.2.2.1 Zrychlené měření

Připravený kondenzátor byl nejdříve měřen zrychlenou měřicí procedurou skládající se z elektrochemické impedanční spektroskopie, dvou galvanických cyklování a cyklické voltametrie. Poslední byla opět elektrochemická impedanční spektroskopie. Jednotlivé parametry měření jsou uvedeny v tabulce 4.2.

Měřicí procedura začíná impedanční spektroskopií z důvodu ověření funkčnosti kondenzátoru. V případě naměření chybného impedančního spektra způsobeného nesprávnou kompletací kondenzátoru, byla procedura ukončena. Chybná kompletace kondenzátoru se na impedančním spektru projevila v případě zkratu téměř nulovým vnitřním odporem a v případě nedostatku elektrolytu velmi vysokými hodnotami vnitřního odporu. Po impedanční spektroskopii následovala dvě galvanická cyklování lišící se nabíjecím/vybíjecím proudem. Z tohoto cyklování byly vypočteny hodnoty kapacit při různém proudovém zatížení. Po galvanickém cyklování následovala cyklická voltametrie, ze které byla vypočtena kapacita. Z voltamogramu bylo posuzováno, zda během nabíjení a vybíjení dochází k chemickým reakcím. Celá procedura byla ukončena po druhé impedanční spektroskopii, ze které byla opět spočítána kapacita kondenzátoru.

Tabulka 4.2: Parametry měřících metod zrychleného měření

EIS 1			
U_{ss}	f_{min}	f_{max}	U_a
0 V	10 mHz	1 MHz	10 mV
GC 1			
$I_{nab/vyb}$	U_{min}	U_{max}	počet cyklů
50 μ A	0,1 V	2 V	5
GC 2			
$I_{nab/vyb}$	U_{min}	U_{max}	počet cyklů
100 μ A	0,1 V	2 V	5
CV			
scan rate	U_{min}	U_{max}	počet cyklů
10 mV/s	0,1 V	2,5 V	5
EIS 2			
U_{ss}	f_{min}	f_{max}	U_a
0	10 mHz	1 MHz	10 mV

kde U_{ss} je stejnosměrné předpětí, $f_{min/max}$ nejnižší/nejvyšší frekvence, U_a amplituda sinusového signálu, $I_{nab/vyb}$ velikost nabíjecího/vybíjecího proudu, $U_{min/max}$ napětíové limity a scan rate (rychlost polarizace) udává změnu napětí v čase.

Účelem zrychleného měření bylo vybrat ze zkoumaných vzorků uvedených v tabulce 4.1 dle dosažených kapacit vhodné uhlíkové materiály pro další cyklování.

4.2.2.2 Dlouhodobé cyklování

Dle výsledků získaných ze zrychleného měření byly vybrány vzorky uhlíkových materiálů, ze kterých byl opět sestaven kondenzátor a podroben měření. Měřící procedura začínala zrychleným měřením, poté následovala cyklická voltametrie s různými rychlostmi polarizace (1 mV/s, 10 mV/s, 100 mV/s) a galvanostatické cyklování s různou velikostí nabíjecích/vybíjecích proudů (10 mA/g, 100 mA/g, 1 A/g). Celá měřící procedura je podrobněji uvedena v tabulce 4.3.

Tabulka 4.3: Parametry měřících metod dlouhodobého cyklování

EIS 1				
	U_{ss}	f_{min}	f_{max}	U_a
	0 V	10 mHz	1 MHz	10 mV
GC 1				
Zrychlené měření	$I_{nab/vyb}$	U_{min}	U_{max}	počet cyklů
	50 μ A	0,1 V	2 V	5
GC 2				
	$I_{nab/vyb}$	U_{min}	U_{max}	počet cyklů

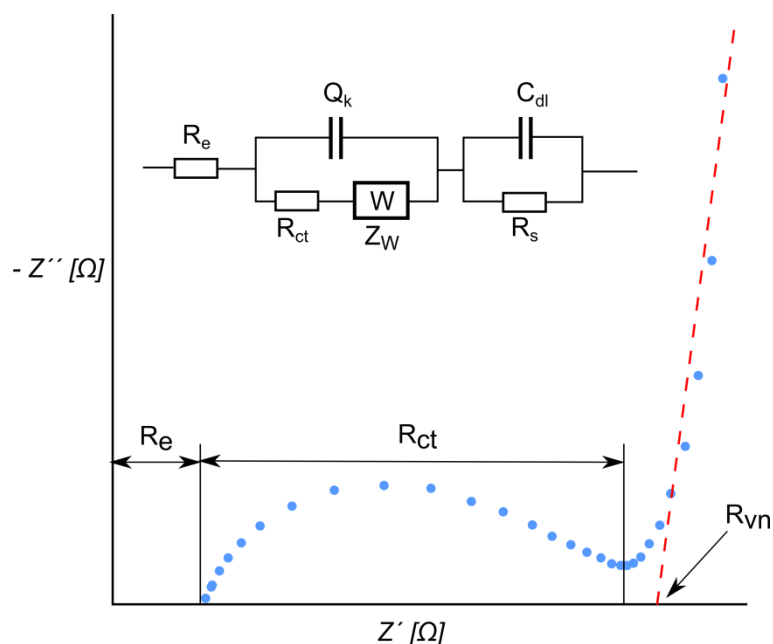
	100 μ A	0,1 V	2 V	5
	CV 1			
	scan rate	U_{\min}	U_{\max}	počet cyklů
	10 mV/s	0,1 V	2,5 V	5
	EIS 2			
	U_{ss}	f_{\min}	f_{\max}	U_a
	0	10 mHz	1 MHz	10 mV
	CV 2			
	scan rate	U_{\min}	U_{\max}	počet cyklů
	1 mV/s	0,1 V	2 V	5
	CV 3			
	scan rate	U_{\min}	U_{\max}	počet cyklů
	10 mV/s	0,1 V	2 V	5
	CV 4			
	scan rate	U_{\min}	U_{\max}	počet cyklů
	100 mV/s	0,1 V	2 V	5
Dlouhodobé cyklování	GC 3			
	$I_{\text{nab/vyb}}$	U_{\min}	U_{\max}	počet cyklů
	10 mA/g	0,1 V	2 V	5
	GC 4			
	$I_{\text{nab/vyb}}$	U_{\min}	U_{\max}	počet cyklů
	100 mA/g	0,1 V	2 V	5
	GC 5			
	$I_{\text{nab/vyb}}$	U_{\min}	U_{\max}	počet cyklů
	1 A/g	0,1 V	2 V	5

kde U_{ss} je stejnosměrné předpětí, $f_{\min/\max}$ nejnižší/nejvyšší frekvence, U_a amplituda sinusového signálu, $I_{\text{nab/vyb}}$ velikost nabíjecího/vybíjecího proudu, $U_{\min/\max}$ napěťové limity a scan rate (rychlost polarizace) udává změnu napětí v čase.

Z tabulky 4.3 je zřejmé, že v dlouhodobém cyklování byl kladen důraz na cyklování s různou rychlostí polarizace a nabíjecími proudy. Je totiž důležité znát závislost kapacity elektrodového materiálu na rychlosti nabíjení/vybíjení.

4.2.2.3 Metody vyhodnocení naměřených dat

Data z impedanční spektroskopie jsou v této práci prezentována v Nyquistově grafu. Typické impedanční spektrum měřených kondenzátorů a ekvivalentní obvod jsou na obrázku 4.2.



- | | |
|---|---|
| R_e ...odpor elektrolytu | Q_k ...kapacita kontaktu částic aktivního materiálu |
| R_{ct} ...odpor přenosu náboje (anglicky známý jako charge transfer resistance) | C_{dl} ...kapacita dvojvrstvy |
| R_s ...svodový odpor | Z_w ...Warburgova impedance |
| R_{vn} ...vnitřní odpor | |

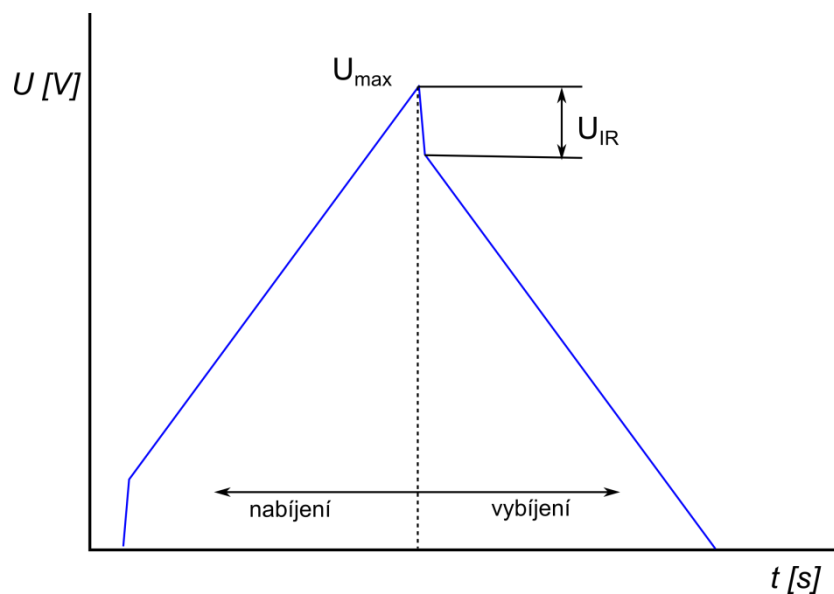
Obrázek 4.2: Příklad Nyquistova grafu s ekvivalentním obvodem [67]

Odpor elektrolytu R_e je dán konduktivitou elektrolytu, vzdáleností elektrod, která je v tomto případě dána tloušťkou separátoru. R_{ct} zahrnuje elektronovou vodivost částic elektrodového materiálu a odpor na rozhraní částice/částice a částice/kolektor. V sérii k R_{ct} je připojen Warburgův element charakterizující difúzi iontů póry elektrodového materiálu. Tato difúze je daná konduktivitou elektrolytu, tvarem a velikostí pórů a také tloušťkou nanesené aktivní vrstvy. Kapacitu kontaktu částic aktivního materiálu Q_k tvoří jednotlivé kapacity na rozhraní částice/částice a částice/kolektor. Celková kapacita kondenzátoru může být vypočítána pomocí vztahu 4.1.

$$C = -\frac{1}{2\pi f Z_{im}} \quad [\text{F}] \quad (4.1)$$

kde Z_{im} je imaginární část impedance pro nejnižší měřenou frekvenci f .

Na obrázku 4.3 je zobrazena závislost napětí na čase při nabíjení a vybíjení kondenzátoru konstantním proudem. Na začátku nabíjení/vybíjení dojde ke skokovému nárůstu/poklesu napětí. Tento pokles je označen jako U_{IR} a je dán vnitřním odporem kondenzátoru a nabíjecím/vybíjecím proudem.



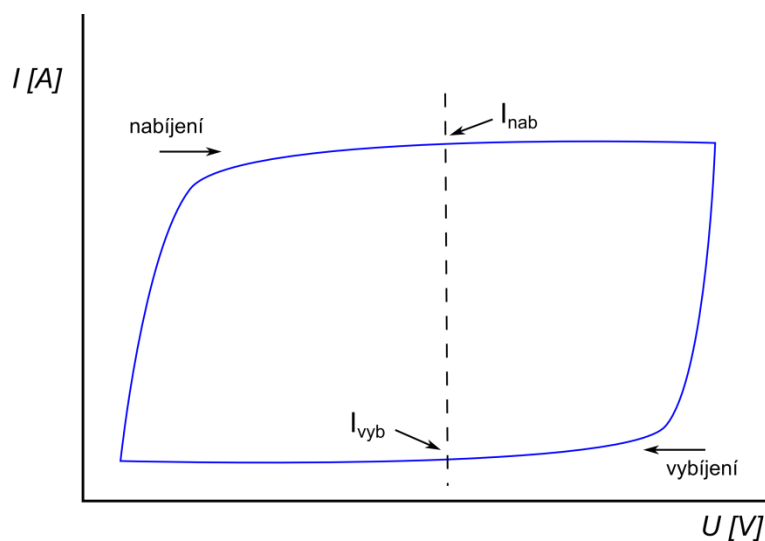
Obrázek 4.3 Galvanostatické nabíjení a vybíjení

Z vybíjecí křivky lze dle vzorců dopočítat kapacitu kondenzátoru C (4.2).

$$C = \frac{Q_{vyb}}{U_{max} - U_{min}} = \frac{I_{vyb} \cdot t_{vyb}}{U_{max} - U_{min}} \quad [\text{F}] \quad (4.2)$$

kde Q_{vyb} je náboj, který kondenzátor odevzdá při vybíjení proudem I_{vyb} po dobu t_{vyb} v rozmezí napětí dané procedurou.

Kapacita kondenzátoru byla vypočítána také z dat cyklické voltametrie. Typický voltamogram kondenzátoru má obdélníkový tvar a je zobrazen na obrázku 4.4.



Obrázek 4.4: Cyklická voltametrie kondenzátoru

Voltamogram se skládá z dopředného scanu, při kterém dochází k nabíjení kondenzátoru do předem stanoveného napětí. Zpětným scanem je kondenzátor vybit.

Kapacita kondenzátoru se z cyklické voltametrie počítá pomocí vztahu 4.3.

$$C = \frac{I_{nab} - I_{vyb}}{2\alpha} \quad [F] \quad (4.3)$$

kde I_{nab} a I_{vyb} jsou proudy v daném napětí a α je scan rate

Pro porovnání jednotlivých vzorků je zapotřebí vypočítat specifickou kapacitu C_s tedy kapacitu elektrodového materiálu vztaženou na hmotnost. V této práci má kondenzátor symetrické uspořádání (obrázek 2.1), kapacita kondenzátoru C je tedy daná sériovým součtem kapacit obou elektrod.

$$C_s = \frac{2C}{m} \quad [F/g] \quad (4.4)$$

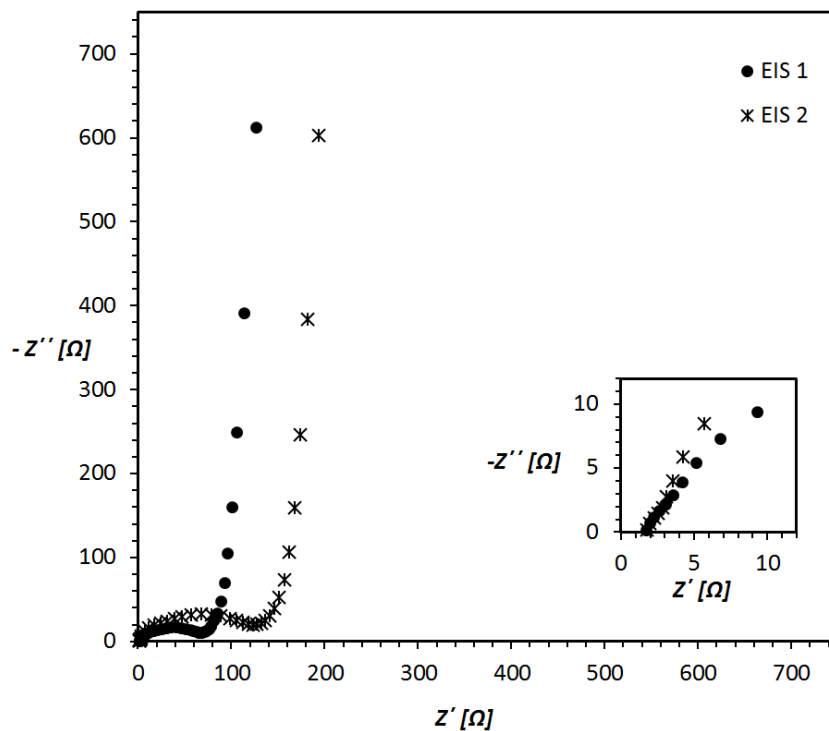
kde C je kapacita kondenzátoru a m hmotnost elektrodového materiálu.

4.2.3 Diskuze naměřených a vypočtených výsledků

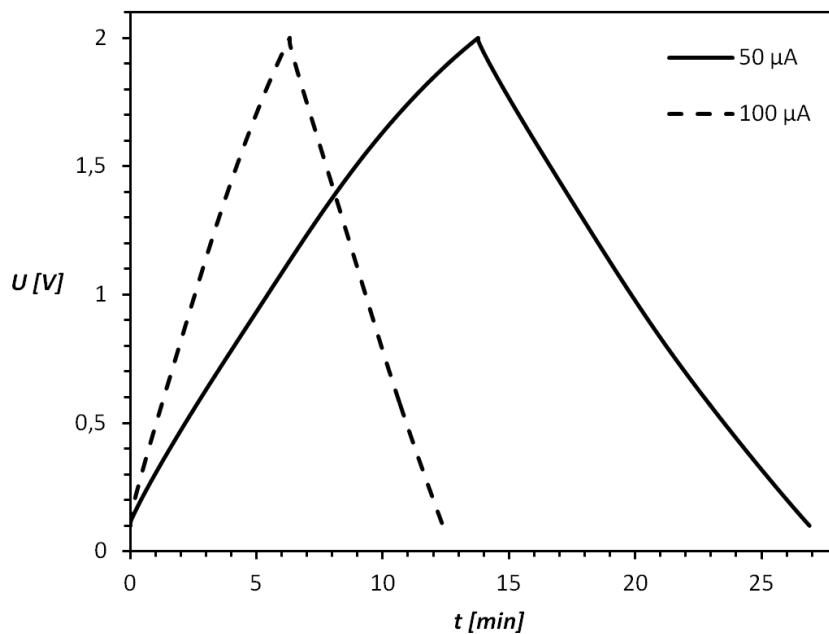
Všechny vzorky byly proměřeny zrychleným testováním složeným z impedanční spektroskopie, galvanostatického cyklování a cyklické voltametrie. Nastavení jednotlivých procedur a jejich sled je v tabulce 4.2.

4.2.3.1 Zrychlené testování

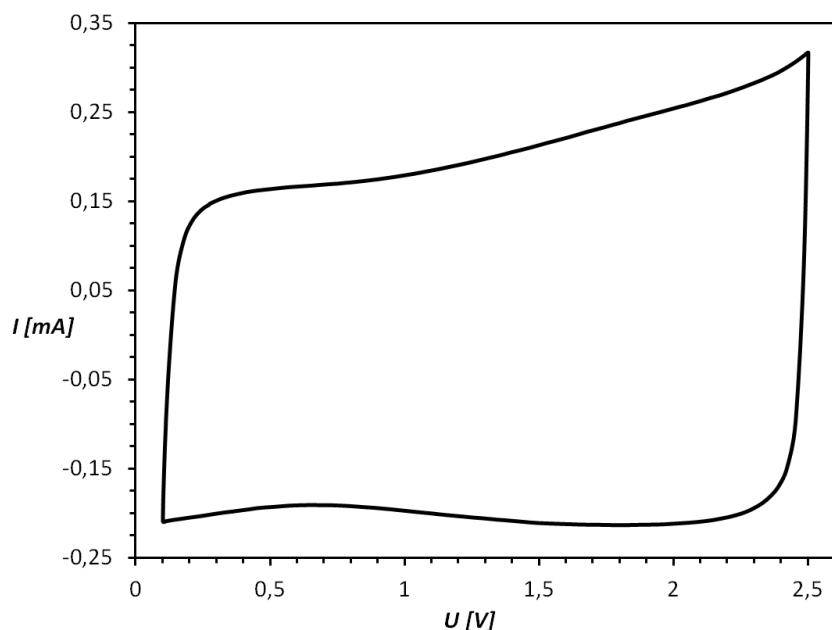
Účelem zrychleného testování bylo v co nejkratší době zjistit kapacitu elektrodového materiálu. Kapacita byla počítána z dat impedanční spektroskopie, galvanostatického cyklování a také z cyklické voltametrie, dle příslušných vzorců uvedených výše. Na obrázcích 4.5, 4.6 a 4.7 jsou zobrazena naměřená data pro vzorek Chezacarb B.



Obrázek 4.5: Impedanční spektroskopie (EIS 1, EIS 2) vzorku Cheze carb B



Obrázek 4.6: Galvanostatické cyklování (GC 1, GC 2) vzorku Cheze carb B



Obrázek 4.7: Cyklická voltametrie (CV 1) vzorku Cheze carb B

Z naměřených dat byly vypočteny kapacity elektrodoých materiálů. Každý materiál byl měřen pětkrát. Průměrné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.4.

Tabulka 4.4: Vypočtené měrné kapacity uhlíkových materiálů při zrychleném měření

Skupina uhlíkových materiálů	Typ	Vypočtená kapacita [F/g]				
		EIS 1	GC 1	GC 2	CV 1	EIS 2
	Vulcan XC72R	5,12	7,5	7,62	7,44	5,65
	Vulcan 3	3,06	3,4	3,1	4,74	3,67
	Vulcan 6	2,94	4,24	4,01	4,56	3,48
	Vulcan P	2,93	3,91	2,69	4,12	3,3
	Vulcan M	2,76	3,76	2,22	4,43	3,35
	Vulcan 7H	2,61	2,98	1,59	3,89	2,61
Uhlíkové saze/aktivované uhlíkové saze	Black pearls 2000	35,25	45,99	44,66	48,36	41,16
	Cheze carb A	21,28	29,95	29,29	31,18	25,74
	Cheze carb B	33,39	41,23	38,23	39,54	33,53
	Azo	12,59	19,76	19,88	19,59	14,98
	GL 50	10,33	16,67	16,56	17,38	11,56
	SA Super	14,85	23,63	23,88	25,15	18,06
	Super 30	9,15	29,84	34,02	23,21	12,06
	Supra 30	11,32	35,05	32,84	18,65	13,61
	MV 995	0,06	0,07	0,02	0,16	0,08
	PM 995	0,1	0,12	0,02	0,19	0,19
Přírodní grafit	P 995	0,1	0,12	0,02	0,23	0,13
	VA 995	0,06	0,06	0,06	0,11	0,07
	VR 995	0,07	0,1	0,02	0,22	0,1

Materiály pro superkondenzátory

	Timrex E-BE90	0,14	0,13	0,05	0,76	0,17
	CR 5 995	0,43	0,51	0,1	1,13	0,48
Mikromleté přírodní grafity	COND 8 96	0,6	0,89	0,45	1,45	0,77
	CR 5 96	0,58	0,87	0,49	1,25	0,83
	EG 290	0,6	0,86	0,41	1,32	0,72
	Timrex SFG 75	0,2	0,19	0,037	1,57	0,25
Expandovaný grafit	V-HF1	1,43	2,29	1,89	2,92	2,27
	V-HF2	1,02	1,48	0,43	2,29	1,46
	M 399	0,56	0,88	0,46	1,32	0,95
	Grafit 385	0,18	0,21	0,03	0,5	0,2
	Grade 2080	0,83	1,36	0,82	1,97	1,31

Nejnižších hodnot kapacit bylo vypočteno pro první impedanční spektroskopii. Důvodem může být nedostatečné smočení celého povrchu aktivního materiálu, ale také frekvence, při které byla kapacita počítána. Při galvanostatickém cyklování a cyklické voltametii bylo dosaženo velmi podobných hodnot.

Výsledky jednotlivých skupin uhlíkových materiálů splnily očekávání. Potvrdilo se, že nejvyšších kapacit dosahují uhlíkové saze. Vypočtené kapacity odpovídají hodnotám uvedených ve vědeckých publikacích (tabulka 2.2).

4.2.3.2 Dlouhodobé testování

Dle výsledků získaných zrychleným měřením byly pro dlouhodobé cyklování vybrány vzorky uhlíkových sazí, jmenovitě: Black Pearls 2000, Chezacarb A, Chezacarb B, SA Super, Super 30 a Supra 30. Z těchto materiálů byly opět připraveny elektrody a proměřeny procedurami uvedenými v tabulce 4.3. Pro vyhodnocení dat z impedančního měření byl použit ekvivalentní obvod (obrázek 4.2) a pomocí programu EC-Lab byly vypočteny hodnoty prvků obvodu, které jsou zapsány v tabulce 4.5.

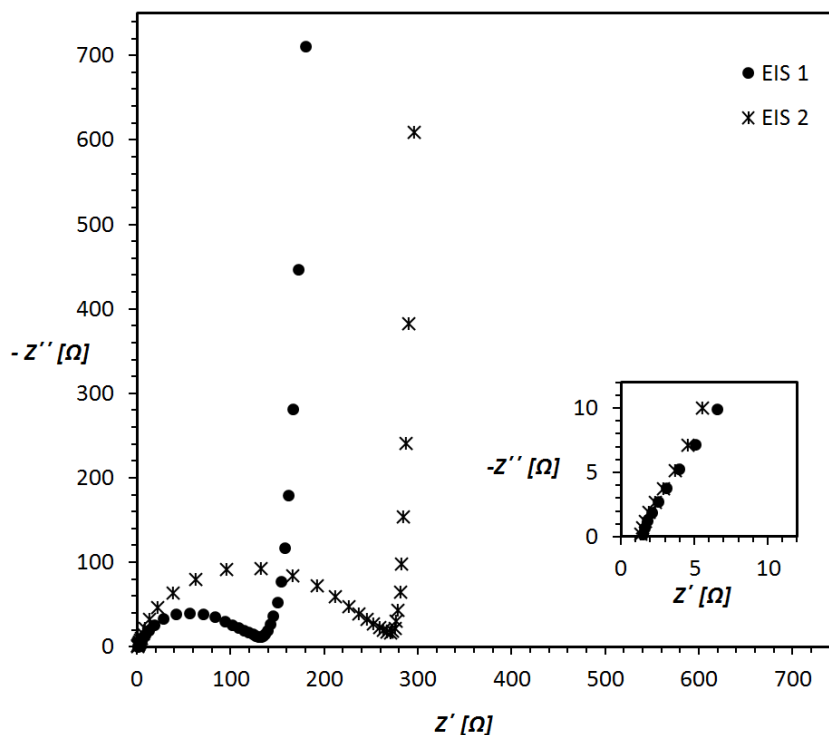
Tabulka 4.5: Hodnoty prvků ekvivalentního obvodu kondenzátoru

		SA Super		Super 30		Supra 30	
		EIS 1	EIS 2	EIS 1	EIS 2	EIS 1	EIS 2
R_e	[Ω]	1,9	1,57	1,64	1,59	2,5	1,13
Q_k	[$F \cdot s^{a-1}$]	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$4,43 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,05 \cdot 10^{-5}$
a	[-]	0,73	0,72	0,76	0,83	0,81	0,71
R_{ct}	[Ω]	6,28	8,45	32,8	59,19	50	244
Z_w	[$\Omega \cdot s^{-0,5}$]	11,8	13,74	20,09	19,64	27,56	43,91
C_{dl}	[mF]	56,43	75	64,69	76	124	80
R_s	[k Ω]	13188	29902	550,8	268,5	1068	4,751
R_{vn}	[Ω]	21,57	23,33	34,38	59,26	70,15	295

		Black Pearls		Chezacarb A		Chezacarb B	
		EIS 1	EIS 2	EIS 1	EIS 2	EIS 1	EIS 2
R_e	[Ω]	1,9	1,8	1,3	1,2	1,33	1,482
Q_k	[$F \cdot s^{a-1}$]	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$9,84 \cdot 10^{-6}$			$1,19 \cdot 10^{-4}$	$7,17 \cdot 10^{-5}$
a	[-]	0,8	0,833			0,623	0,671
R_{ct}	[Ω]	124,1	259,3	104	94	69,74	125,8
Z_w	[$\Omega \cdot s^{-0,5}$]	12,46	7,133			15,17	16,6
C_{dl}	[mF]	22	26			16	16
R_s	[Ω]	19633	20493			27561	17404
R_{vn}	[Ω]	153	279	269	259	87,12	149,8

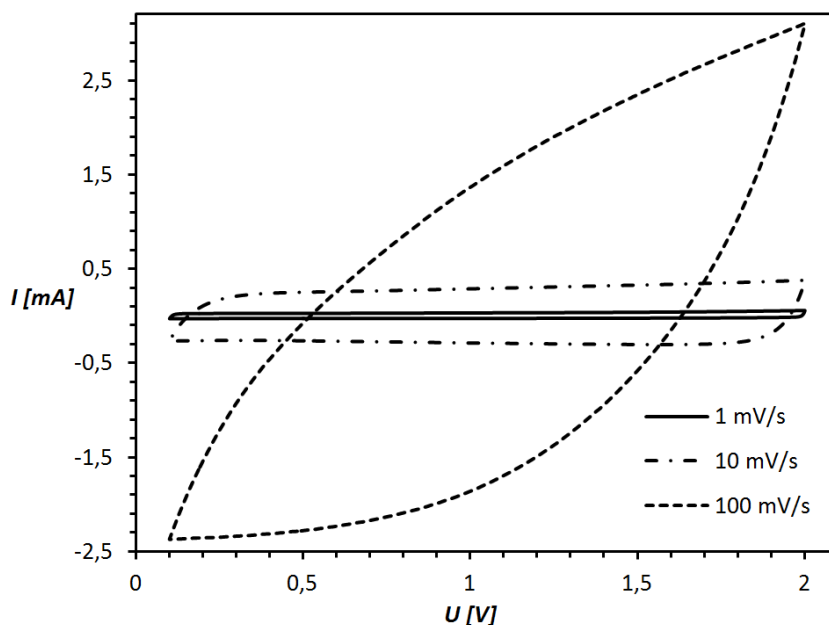
Ukázalo se, že ekvivalentní obvod není vhodný pro vyhodnocení naměřených dat vzorku Chezacarb A, proto v tabulce nejsou uvedeny hodnoty pro všechny prvky.

Na obrázku 4.8 je zřetelný posun oblouku, který je v ekvivalentním obvodu charakterizován prvky R_{ct} a Q_k . Tyto prvky charakterizují odpor a kapacitu na rozhraní částice/částice a částice/kolektor. Posun lze vysvětlit jako zvýšení odporu R_{ct} během testování, což je podloženo odpovídajícími hodnotami v tabulce 4.3, kde u většiny vzorků je nárůst R_{ct} téměř dvojnásobný. K nárůstu odporu mohlo dojít z důvodu nabobtnání elektrodového materiálu způsobené nasáknutí elektrolytem a současně nízkým přtlakem působící na elektrody během měření. Ten je totiž daný použitou pružinou v testovací cele a dle katalogového listu cely ECC-STD jsou elektrody přitlačeny silou přibližně 15 N.



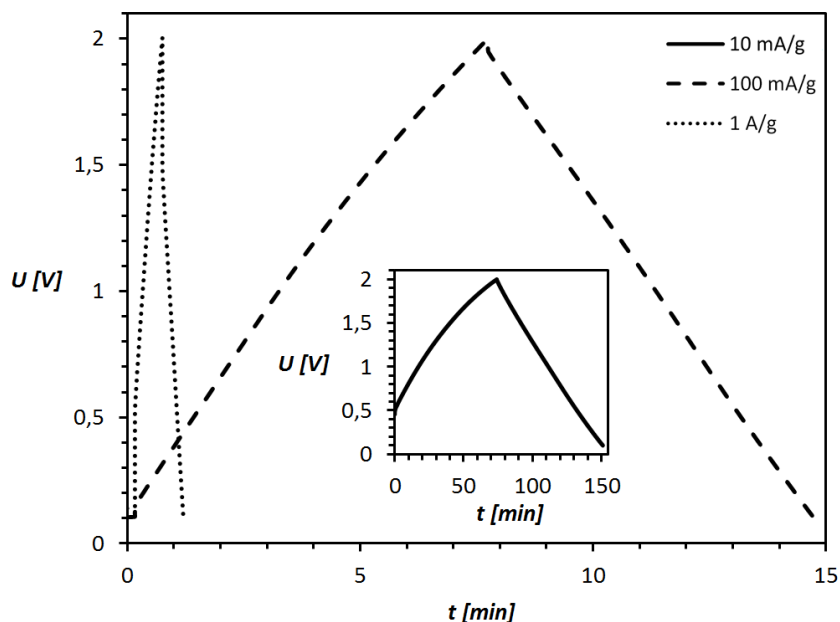
Obrázek 4.8: Impedanční spektroskopie (EIS 1, EIS 2) vzorku Black Pearls

Vliv vnitřního odporu je také velmi viditelný na grafech cyklické voltametrie (obrázek 4.9) a to zejména při nejvyšší polarizační rychlosti 100 mV/s, kdy se ztrácí obdélníkový tvar voltampérové charakteristiky. Všechny voltamogramy byly bez peaků, což odpovídá kapacitě dvojvrstvy bez jakéhokoliv pseudokapacitního chování.



Obrázek 4.9: Cyklická voltametrie (CV 2, CV 3, CV 4) vzorku Black Pearls

Závislost napětí na čase při nabíjení/vybíjení konstantním proudem vykazuje typický pilovitý tvar (obrázek 4.10) potvrzující uchování náboje v dvojvrstvě.



Obrázek 4.10: Galvanostatické cyklování (GC 3, GC 4, GC 5) vzorku Black Pearls

Souhrn specifických kapacit jednotlivých vzorků je v tabulce 4.6. U každého vzorku je patrný vliv velikosti zátěže na výslednou kapacitu. Pro komerční účely je však zapotřebí mít rozdíl v kapacitě při pomalém nabíjení/vybíjení a rychlém nabíjení/vybíjení co nejmenší. Úbytek kapacity při cyklování 1 mV/s a 100 mV/s, respektive 10 mA/g a 1 A/g je v procentech vyjádřen v tabulce 4.7.

Tabulka 4.6: Specifická kapacita vzorků při různé zátěži

Vzorek	C_s [F/g]						
	Impedanční spektroskopie	Cyklická voltametrie			Galvanostatické cyklování		
		Scan rate	$I_{nab/vyb}$				
EIS 2	1 mV/s	10 mV/s	100 mV/s	10 mA/g	100 mA/g	1 A/g	
SASuper	18,06	25,52	23,36	16,85	23,97	20,45	13,15
Super 30	12,06	32,52	18,9	5,16	39,09	10,15	0,21
Supra 30	13,61	35,31	13,97	1,05	31,58	12,79	0,21
Black Pearls 2000	41,16	46,83	46,96	26,03	48,47	44,07	28,53
Chezacarb A	25,74	30,88	23,41	16,87	29,32	27,81	18,03
Chezacarb B	33,53	42,19	39,16	33,88	36,72	34,38	23,5

Tabulka 4.7: Úbytek kapacity při zatížení

Vzorek	Úbytek capacity [%]	
	Cyklická voltametrie	Galvanostatické cyklování
SASuper	33,97	45,14
Super 30	84,13	99,46
Supra 30	97,03	99,34
Black Pearls	44,42	41,14
Chezacarb A	45,37	38,51
Chezacarb B	19,70	36,00

Z tabulek 4.6 a 4.7 vyplývá, že nejvyšší specifickou kapacitu má vzorek Black Pearls a nejnižší vzorky Super 30 a Supra 30. Nejstabilnější vzorkem z pohledu úbytku kapacity vlivem různého zatížení má vzorek Chezacarb B.

4.2.4 Shrnutí

V oblasti elektrodových materiálů bylo otestováno 30 vzorků uhlíkového materiálu a to ve formě uhlíkových sazí, přírodního, expandovaného a mikromletého grafitu zrychleným měřením. Na základě změřených dat a vypočtených specifických kapacit bylo 6 vzorků podrobněji otestováno dlouhodobým cyklováním. V tomto testování již docházelo k různému zatížení při nabíjení/vybíjení, takže kromě specifické kapacity byla diskutována i stabilita kapacity při různém zatížení. Z dat získaných při impedanční spektroskopii byly v programu EC-Lab vypočteny prvky ekvivalentního obvodu.

Z naměřených a vypočtených dat lze říci, že při cyklické voltametii nejlepších výsledků dosáhly vzorky Black Pearls s nejvyšší dosaženou specifickou kapacitou 46,83 F/g a úbytkem 44,42 % a Chezacarb B s kapacitou 42,19 F/g a úbytkem 19,70 %. Při galvanostatickém měření měl největší kapacitu vzorek Black Pearls 48,47 F/g, úbytek 41,14 a Chezacarb B 36,72 F/g a úbytek 36 %.

4.3 Kapaln  elektrolyty

V oblasti kapaln  elektrolytů byly zkoumány vlastnosti aprotick  elektrolytů tvořenymi organickými rozpouštědly a vhodnými solemi. Složení elektrolytů vyplynulo z provedené literární rešerše (viz kapitola 2.3.3.2), seznam použitých rozpouštědel a solí je v tabulce 4.8.

Tabulka 4.8: Seznam použitých rozpouštědel a solí

Rozpouštědlo	Sůl
Acetonitril	LiClO ₄
Propylen karbonát	LiPF ₆
Dietyl karbonát + Etylen karbonát, 1:1 hmotnostn�	LiBF ₄
Dimetyl karbonát + Etylen karbonát, 1:1 hmotnostn�	TEABF ₄

4.3.1 Měřící pracoviště a metody

Zkoumanými parametry elektrolytu byly konduktivita a elektrochemick  stabilita. Konduktivita elektrolytů byla m řen  impedanční spektroskopií pomocí 2-elektrodov  vodivostní cely THETA '90, typ KC 503. Testování elektrochemick  stability bylo provedeno s elektrolyty o koncentraci 1 mol/l z chemikálií uvedených v předchozí kapitole (tabulka 4.8). Elektrochemick  okno bylo měřeno pomocí lineární voltametrie rychlostí 0,5 mV/s až do 3,5 V, kdy do elektrochemick  cely ECC-STD na vložený skleněný separátor bylo (typ: Z-4, Papírna Pernštejn s.r.o) nakapáno 200  l elektrolytu. Měření tedy bylo 2-elektrodov , pracovní elektroda a proti-elektroda byly z nerezov  oceli. Příprava elektrolytů a kompletace elektrochemick  cely ECC-STD probíhaly v rukavicovém boxu, měření bylo uskutečněno na vzduchu při pokojové teplotě.

Tabulka 4.9: Parametry měřících metod EIS a LSV

EIS	LSV
$U_{ss} = 0V$	$U_{po�} = 0V$
$U_a = 5 \text{ mV}$	$U_{kon} = 3,5 \text{ V}$
$f = 100 \text{ kHz} - 100 \text{ Hz}$	$\alpha = 0,5 \text{ mV/s}$
pozn.: napětí U_{ss} , $U_{po�}$, U_{kon} jsou měřena věci protielektrodě	

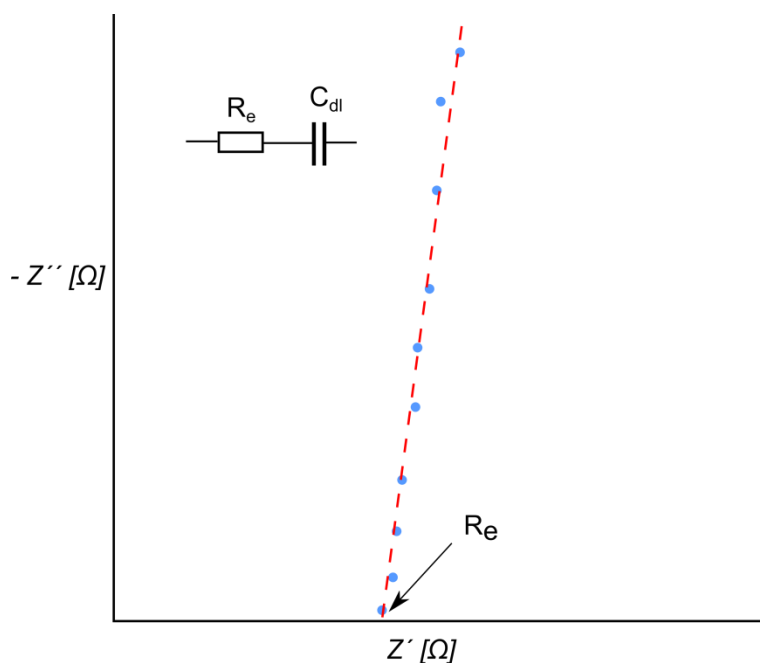
V tabulce 4.9 jsou parametry impedanční spektroskopie a lineární voltametrie, kde U_{ss} je stejnosměrn  předpětí, U_a amplituda sinusového signálu, $U_{po }$ po ateční napětí a U_{kon} konečné napětí LSV.

4.3.1.1 Metody vyhodnocení naměřených dat

Data z impedanční spektroskopie jsou v této p aci prezentována v Nyquistově grafu. Typick  impedanční spektrum měřeného elektrolytu vodivostní celou

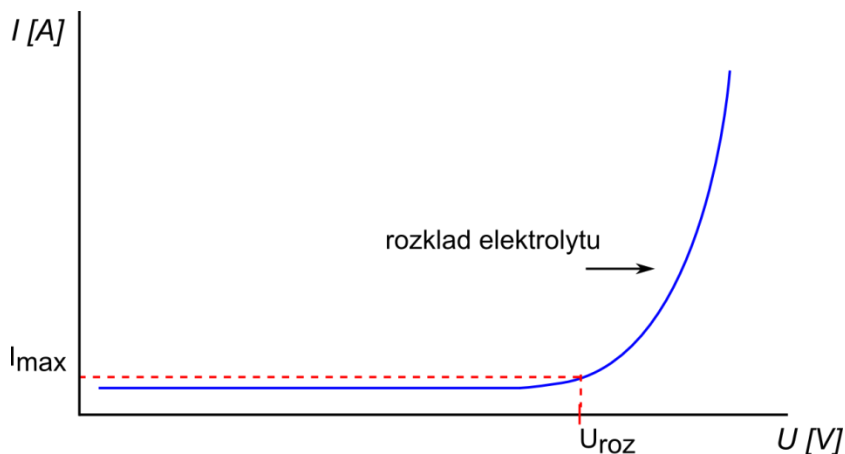
THETA '90 je na obrázku 4.11. Naměřená data se aproximují v programu EC-Lab ekvivalentním obvodem tvořeným sériově zapojeným rezistorem a kondenzátorem, popřípadě rezistorem a CPE. Rezistor v tomto obvodu odpovídá odporu elektrolytu mezi elektrodami a kondenzátor je tvořen kapacitou dvojvrstev na elektrodách cely. Ze známé hodnoty odporu R_e se s pomocí konstanty cely κ stanovené výrobcem nebo kalibračním měřením vypočte podle vzorce 4.5 konduktivita elektrolytu.

$$\gamma = \frac{d}{R_e S} = \frac{1}{R_e \kappa} \quad [\text{S/m}] \quad (4.5)$$



Obrázek 4.11: Příklad impedančního spektra elektrolytu

Elektrochemická stabilita se vyhodnocuje z naměřených dat lineární voltametrie ze závislosti proudu na napětí, tzv. polarizační křivky. Pro daný maximální proud I_{\max} je odečtena hodnota rozkladného napětí.



Obrázek 4.12: Příklad polarizační křivky elektrolytu

4.3.2 Diskuze naměřených a vypočtených hodnot

Elektrolyt svými vlastnostmi ovlivňuje vnitřní odpor R_{ESR} superkondenzátoru, maximální hodnotu svorkového napětí a tím i maximální výkon superkondenzátoru. U připravených elektrolytů proto byla změřena konduktivita a stanoveno potenciálové okno.

4.3.2.1 Konduktivita elektrolytů

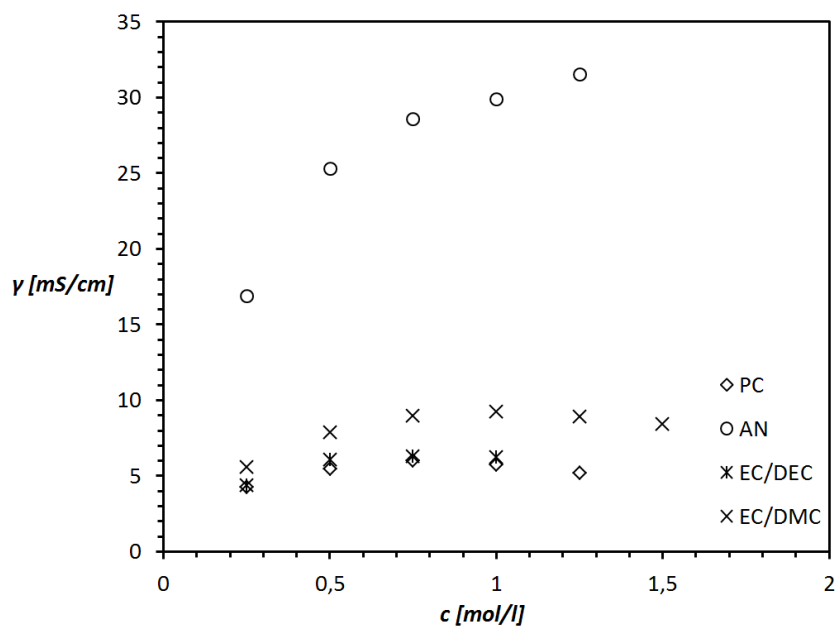
První zkoumanou vlastností jednotlivých typů elektrolytů je jejich konduktivita při různých koncentracích soli. Vypočtené hodnoty konduktivity jsou v tabulce 4.10 (v případě, že se sůl z důvodu vysoké koncentrace nerozpustila, je hodnota nahrazena pomlčkou). Závislosti konduktivity elektrolytů na koncentraci soli jsou graficky znázorněny na obrázcích 4.13 až 4.16.

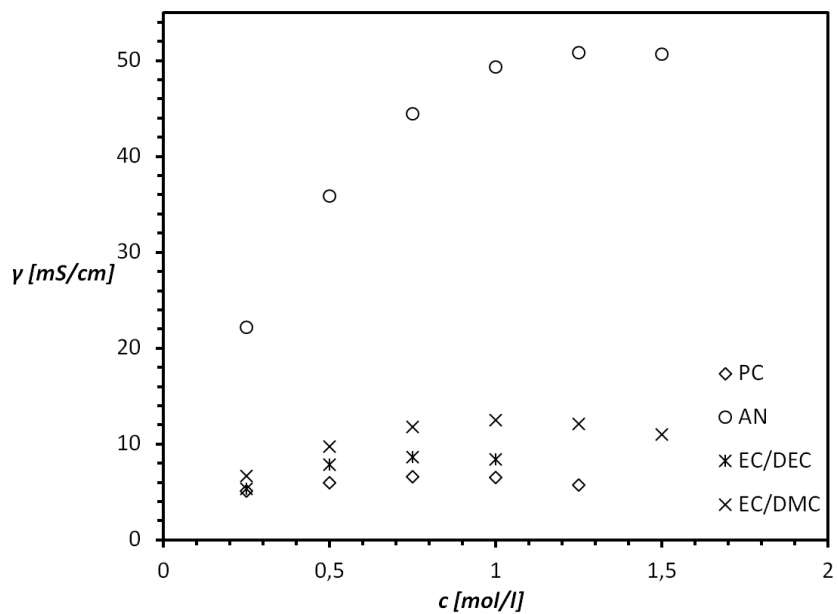
Tabulka 4.10: Konduktivita kapalných elektrolytů

PC		γ [mS/cm]				
c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
LiClO ₄	4,29	5,5	6,05	5,77	5,23	-
LiPF ₆	5,06	5,9	6,5	6,46	5,65	-
LiBF ₄	3,1	3,52	3,69	3,49	3,2	-
TEABF ₄	5,2	6,57	8,4	10,9	12,7	-
AN		γ [mS/cm]				
c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
LiClO ₄	16,9	25,3	28,6	29,92	31,52	-
LiPF ₆	11,2	15,2	17,3	18,2	18,6	18,2
LiBF ₄	22,15	35,8	44,4	49,3	50,8	50,6
TEABF ₄	30,02	42,95	48,65	53,85	56,15	58,9

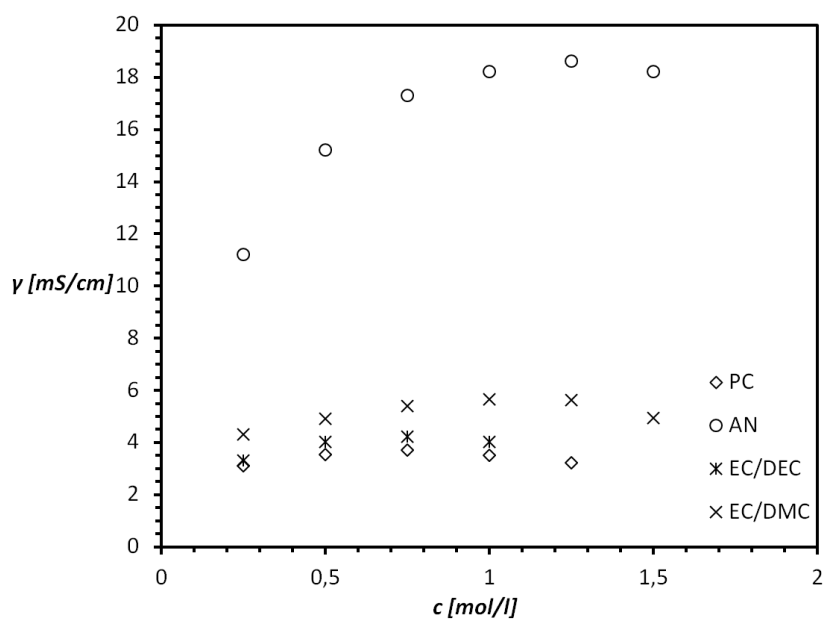
EC/DEC 1:1 hm		γ [mS/cm]				
c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
LiClO ₄	4,4	6,1	6,3	6,25	5,8	5,2
LiPF ₆	3,3	4	4,2	4	3,7	3,3
LiBF ₄	5,3	7,8	8,56	8,34	-	-
TEABF ₄	6,6	10,4	12,8	14,6	-	-

EC/DMC 1:1 hm		γ [mS/cm]				
c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
LiClO ₄	5,6	7,9	9	9,25	8,95	8,43
LiPF ₆	4,3	4,89	5,37	5,64	5,62	4,93
LiBF ₄	6,64	9,7	11,73	12,45	12,03	10,93
TEABF ₄	7,79	13,28	16,95	19,22	22,17	24,7

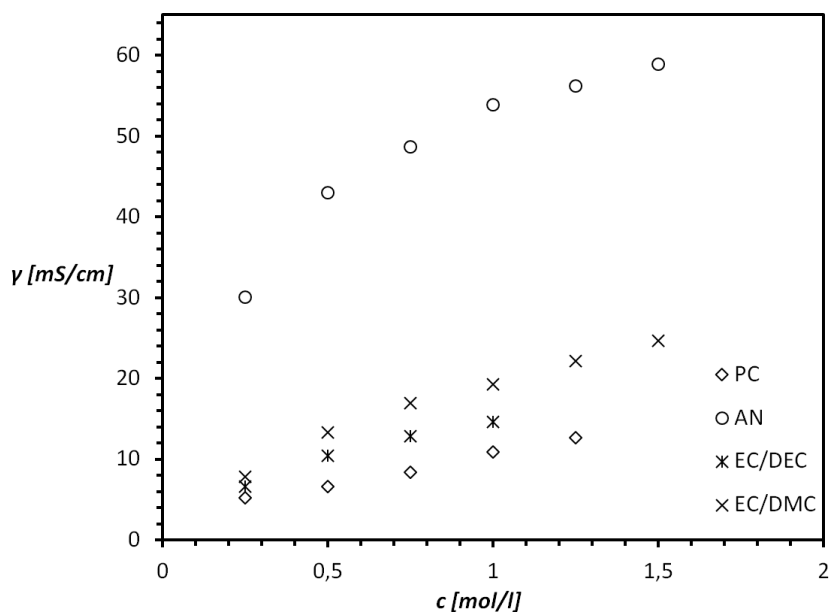

 Obrázek 4.13: Závislost konduktivity elektrolýtů na koncentraci LiClO₄



Obrázek 4.14: Závíslost konduktivity elektrolytů na koncentraci LiPF₆



Obrázek 4.15: Závíslost konduktivity elektrolytů na koncentraci LiBF₄



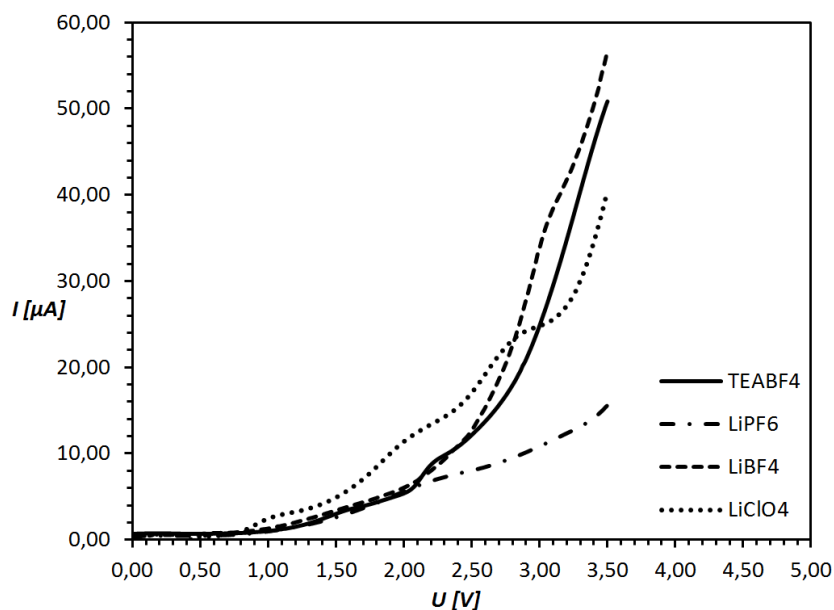
Obrázek 4.16: Závislost konduktivity elektrolytů na koncentraci TEABF₄

Konduktivita elektrolytů je kromě jiných faktorů ovlivněna viskozitou elektrolytu, dielektrickou konstantou rozpouštědla, stupněm disociace soli a velikostí rozpuštěných iontů (viz kapitola 2.3.1). Soli použité v této práci měly buď Li⁺, TEA⁺ kationty a ClO₄⁻, PF₆⁻ nebo BF₄⁻ anionty. Dle hodnot konduktivity lze usoudit, že soli mající TEA⁺ a BF₄⁻ ionty mají lepší pohyblivost ve všech zkoumaných elektrolytech. Elektrolyty připravené z acetonitrilu mají několikanásobně vyšší konduktivitu než elektrolyty se stejnou solí, ale v jiných rozpouštědlech. Tento velký rozdíl zřejmě souvisí s nízkou viskozitou acetonitrilu (0,34 mPa·s).

4.3.2.2 Potenciálové okno

Cílem měření v této části bylo zjistit velikost rozkladného napětí elektrolytů a ověřit tak jejich použitelnost v superkondenzátorech.

Pro experiment byly namíchány elektrolyty o koncentraci 1 mol/l z chemikálií uvedených v předchozí kapitole (tabulka 4.8). Elektrochemické okno bylo měřeno pomocí lineární voltametrie rychlostí 0,5 mV/s až do 3,5 V, kdy do elektrochemické cely ECC-STD na vložený skleněný separátor (typ: Z-4, Papírna Pernštejn s.r.o) bylo nakapáno 200 μ l elektrolytu. Měření tedy bylo 2-elektrodové, pracovní elektroda a proti-elektroda byly z nerezové oceli. Průběhy LSV všech zkoumaných solí v rozpouštědle EC:DEC (1:1 hm.) jsou na obrázku 4.17.



Obrázek 4.17: LSV 1 mol/l elektrolytů na bázi EC:DEC (1:1 hm.)

V tabulce 4.11 jsou zapsané hodnoty napětí při průchodu proudem měřící celou $I_{max} = 5 \mu\text{A}$, což vzhledem k rozměru elektrod cely přibližně odpovídá proudové hustotě $J = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabulka 4.11: Rozkladná napětí elektrolytů

	PC	AN	EC:DEC (1:1 hm.)		EC:DMC (1:1 hm.)	
			U [V]			
LiClO ₄	1,76	1,36	1,51	1,92		
LiPF ₆	2,64	1,26	1,90	2,04		
LiBF ₄	2,02	-	1,85	1,78		
TEABF ₄	1,04	1,45	1,92	1,31		
			$U_{\text{článku}}$ [V]			
LiClO ₄	3,52	2,71	3,02	3,84		
LiPF ₆	5,28	2,51	3,81	4,09		
LiBF ₄	4,04	-	3,70	3,57		
TEABF ₄	2,07	2,90	3,84	2,62		

pozn.: napětí U bylo změřeno pro $I_{max} = 5 \mu\text{A}$

Vynásobíme-li tyto hodnoty dvěma, získáme maximální napětí článku. Z dat je patrné, že elektrolyty na bázi AN mají nejnižší elektrochemickou stabilitu. Nejstabilnějším elektrolytem se zdají být elektrolyty na bázi PC se solemi LiPF₆ a LiBF₄. Bohužel právě tyto elektrolyty mají nejnižší konduktivitu.

V případě použití lithných solí v superkondenzátoru fungujícím na principu elektrochemické dvojvrstvy je potřeba zvážit riziko interkalace a depozice Li^+ iontů na povrchu elektrod. Naopak v hybridních superkondenzátorech jsou lithné ionty nezbytností.

Ke stanovení nejvhodnějšího elektrolytu je zapotřebí brát v úvahu vztah 2.2 pro výpočet maximálního výkonu P_{\max} superkondenzátoru. Pro modelový superkondenzátor o ploše elektrod 10 cm^2 a tloušťce separátoru $20 \text{ }\mu\text{m}$ (separátor Celgard 2400) pak dostaneme teoretické hodnoty uvedené v tabulce 4.12.

Tabulka 4.12: Teoretický maximální výkon superkondenzátoru s různým typem elektrolytu

	PC	AN	EC/DEC 1:1 hm	EC/DMC 1:1 hm
	P_{\max} [kW]			
LiClO_4	89,37	274,67	71,25	170,50
LiPF_6	225,12	143,33	72,58	117,93
LiBF_4	71,20	-	142,72	198,34
TEABF_4	58,38	566,10	269,11	164,92

Z této tabulky je zřejmé, že pro superkondenzátor pracující na principu elektrochemické dvojvrstvy je nejvhodnější elektrolyt na bázi acetonitrilu a TEABF_4 , v případě nutnosti použití lithné soli jsou vhodnými elektrolyty LiPF_6 v PC, LiClO_4 v AN a LiBF_4 v EC/DMC.

4.3.3 Shrnutí

Základní požadavky na elektrolyty pro superkondenzátory jsou:

- vysoká konduktivita
- široké elektrochemické okno
- široký rozsah pracovních teplot

Požadavky na vysokou konduktivitu a široké elektrochemické okno vyplývají ze vztahu 2.2, který charakterizuje maximální výkon P_{\max} superkondenzátoru.

V této práci byly charakterizovány aprotické organické elektrolyty se zaměřením na konduktivitu a elektrochemickou stabilitu. Nejvyšších hodnot maximálního výkonu bylo dosaženo se solí TEABF_4 rozpuštěnou v acetonitrilu a v případě lithných solí LiPF_6 v PC a LiBF_4 v EC/DMC.

4.4 Gelové polymerní elektrolyty

V této oblasti byly zkoumány gely na bázi poly(methyl methakrylátu) (PMMA) a poly(2-ethoxyethyl methakrylátu) (PEOEMA). Tyto polymery byly vybrány z důvodu navázání výzkumu na články publikované Jiřím Vondrákem, Jakubem Reiterem a Jiřím Michálkem, jako jsou například publikace citované v této práci [68], [56]

Vodivou složku tvořily elektrolyty LiClO_4 v PC, LiPF_6 v PC, LiBF_4 v EC:DMC (1:1 hm.) a TEABF_4 v EC:DEC (1:1 hm.). Vybrány byly na základě dat uvedených v tabulce 4.12. Pro optimalizaci složení gelových polymerních elektrolytů byl z počátku použit 0,5 mol/l LiClO_4 v PC, a to z důvodu nižší ceny a kontroly s již publikovanými daty výše zmíněných autorů. Vzhledem k toxicitě nebyl v žádném polymerním elektrolytu použit acetonitril.

4.4.1 Příprava a charakterizace polymerních elektrolytů

Všechny vzorky byly připraveny polymerací pomocí UV záření. Iniciátorem polymerace byl benzoin etyl ether (BEE) a jako síťovadla byly použity etylen glycol dimetakrylát (EDMA) a 1,6-hexandiol dimetakrylát (HexadiMA). Monomery byly před použitím predestilovány a společně s dalšími chemikáliemi uloženy v chladničce rukavicového boxu.

Míchání směsí probíhalo v argonové atmosféře rukavicového boxu. Připravenou směsí byly naplněny polymerační cely, které byly následně vloženy na 40 minut do UV komory s příkonem 400 W. Poté byly polymerační cely opět vloženy do rukavicového boxu, kde byly již z gelového elektrolytu vyseknuty vzorky o průměru 18 mm a po vložení vzorků do měřicí cely El-Cell bylo započato měření konduktivity a elektrochemické stability. Pro charakterizaci konduktivity a elektrochemické stability byly použity stejné metody jako u kapalných elektrolytů (viz kapitola 4.3.1). Tloušťka gelových polymerních elektrolytů byla měřena mikrometrem s talířkovitými doteky až po dokončení experimentu. Naměřené hodnoty tloušťky se pohybovaly v rozmezí od 0,8 do 0,75 mm.

4.4.2 Diskuze naměřených a vypočtených hodnot

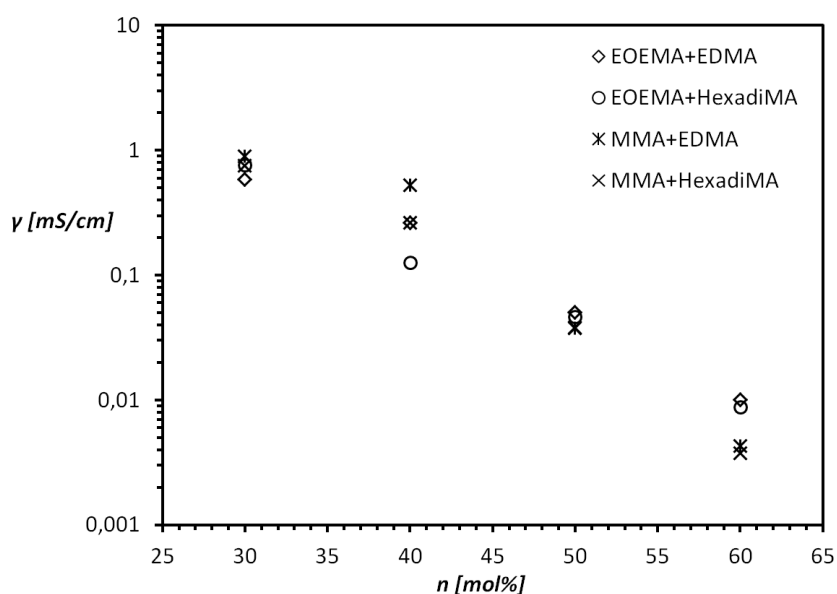
První experimenty vedly k nalezení co nejvhodnějšího poměru monomeru a vodivé složky elektrolytu, konkrétně tedy monomerů methyl metakrylátu (MMA) a 2-etoxyetyl metakrylátu (EOEMA) s 0,5 mol/l LiClO_4 v PC, za účelem zvýšení konduktivity a současného zachování pevného skupenství elektrolytu.

Po optimalizaci složení byly provedeny experimenty s různými typy vodivých složek elektrolytů, konkrétně LiPF_6 v PC, LiBF_4 v EC:DMC (1:1 hm.) a TEABF_4 v EC:DEC (1:1 hm.) o různé koncentraci soli.

4.4.2.1 Optimalizace složení gelového elektrolytu

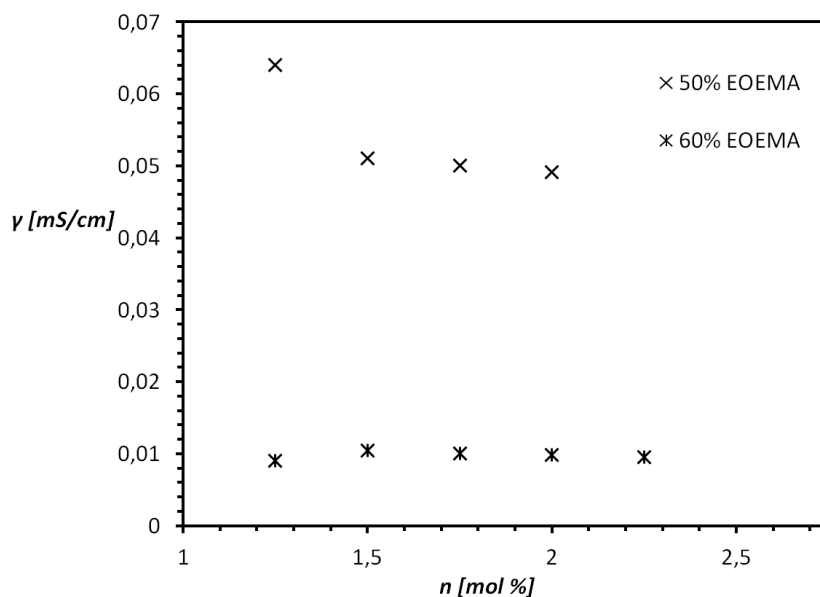
Z důvodu zajištění mechanické stability a co nejvyšší konduktivity byly provedeny experimenty, kde se měnily molární podíly monomeru vzhledem k vodivé části elektrolytu, ale také síťovadla vůči monomeru.

Experimenty byly započaty se vzorky o složení 60 mol% monomeru vzhledem k vodivostní složce (0,5 mol/l LiClO_4 v PC), 1 mol% iniciátoru a 0,75 mol% až 3 mol% síťovadla vzhledem k množství monomeru. V dalších experimentech bylo množství monomeru snižováno až na 30 mol% a množství síťovadla se pohybovalo v rozmezí 1,25 mol% až 2,25 mol%. Závislost konduktivity gelových elektrolytů na množství monomeru a typu monomeru je zobrazena na obrázku 4.18. Je zde patrný velký vliv množství monomeru na konduktivitu. Snížení množství monomeru z 60 mol% na 30 mol% způsobilo nárůst konduktivity o dva řády a to pro oba monomery bez ohledu na typ síťovadla.

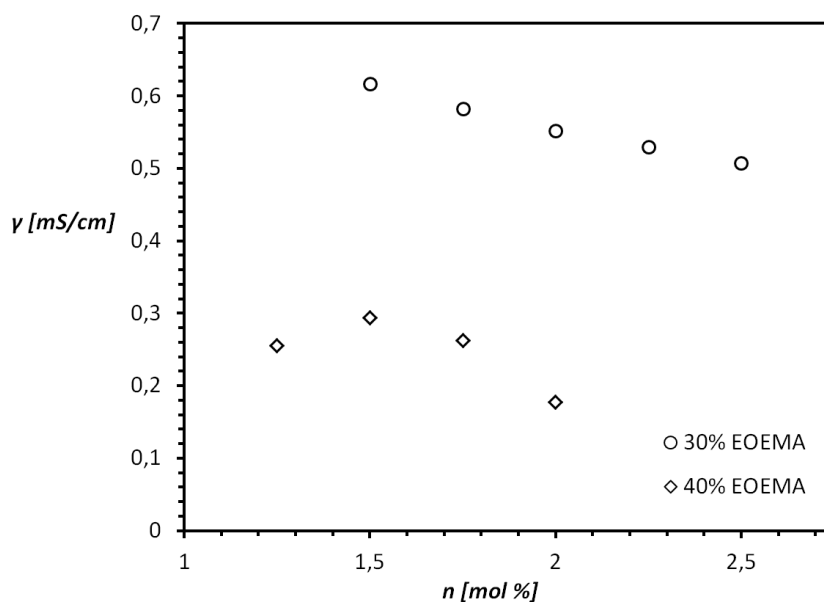


Obrázek 4.18: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů. Složení vzorků: 60 mol% až 30 mol% monomeru vzhledem k 0,5 mol/l LiClO_4 v PC, 1,75 mol% síťovadla a 1 mol% BEE vzhledem k monomeru.

Zkoumán byl i vliv množství síťovadla na konduktivitu. Výsledky pro síťovadlo EDMA jsou zobrazeny v obrázcích 4.19 a 4.20. Z dat je patrné, že množství síťovadla nemá výrazný vliv na konduktivitu. K podobnému závěru se dospělo i u druhého typu síťovadla HexadiMA a monomeru MMA.



Obrázek 4.19: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů. Složení vzorků: 60 mol% a 50 mol% monomeru EOEMA vzhledem k 0,5 mol/l LiClO₄ v PC, 1,25 mol% až 2,25 mol% síťovadla a 1 mol% BEE vzhledem k monomeru.

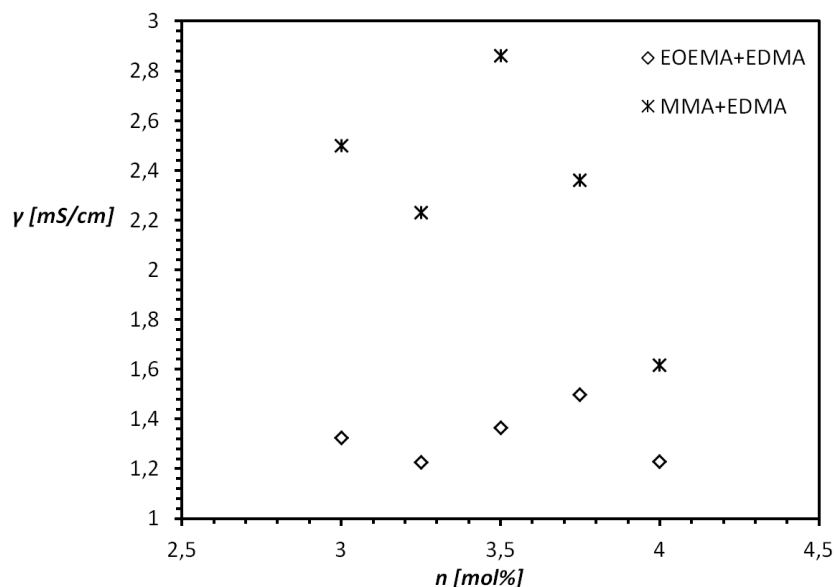


Obrázek 4.20: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů. Složení vzorků: 40 mol% a 30 mol% monomeru EOEMA vzhledem k 0,5 mol/l LiClO₄ v PC, 1,25 mol% až 2,25 mol% síťovadla a 1 mol% BEE vzhledem k monomeru.

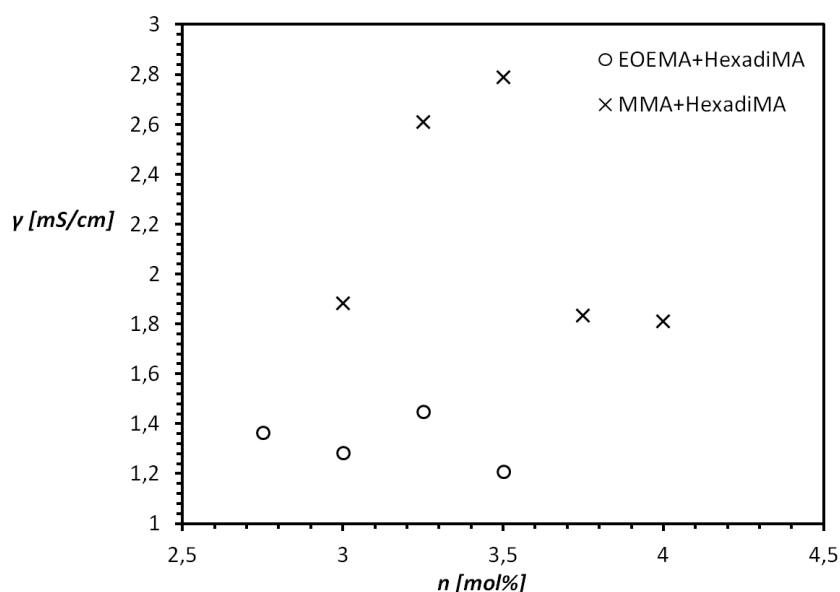
Množství síťovadla má dosti velký vliv na mechanické vlastnosti gelového polymerního elektrolytu. Při nedostatečném množství je vzorek kapalný nebo příliš měkký a velmi lepkavý, na druhou stranu přebytek síťovadla způsobuje křehkost a drolivost vzorků.

Množství síťovadla muselo být pro výše zmíněné důvody u vzorků obsahujících 20 mol% monomeru zvýšeno na rozmezí 3 mol% až 4 mol% vzhledem k množství

monomeru. Tyto vzorky dosáhly nejvyšší konduktivity a přitom byla zachována pevnost gelového elektrolytu nutná pro manipulaci. Byly připraveny vzorky i s 10 mol% monomeru, ale ty již zanechávaly mokré stopy v polymerační cele.



Obrázek 4.21: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů. Složení vzorků: 20 mol% monomeru vzhledem k 0,5 mol/l LiClO₄ v PC, 1 mol% BEE a 3 mol% až 4 mol% síťovadla EDMA



Obrázek 4.22: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů. Složení vzorků: 20 mol% monomeru vzhledem k 0,5 mol/l LiClO₄ v PC, 1 mol% BEE a 3 mol% až 4 mol% síťovadla HexadiMA

Vzhledem k dosaženým výsledkům zobrazeným na obrázcích 4.21 a 4.22 byly vzorky gelových elektrolytů v následujících experimentech míchány v molárním poměru 20 mol% monomeru vztaheno k vodivé složce gelového elektrolytu (sůl a rozpouštědlo), 3,5 mol% síťovadla a 1 mol% BEE vzhledem k množství monomeru.

4.4.2.2 Gelové elektrolyty s různými typy vodivé složky

Po optimalizaci poměru jednotlivých složek gelového elektrolytu byly provedeny experimenty s různými typy vodivých složek. Konkrétně se jednalo o kapalně elektrolyty o koncentraci 0,25 mol/l až 1 mol/l na bázi LiPF_6 v PC, LiBF_4 v EC:DMC (1:1 hm.) a TEABF_4 v EC:DEC (1:1 hm.). Výběr těchto elektrolytů byl dán výsledky uvedenými v tabulce 4.12. Přehled vypočtených hodnot konduktivity měřených gelových polymerních elektrolytů je v tabulce 4.13.

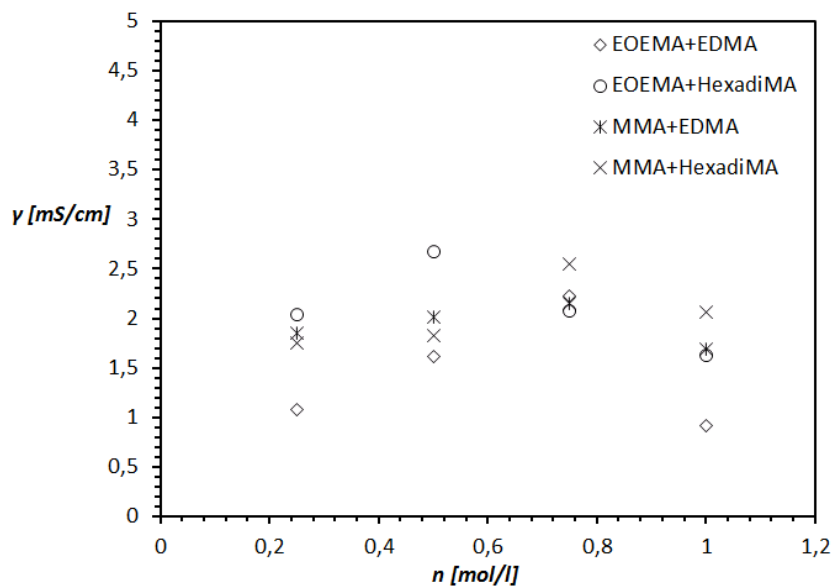
Tabulka 4.13: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů

		γ [mS/cm]				
		c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1
EOEMA+EDMA	LiBF_4 v EC:DMC (1:1 hm.)		1,08	1,61	2,22	0,91
	LiPF_6 v PC		0,93	1,32	1,01	1,23
	TEABF_4 v EC:DEC (1:1 hm.)		1,19	1,55	3,00	-
		γ [mS/cm]				
		c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1
EOEMA+HexadiMA	LiBF_4 v EC:DMC (1:1 hm.)		2,04	2,68	2,07	1,63
	LiPF_6 v PC		0,90	1,39	1,22	1,38
	TEABF_4 v EC:DEC (1:1 hm.)		1,17	1,71	2,93	-
		γ [mS/cm]				
		c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1
MMA+EDMA	LiBF_4 v EC:DMC (1:1 hm.)		1,85	2,01	2,16	1,68
	LiPF_6 v PC		2,86	1,85	1,97	1,75
	TEABF_4 v EC:DEC (1:1 hm.)		3,43	4,84	4,27	-
		γ [mS/cm]				
		c [mol/l]	0,25	0,5	0,75	1
MMA+HexadiMA	LiBF_4 v EC:DMC (1:1 hm.)		1,75	1,83	2,55	2,06
	LiPF_6 v PC		3,15	2,25	1,85	1,57
	TEABF_4 v EC:DEC (1:1 hm.)		2,19	5,29	5,72	-

Elektrolyty se solí TEABF_4 o koncentraci 1 mol/l nebyly změřeny z důvodu vysrážení soli po přidání monomeru. Příčinou je zřejmě změna dielektrických vlastností kapalně směsi a špatná rozpustnost soli.

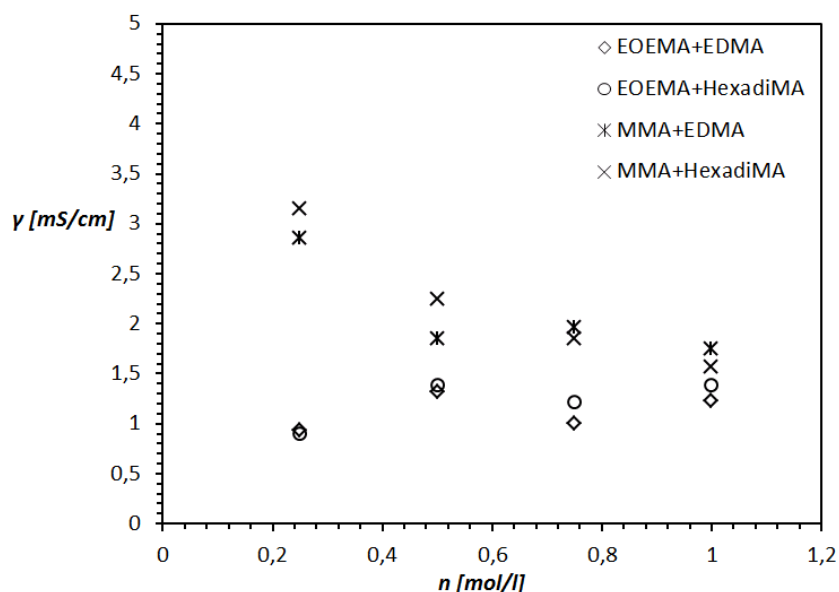
Závislosti konduktivity na koncentraci LiBF_4 (obrázek 4.23) mají bez ohledu na typ monomeru a síťovadla velmi podobný tvar. Nejnižší konduktivita byla naměřena pro koncentraci soli 0,25 mol/l a 1 mol/l v kombinaci s monomerem EOEMA a

síťovadlem EDMA. Nejvyšší konduktivitu dosáhl gel na bázi monomeru EOEMA se síťovadlem HexadiMA a pak také monomeru MMA a síťovadlem HexadiMA. Neoptimálnější koncentrace soli se dle průběhů jeví v rozmezí 0,5 mol/l až 0,75 mol/l LiBF₄.



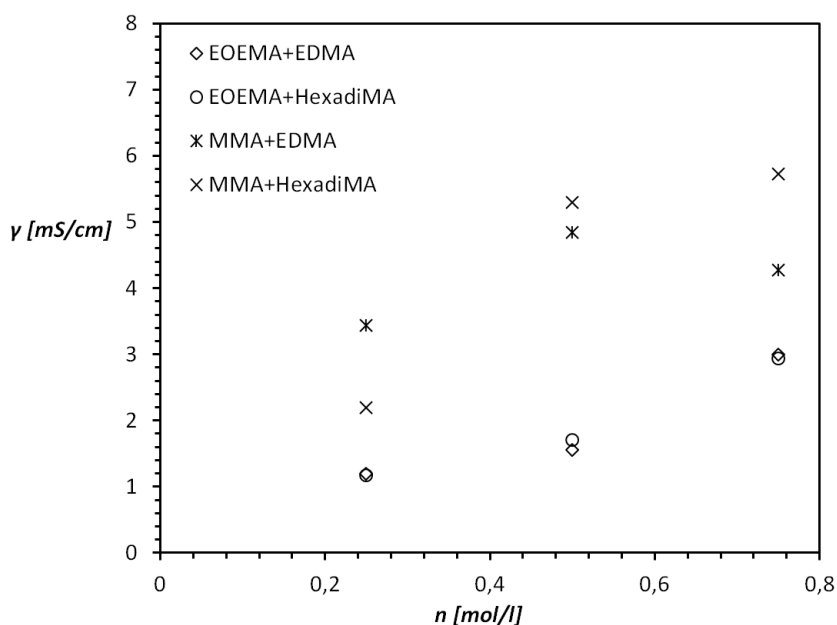
Obrázek 4.23: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů o různé koncentraci LiBF₄.

Na obrázku 4.24 jsou zobrazeny závislosti konduktivity na koncentraci soli LiPF₆. Tvar jednotlivých závislostí je dosti ovlivněn monomerem, který byl použit pro přípravu gelu. V případě MMA konduktivita s rostoucí koncentrací soli klesá. Naopak gely na bázi EOEMA mají z počátku rostoucí tendenci, ale pak se konduktivita téměř nemění.



Obrázek 4.24: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů o různé koncentraci LiPF₆

Gely se solí TEBAF₄ dosáhly nejvyšších hodnot konduktivity (obrázek 4.25). Podobně jako u vzorků se solí LiPF₆ je i u TEBAF₄ patrný vliv monomeru na konduktivitu gelových elektrolytů. Vzorky na bázi MMA měly mnohdy více jak 2x vyšší konduktivitu než gely na bázi EOEMA. Ačkoliv konduktivita s rostoucí koncentrací u této soli roste, dá se koncentrace 0,75 mol/l považovat za nejvyšší možnou. U vzorků s vyšší koncentrací došlo během přípravy k vysrážení soli.



Obrázek 4.25: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů o různé koncentraci TEABF₄

Porovnání konduktivity gelových polymerních elektrolytů s kapalnými může být z důvodu použití jiné měřicí cely dosti zavádějící. Kapalně elektrolyty byly měřené vodivostní celou THETA '90, typ KC 503 určenou pro měření konduktivity v rozsahu 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ až 250 mS/cm tento rozsah je dán velikostí elektrod a jejich vzdáleností. Zatímco gelové elektrolyty byly měřeny v cele El-cell primárně určené pro elektrochemickou charakterizaci akumulátorových hmot. Proto nelze přesně říci, o kolik procent mají gelové elektrolyty nižší konduktivitu než kapalně.

Tabulka 4.14: Porovnání konduktivity kapalných a gelových elektrolytů

Elektrolyt	Koncentrace	γ [mS/cm]	
		0,25 mol/l	0,75 mol/l
TEABF ₄ v EC:DEC (1:1 hm.)	KC 503	6,6	12,8
	El-cell kapalina	3,24	6,83
	El-cell gel	2,18	5,71
LiBF ₄ v EC:DMC (1:1 hm.)	KC 503	6,64	11,73
	El-cell kapalina	2,53	3,16
	El-cell gel	1,75	2,55
LiPF ₆ v PC	KC 503	4,3	5,37
	El-cell kapalina	2,32	3,7
	El-cell gel	2,86	1,97

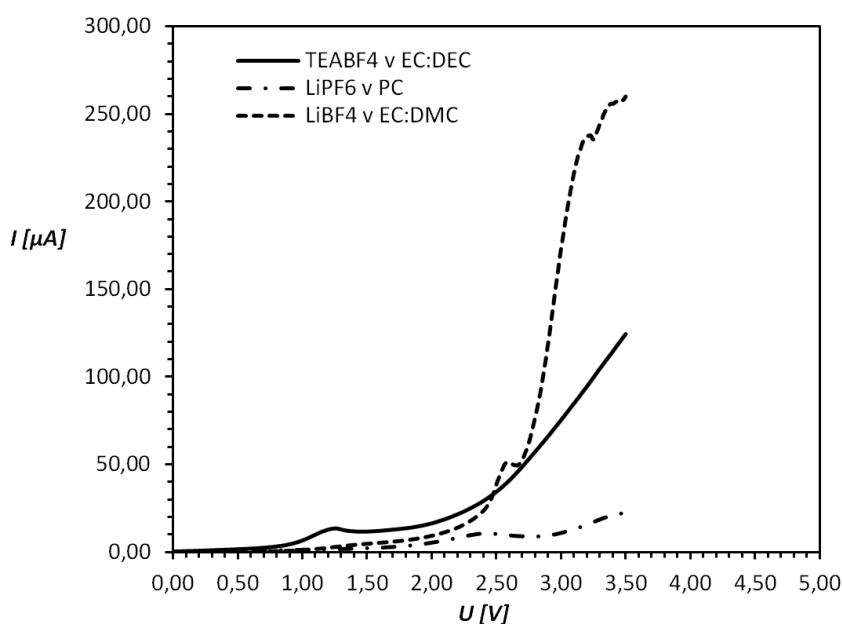
Z tohoto důvodu byla konduktivita vybraných kapalných elektrolytů změřena i v cele El-cell. Hodnoty konduktivit jsou uvedeny v tabulce 4.14. Zde již lze srovnávat konduktivitu kapalných a gelových elektrolytů a podle hodnot lze říci, že zkoumané gelové elektrolyty mají o přibližně 30% až 50% nižší konduktivitu než kapalně elektrolyty měřené ve stejné cele.

Tabulka 4.15: Rozkladná napětí gelových polymerních elektrolytů

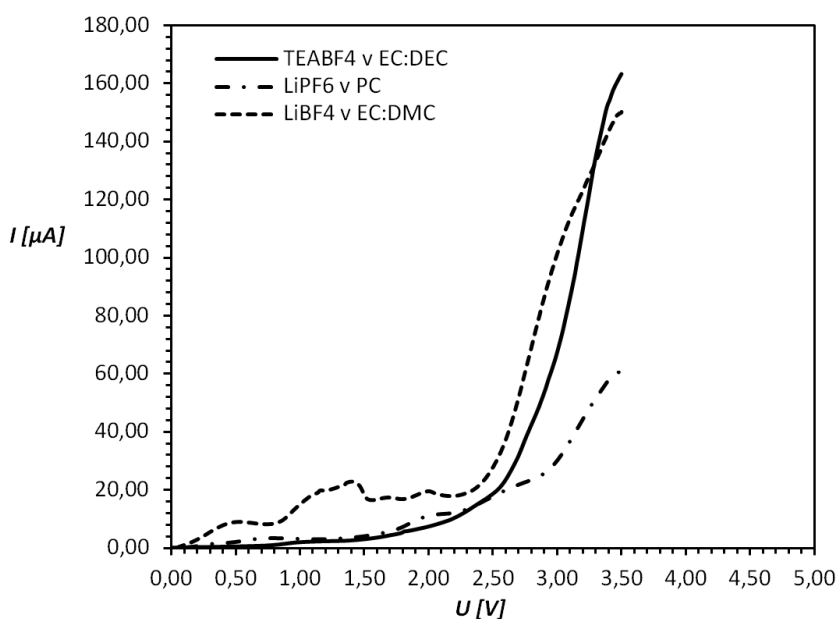
	MMA		EOEMA	
	$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$	$I = 5 \mu\text{A}$	$I = 10 \mu\text{A}$
	U [V]			
0,5 mol/l LiPF ₆ v PC	1,97	2,32	1,64	1,92
0,5 mol/l LiBF ₄ v EC:DMC (1:1 hm.)	1,55	2,01	0,28	0,88
0,5 mol/l TEABF ₄ v EC:DEC (1:1 hm.)	1,78	2,18	0,92	1,13
	$U_{\text{článek}} [\text{V}]$			
0,5 mol/l LiPF ₆ v PC	3,94	4,64	3,28	3,84
0,5 mol/l LiBF ₄ v EC:DMC (1:1 hm.)	3,1	4,02	0,56	1,76
0,5 mol/l TEABF ₄ v EC:DEC (1:1 hm.)	3,56	4,36	1,84	2,26

V tabulce 4.15 jsou uvedeny hodnoty napětí při průchodu proudu měřící celou $I = 5 \mu\text{A}$ a $10 \mu\text{A}$, což vzhledem k rozměru elektrod cely přibližně odpovídá proudové hustotě $J = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respektive $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Podobně jako u kapalných elektrolytů i zde platí, že pokud hodnoty odečteného napětí vynásobíme dvěma, dostaneme možné napětí článku. Vzhledem k nízkým proudům, při kterých byly potenciály odečteny, lze předpokládat, že ve vypočteném potenciálovém okně nebude docházet k depozici lithných iontů nebo k rozkladu elektrolytu.



Obrázek 4.26: LSV 0,5 mol/l gelových polymerních elektrolytů na bázi MMA



Obrázek 4.27: LSV 0,5 mol/l gelových polymerních elektrolytů na bázi EOEMA

Použitý monomer má kromě vlivu na konduktivitu i velký vliv na elektrochemickou stabilitu. Z hodnot uvedených v tabulce 4.15 a ze závislosti proudu na napětí změřených lineární voltametrií (obrázek 4.26 a 4.27) je patrné, že gely na bázi MMA mají větší použitelné potenciálové okno než gely na bázi EOEMA. Nejzřetelnější rozdíl mezi potenciálovými okny je při použití soli LiBF_4 . V gelech na bázi MMA bylo pro proud $I = 5 \mu\text{A}$ stanoveno napětí článku $U_{\text{článku}} = 3,1 \text{ V}$, zatímco pro vzorek na bázi EOEMA bylo napětí článku $U_{\text{článku}} = 0,56 \text{ V}$.

4.4.3 Shrnutí

V této části práce bylo v prvním kroku optimalizováno složení gelového elektrolytu a následně byly připraveny a charakterizovány gelové polymerní elektrolyty se třemi typy solí a elektrolyty.

Velkým přínosem této části je dosažená konduktivita. Hodnoty konduktivit tepelně nebo UV iniciovaných gelových polymerních elektrolytů s lithnou solí uvedené v tabulkách 2.9 a 2.10 se pohybují řádově v setinách mS/cm až $2,7 \text{ mS/cm}$. V této práci bylo s lithnou solí dosaženo konduktivity přes 3 mS/cm . Dále byly provedeny experimenty se solí TEABF_4 , které se v publikacích zabývajících se gelovými polymerními elektrolyty připravenými UV polymerací prakticky nevyskytují, a bylo dosaženo konduktivity až $5,72 \text{ mS/cm}$.

5 Závěr

Superkondenzátory mají kapacitu řádově od jednotek až po tisíce faradů. Nabíjet či vybíjet se mohou až stovkami ampérů. Náboj je vázán buď na povrchu elektrod tvořených materiály s velmi vysokou měrnou plochou, nebo jsou využívány vratné oxidačně-redukční reakce elektrodového materiálu s ionty elektrolytu. Podle principu uložení náboje se musí zvolit vhodný elektrodový materiál a elektrolyt, přičemž musí být zajištěna co nejvyšší kapacita a co nejnižší vnitřní odpor.

Tato práce se zabývá elektrodovými materiály vhodnými pro superkondenzátory pracující na principu elektrochemické dvojvrstvy. Pro tento typ se používají uhlíkové materiály, zejména pak uhlíkové saze. Tyto materiály musí splňovat požadavky jako je měrná plocha o velikosti kolem $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, vysoká vodivost uhlíkových částic, vysoká čistota uhlíkového materiálu a dobrá smáčivost celého povrchu. Proto bylo zajištěno a následně elektrochemicky charakterizováno 30 vzorků uhlíkových materiálů ve formě uhlíkových sazí, přírodního, expandovaného a mikromletého grafitu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u vzorků aktivních sazí, jmenovitě Black Pearls a Chezacarb B s dosaženou kapacitou 48,47 F/g a 42,19 F/g.

Další experimenty byly prováděny v oblasti elektrolytů. V superkondenzátorech může být použit vodný i bezvodný elektrolyt. Výhodou vodných elektrolytů je jejich vysoká konduktivita, díky které mají superkondenzátory velmi nízký vnitřní odpor. Avšak v komerčních superkondenzátorech se většinou z důvodu vyšší elektrochemické stability vedoucí ke svorkovému napětí mezi 2,5 V až 3 V používají bezvodné elektrolyty na bázi organických rozpouštědel a vhodné soli. Elektrolyty zkoumané v této práci byly tedy na bázi LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , TEABF_4 , acetonitrilu, propylen karbonátu, dietylní karbonátu, dimetylní karbonátu a etylen karbonátu. Vyhodnocena byla konduktivita připravených elektrolytů a také elektrochemická stabilita. Ze zjištěných hodnot byl vypočten teoretický maximální výkon s daným typem elektrolytu. Podle těchto hodnot byly jako nejvhodnější určeny elektrolyty na bázi acetonitrilu a TEABF_4 , či směsi etylen karbonátu a dietylní karbonátu s TEABF_4 . V případě nutnosti použití lithné soli jsou vhodnými elektrolyty LiPF_6 v propylen karbonátu, LiClO_4 v acetonitrilu a LiBF_4 ve směsi etylen karbonátu a dimetylní karbonátu.

Významnou část experimentů tvořily gelové polymerní elektrolyty. Gelové elektrolyty jsou studovány zejména pro aplikace v lithných bateriích a akumulátorech. V oblasti superkondenzátorů nejsou gelové elektrolyty příliš rozšířeny a to zejména pro jejich nižší konduktivitu. V této práci byly provedeny experimenty s gely na bázi poly(methyl metakrylátu) a poly(2-etoxyetyl metakrylátu). Vodivá složka byla tvořena kapalnými elektrolyty z předchozí části. Cílem bylo optimalizovat složení gelového polymerního elektrolytu za účelem získání co nejvyšší konduktivity, při zachování elektrochemické stability a mechanické pevnosti. Nejvyšší konduktivita gelových polymerních elektrolytů s lithnou solí byla 3,15 mS/cm a se solí TEABF_4 5,72 mS/cm. Tyto hodnoty se již velmi blíží konduktivitě kapalných elektrolytů.

Citovaná literatura

- [1] B. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, New York: Plenum Press, c1999, pp. xxviii, 698 p..
- [2] *Basic Research Needs for Electrical Energy Storage*, 2007.
- [3] J. Miller a P. Simon, „Fundamentals of Electrochemical Capacitor Design and Operation,“ *Interface*, sv. 17, č. 1, pp. 31-32, 2008.
- [4] K. Naoi a P. Simon, „New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors,“ *Interface*, sv. 17, č. 1, pp. 34-37, 2008.
- [5] P. Simon a A. Burke, „Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More,“ *Interface*, sv. 17, č. 1, pp. 38-43, 2008.
- [6] K. Naoi a M. Morita, „Advanced Polymers as Active Materials and Electrolytes for Electrochemical Capacitors and Hybrid Capacitor Systems,“ *Interface*, sv. 17, č. 1, pp. 44-48, 2008.
- [7] J. Miller a A. Burke, „Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications,“ *Interface*, sv. 17, č. 1, pp. 53-57, 2008.
- [8] CAP-XX, 2013. [Online]. Available: <http://www.cap-xx.com/resources/datasheets/CAP-XX%20GS130%20GS230%20%20Datasheet%20v3-0.pdf>. [Přístup získán 2013-08-29].
- [9] JSR Micro, Inc., 2011. [Online]. Available: <http://www.jsrmicro.com/index.php/EnergyAndEnvironment/LithiumIonCapacitor/FormFactorsPropertie/>. [Přístup získán 2013-08-29].
- [10] Maxwell Technologies, 2011. [Online]. Available: http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/docs/datasheet_k2_series_1015370.pdf. [Přístup získán 2013-08-29].
- [11] NESS+CAP, 2011. [Online]. Available: Available: [http://www.nesscap.com/common/download.jsp?dir=product&sfm=VQYYLSGYIHGYJQ.pdf&ofn=Standard%20New%20spec%20sheet%20\(EDLC2.7V-Prismatic-Screw\)ver03.pdf](http://www.nesscap.com/common/download.jsp?dir=product&sfm=VQYYLSGYIHGYJQ.pdf&ofn=Standard%20New%20spec%20sheet%20(EDLC2.7V-Prismatic-Screw)ver03.pdf). [Přístup získán 2013-08-29].
- [12] Yunasko, 2012. [Online]. Available: http://yunasko.com/images/stories/yunasko_product_datasheet_h-type_v3_20120220.pdf. [Přístup získán 2013-08-29].
- [13] A. Shukla, A. Banerjee, M. Ravikumar a A. Jalajakshi, „Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets,“ *Electrochimica Acta*, sv. vol. 84, pp. 165-173, 2012.
- [14] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li a L. Zhang, „Progress
-

- of electrochemical capacitor electrode materials: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, sv. vol. 34, č. issue 11, pp. 4889-4899, 2009.
- [15] G. A. Snook a G. Z. Chen, „The measurement of specific capacitances of conducting polymers using the quartz crystal microbalance," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, sv. vol. 612, č. issue 1, pp. 140-146, 2008.
- [16] T. Jiráček, Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu: Materials and Components for Lithium-Ion Power Sources, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011, pp. 1 elektronický optický disk [CD-ROM / DVD]..
- [17] A. Pandolfo, A. Hollenkamp, W. Lu a L. Dai, „Carbon properties and their role in supercapacitors," *Journal of Power Sources*, sv. vol. 157, č. issue 1, pp. 11-27, 2006.
- [18] E. Frackowiak a F. Béguin, „Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," *Carbon*, sv. vol. 39, č. issue 6, pp. 937-950, 2001.
- [19] M. Inagaki, H. Konno a O. Tanaike, „Carbon materials for electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources*, sv. vol. 195, č. issue 24, pp. 7880-7903, 2010.
- [20] P. Dvořák, Nanoelektronika na bázi uhlíkových nanotrubic, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2005.
- [21] X. Li a B. Wei, „Supercapacitors based on nanostructured carbon," *Nano Energy*, sv. vol. 2, č. issue 2, pp. 159-173, 2013.
- [22] E. Frackowiak, „Carbon materials for supercapacitor application," *Physical Chemistry Chemical Physics*, sv. vol. 9, č. issue 15, pp. 1774-1785, 2007.
- [23] G. Yu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao a Y. Cui, „Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors," *Nano Energy*, sv. vol. 2, č. issue 2, pp. 213-234, 2013.
- [24] K. S. Ryu, Y. Lee, K.-S. Han, Y. J. Park, M. G. Kang, N.-G. Park a S. H. Chang, „Electrochemical supercapacitor based on polyaniline doped with lithium salt and active carbon electrodes," pp. 765-768.
- [25] A. D. Pasquier, A. Laforgue a P. Simon, „Li₄Ti₅O₁₂/poly(methyl)thiophene asymmetric hybrid electrochemical device," *Journal of Power Sources*, sv. vol. 125, č. issue 1, pp. 95-102, 2004.
- [26] Y.-P. Lin a N.-L. Wu, „Characterization of MnFe₂O₄/LiMn₂O₄ aqueous asymmetric supercapacitor," *Journal of Power Sources*, sv. vol. 196, č. issue 2, pp. 851-854, 2011.
- [27] F. Wang, S. Xiao, X. Gao, Y. Zhu, H. Zhang, Y. Wu a R. Holze, „Nanoporous LiMn₂O₄ spinel prepared at low temperature as cathode material for aqueous supercapacitors," *Journal of Power Sources*, sv. vol. 242, č. 15, pp. 560-565, 2013.
- [28] D. Cericola, P. Novák, A. Wokaun a R. Kötz, „Segmented bi-material electrodes of activated carbon and LiMn₂O₄ for electrochemical hybrid storage devices: Effect of mass ratio and C-rate on current sharing," *Electrochimica Acta*, sv. vol. 56, č. issue 3,

- pp. 1288-1293, 2011.
- [29] Y. Lei, Z.-H. Huang, W. Shen, F. Kang a Y. Zheng, „Bi-material anode based on porous graphitic carbon for Li₄Ti₅O₁₂-PGC/LiFePO₄ hybrid battery capacitor,“ *Electrochimica Acta*, sv. vol. 107, č. 30, pp. 413-418, 2013.
- [30] N. Böckenfeld, R.-S. Kühnel, S. Passerini, M. Winter a A. Balducci, „Composite LiFePO₄/AC high rate performance electrodes for Li-ion capacitors,“ *Journal of Power Sources*, sv. vol. 196, č. issue 8, pp. 4136-4142, 2011.
- [31] B. Lee a J. Yoon, „Preparation and characteristics of Li₄Ti₅O₁₂ with various dopants as anode electrode for hybrid supercapacitor,“ *Current Applied Physics*, sv. vol. 13, č. issue 7, pp. 1350-1353, 2013.
- [32] O. Krejza, Gel polymer electrolytes for electrochromic devices, Brno, 2009.
- [33] „TRANSPORTNÍ JEVY V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ“.
- [34] K. Xu, „Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries: Nonaqueous,“ *Chemical Reviews*, sv. vol. 104, č. issue 10, p. 4303-4417, 2004.
- [35] Z.-a. Zhang, Y.-q. Lai, J. Li a Y.-x. Liu, „Electrochemical behavior of wound supercapacitors with propylene carbonate and acetonitrile based nonaqueous electrolytes,“ *Journal of Central South University of Technology*, sv. vol. 16, č. issue 2, pp. 247-252, 2009.
- [36] M. S. Ding a T. R. Jow, „How Conductivities and Viscosities of PC-DEC and PC-EC Solutions of LiBF₄, LiPF₆, LiBOB, Et₄NBF₄, and Et₄NPF₆ Differ and Why,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. vol. 151, č. issue 12, 2004.
- [37] M. Egashira, N. Sawada, K. Ueda, N. Yoshimoto a M. Morita, „Capacitance of porous carbon electrode in mixed salt non-aqueous electrolytes,“ *Journal of Power Sources*, sv. vol. 195, č. issue 6, pp. 1761-1764, 2010.
- [38] J. Hanusek, „Iontové kapaliny - nový směr v "zelené" chemii,“ *Chemické listy: Bulletin*, č. 99, p. 263 – 294, 2005.
- [39] J. Hanusek, „Iontové kapaliny - Nový směr v "zelené" chemii,“ 2005.
- [40] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef a T. X. Mei, „Investigating the electrochemical windows of ionic liquids,“ *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, sv. vol. 19, č. issue 1, pp. 106-112, 2013.
- [41] Sigma-Aldrich, „Ionic Liquids for Electrochemical Applications,“ [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/ionic-liquids-for1.html>. [Přístup získán 2013-09-06].
- [42] A. Jarosik, S. R. Krajewski, A. Lewandowski a P. Radzimski, „Conductivity of ionic liquids in mixtures,“ *Journal of Molecular Liquids*, sv. vol. 123, č. issue 1, pp. 43-50, 2006.
- [43] C. Sequeira a D. Santos, Polymer electrolytes: fundamentals and applications,

Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010, pp. xvi, 623 pages.

- [44] J. W. Fergus, „Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, sv. 195, č. 15, pp. 4554-4569, 2010.
- [45] G. Pandey, Y. Kumar a S. Hashmi, „Ionic liquid incorporated PEO based polymer electrolyte for electrical double layer capacitors: A comparative study with lithium and magnesium systems,” *Solid State Ionics*, sv. vol. 190, č. issue 1, pp. 93-98, 2011.
- [46] P. Jayathilaka, „Dielectric relaxation, ionic conductivity and thermal studies of the gel polymer electrolyte system PAN/EC/PC/LiTFSI,” *Solid State Ionics*, sv. vol. 156, č. 1-2, pp. 179-195, 2003.
- [47] N. Munichandraiah, G. Sivasankar, L. G. Scanlon a R. A. Marsh, „Characterization of PEO-PAN hybrid solid polymer electrolytes,” *Journal of Applied Polymer Science*, sv. vol. 65, č. issue 11, pp. 2191-2199, 1997.
- [48] S. A. Hashmi, A. Kumar a S. K. Tripathi, „Experimental studies on poly methyl methacrylate based gel polymer electrolytes for application in electrical double layer capacitors,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, sv. vol. 40, č. issue 21, pp. 6527-6534, 2007-11.
- [49] S. Y. An, I. C. Jeong, M.-S. Won, E. D. Jeong a Y.-B. Shim, „Effect of additives in PEO/PAA/PMAA composite solid polymer electrolytes on the ionic conductivity and Li ion battery performance,” *Journal of Applied Electrochemistry*, sv. vol. 39, č. issue 9, pp. 1573-1578, 2009.
- [50] S. Hashmi, A. Kumar a S. Tripathi, „Investigations on electrochemical supercapacitors using polypyrrole redox electrodes and PMMA based gel electrolytes,” *European Polymer Journal*, sv. vol. 41, č. issue 6, pp. 1373-1379, 2005.
- [51] A. Arof, M. Kufian, M. Syukur, M. Aziz, A. Abdelrahman a S. Majid, „Electrical double layer capacitor using poly(methyl methacrylate)-C4BO8Li gel polymer electrolyte and carbonaceous material from shells of mata kucing (*Dimocarpus longan*) fruit,” *Electrochimica Acta*, sv. vol. 74, pp. 39-45, 2012.
- [52] G. Girish Kumar a N. Munichandraiah, „Poly(methylmethacrylate)—magnesium triflate gel polymer electrolyte for solid state magnesium battery application,” *Electrochimica Acta*, sv. vol. 47, č. issue 7, pp. 1013-1022, 2002.
- [53] G. Kumar a N. Munichandraiah, „Reversibility of Mg/Mg₂ couple in a gel polymer electrolyte,” *Electrochimica Acta*, sv. vol. 44, č. issue 15, pp. 2663-2666, 1999.
- [54] C. Arbizzani, M. Mastragostino a L. Meneghello, „Characterization by impedance spectroscopy of a polymer-based supercapacitor,” *Electrochimica Acta*, sv. vol. 40, č. 13-14, pp. 2223-2228, 1995.
- [55] M. Ishikawa, M. Ihara, M. Morita a Y. Matsuda, „Electric double layer capacitors with new gel electrolytes,” *Electrochimica Acta*, sv. vol. 40, č. 13-14, pp. 2217-2222, 1995.
- [56] J. Reiter, J. Michálek, J. Vondrák, D. Chmelíková, M. Příkladný a Z. Mička, „Poly(ethyl
-

- methacrylate) and poly(2-ethoxyethyl methacrylate) based polymer gel electrolytes," *Journal of Power Sources*, sv. vol. 158, č. issue 1, pp. 509-517, 2006.
- [57] M. Caillon-Caravanier, „Conductive properties of polymer diacrylates incorporating solutions of lithium salts Part I. Solvent–polymer and salt–solvent interactions," *Solid State Ionics*, sv. vol. 149, č. 3-4, pp. 275-284, 2002.
- [58] N. Yoshimoto, O. Shimamura, T. Nishimura, M. Egashira, M. Nishioka a M. Morita, „A novel polymeric electrolyte based on a copolymer containing self-assembled stearyl moiety for lithium-ion batteries," *Electrochemistry Communications*, sv. vol. 11, č. issue 2, pp. 481-483, 2009.
- [59] K. G. Ishmukhametova, O. V. Yarmolenko, L. M. Bogdanova, B. A. Rozenberg a O. N. Efimov, „New solid polymer electrolytes based on polyester diacrylate for lithium power sources," *Russian Journal of Electrochemistry*, sv. vol. 45, č. issue 5, pp. 558-563, 2009.
- [60] O. V. Yarmolenko, Y. V. Baskakova, G. Z. Tulibaeva, L. M. Bogdanova, E. A. Dzhavadyan, B. A. Komarov, N. F. Surkov, B. A. Rozenberg a O. N. Efimov, „Effect of solvents on properties of polymer gel-electrolyte based on polyester diacrylate," *Russian Journal of Electrochemistry*, sv. vol. 45, č. issue 1, pp. 101-107, 2009.
- [61] S. Zhou a D. Kim, „All solid polymer electrolytes based on polar side group rotation for rechargeable lithium batteries," *Polymers for Advanced Technologies*, sv. vol. 21, č. issue 11, pp. 797-801, 2010.
- [62] J. Reiter, R. Dominko, M. Nádherná a I. Jakubec, „Ion-conducting lithium bis(oxalato)borate-based polymer electrolytes," *Journal of Power Sources*, sv. vol. 189, č. issue 1, pp. 133-138, 2009.
- [63] T. Osaka, X. Liu a M. Nojima, „Acetylene black/poly(vinylidene fluoride) gel electrolyte composite electrode for an electric double-layer capacitor," *Journal of Power Sources*, sv. vol. 74, č. issue 1, pp. 122-128, 1998.
- [64] A. Jain, S. K. Tripathi, A. Gupta a M. Kumari, „Fabrication and characterization of electrochemical double layer capacitors using ionic liquid-based gel polymer electrolyte with chemically treated activated charcoal electrodes," *Journal of Solid State Electrochemistry*, sv. vol. 17, č. issue 3, pp. 713-726, 2013.
- [65] Z.-Y. Cui, Y.-Y. Xu, L.-P. Zhu, J.-Y. Wang a B.-K. Zhu, „Investigation on PVDF-HFP microporous membranes prepared by TIPS process and their application as polymer electrolytes for lithium ion batteries," *Ionics*, sv. vol. 15, č. issue 4, pp. 469-476, 2009.
- [66] EL-CELL, *Electrochemical Test Cell ECC-Std: User Manual*, 3.3 editor, 2014, p. 14.
- [67] C. Lei, F. Markoulidis, Z. Ashitaka a C. Lekakou, „Reduction of porous carbon/Al contact resistance for an electric double-layer capacitor (EDLC)," *Electrochimica Acta*, sv. vol. 92, č. 1, pp. 183-187, 2013.
- [68] J. Reiter, R. Dominko, M. Nádherná a I. Jakubec, „Ion-conducting lithium

bis(oxalato)borate-based polymer electrolytes," *Journal of Power Sources*, sv. vol. 189, č. issue 1, pp. 133-138, 2009.

Seznam zkratek

AC	Aktivní uhlík
AIBN	2,2-azobis(isobutyronitril)
AN	Acetonitril
BDD	1,3-butanediol diacrylát
BET	Brunauer–Emmett–Teller
C ₆₀	Fulleren
CAG	Uhlíkový aerogel
CNT	Uhlíkové nanotrubičky
CPE	Constant Phase Element
CV	Cyklická voltametrie
DEC	Diethyl karbonát
DMC	Dimethyl karbonát
DME	Dimethoxy ethan
EC	Ethylen karbonát
ED	Elektrodepozice
EDLC	Electric Double Layer Capacitor
EDMA	Ethylene glycol dimethakrylát
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
EMC	Ethylmethyl karbonát
EMImBF ₄	1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
GC	Galvanostatické cyklování
GPE	Gelový polymerní elektrolyt
HexadiMA	1,6-hexandiol dimethakrylát
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LSV	Linear Sweep Voltammetry
MPC	Mezoporézní uhlík
NMP	N-methylpyrolidon
PAN	Polyakrilonitril
PANI	Polyanilin
PAPPA	Polyamid kyseliny propionové
PC	Propylen karbonát
PEDA	Polyester diakrylát
PEDT	Polyethylen dioxythiophén
PEMA	Polyethylmethakrylát
PEO	polyethylénoxid
PEOEMA	poly(2-ethoxyethyl methakrylát)

PMMA	Polymethylmethakrylát
PPy	Polypyrol
PVdF	Polyvinylidenfluorid
PVdF-HFP	Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylen)
SEI	Solid Electrolyte Interface
[EDi-MIM][BF ₄]	1-Ethyl-2,3-dimethyl-imidazolium tetrafluoroborát

Seznam obrázků

Obrázek 1.1: Ragonův diagram (Basic Research Needs for Electrical Energy Storage 2007)	8
Obrázek 2.1: a) ideální kondenzátor s dielektrikem, b) symetrický EDLC, c) pseudokondenzátor (hybridní kondenzátor)	10
Obrázek 2.2: Rozdělení superkondenzátorů (Shukla 2012)	11
Obrázek 2.3: BDM model dvojvrstvy	13
Obrázek 2.4: Specifická kapacita vybraných elektrodových materiálů (Naoi 2008)	16
Obrázek 2.5: Umístění lithných iontů v grafenu	17
Obrázek 2.6: Struktura grafitu (Jiráček 2011)	19
Obrázek 2.7: Znázornění elektrodového materiálu s různou velikostí pórů (Li 2013)	19
Obrázek 2.8: Závislost kapacity na ploše elektrodového materiálu (Frackowiak 2007)	20
Obrázek 2.9: Vliv koncentrace elektrolytu na konduktivitu (vlevo) a závislost molární vodivosti na koncentraci (vpravo) (TRANSPORTNÍ JEVY V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ n. d.) (Conway c1999)	23
Obrázek 2.10: Typy iontových párů v elektrolytu: A) solvatovaný iontový pár, B) iontový pár sdílející molekuly rozpouštědla, C) iontový pár obalený molekulami rozpouštědla	25
Obrázek 2.11: Potenciálové okno elektrolytu	27
Obrázek 4.1: Měřicí cela ECC-STD (EL-CELL 2014)	36
Obrázek 4.2: Příklad Nyquistova grafu s ekvivalentním obvodem (Lei 2013)	43
Obrázek 4.3 Galvanostatické nabíjení a vybíjení	44
Obrázek 4.4: Cyklická voltametrie kondenzátoru	44
Obrázek 4.5: Impedanční spektroskopie (EIS 1, EIS 2) vzorku Cheze carb B	46
Obrázek 4.6: Galvanostatické cyklování (GC 1, GC 2) vzorku Cheze carb B	46
Obrázek 4.7: Cyklická voltametrie (CV 1) vzorku Cheze carb B	47

Obrázek 4.8: Impedanční spektroskopie (EIS 1, EIS 2) vzorku Black Pearls	49
Obrázek 4.9: Cyklická voltametrie (CV 2, CV 3, CV 4) vzorku Black Pearls.....	50
Obrázek 4.10: Galvanostatické cyklování (GC 3, GC 4, GC 5) vzorku Black Pearls	50
Obrázek 4.11: Příklad impedančního spektra elektrolytu.....	54
Obrázek 4.12: Příklad polarizační křivky elektrolytu.....	55
Obrázek 4.13: Závislost konduktivity elektrolytů na koncentraci LiClO_4	56
Obrázek 4.14: Závislost konduktivity elektrolytů na koncentraci LiPF_6	57
Obrázek 4.15: Závislost konduktivity elektrolytů na koncentraci LiBF_4	57
Obrázek 4.16: Závislost konduktivity elektrolytů na koncentraci TEABF_4	58
Obrázek 4.17: LSV 1 mol/l elektrolytů na bázi EC:DEC (1:1 hm.).....	59
Obrázek 4.18: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů. Složení vzorků: 60 mol% až 30 mol% monomeru vzhledem k 0,5 mol/l LiClO_4 v PC, 1,75 mol% síťovadla a 1 mol% BEE vzhledem k monomeru.	62
Obrázek 4.19: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů. Složení vzorků: 60 mol% a 50 mol% monomeru EOEMA vzhledem k 0,5 mol/l LiClO_4 v PC, 1,25 mol% až 2,25 mol% síťovadla a 1 mol% BEE vzhledem k monomeru.....	63
Obrázek 4.20: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů. Složení vzorků: 40 mol% a 30 mol% monomeru EOEMA vzhledem k 0,5 mol/l LiClO_4 v PC, 1,25 mol% až 2,25 mol% síťovadla a 1 mol% BEE vzhledem k monomeru.....	63
Obrázek 4.21: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů. Složení vzorků: 20 mol% monomeru vzhledem k 0,5 mol/l LiClO_4 v PC, 1 mol% BEE a 3 mol% až 4 mol% síťovadla EDMA	64
Obrázek 4.22: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů. Složení vzorků: 20 mol% monomeru vzhledem k 0,5 mol/l LiClO_4 v PC, 1 mol% BEE a 3 mol% až 4 mol% síťovadla HexadiMA.....	64
Obrázek 4.23: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů o různé koncentraci LiBF_4	66

Obrázek 4.24: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů o různé koncentraci LiPF_6	67
Obrázek 4.25: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů o různé koncentraci TEABF_4	67
Obrázek 4.26: LSV 0,5 mol/l gelových polymerních elektrolytů na bázi MMA.....	69
Obrázek 4.27: LSV 0,5 mol/l gelových polymerních elektrolytů na bázi EOEMA.....	69

Seznam tabulek

Tabulka 2.1: Vybrané komerčně dostupné superkondenzátory (CAP-XX 2013), (JSR Micro, Inc. 2011), (Maxwell Technologies 2011), (NESS+CAP 2011), (Yunasko 2012)	11
Tabulka 2.2: Přehled vybraných typů elektrodoých materiálů (Zhang 2009), (Snook 2008), (Jiráček 2011).....	15
Tabulka 2.3: Vybrané vlastnosti organických rozpouštědel (Xu 2004), (Zhang 2009)	28
Tabulka 2.4: Anodická napětí vybraných elektrolytů (Xu 2004), (Zhang 2009)	29
Tabulka 2.5: Konduktivita vybraných elektrolytů (Xu 2004), (Zhang 2009).....	30
Tabulka 2.6: Vlastnosti vybraných iontových kapalin (Hanusek 2005), (Hanusek 2005), (Hayyan 2013), (Sigma-Aldrich n. d.), (Jarosik 2006)	30
Tabulka 2.7: Nejčastěji používané polymery	31
Tabulka 2.8: Vybrané gelové elektrolyty připravené rozpuštěním polymeru (Pandey 2011), (Jayathilaka 2003), (Munichandraiah 1997), (Hashmi 2007-11), (An 2009), (Hashmi 2005), (Arof 2012), (Girish Kumar 2002), (Kumar 1999), (Arbizzani 1995), (Ishikawa 1995).....	32
Tabulka 2.9: Vybrané gelové elektrolyty polymerované UV zářením (Reiter 2006), (Caillon-Caravanier 2002), (Yoshimoto 2009)	32
Tabulka 2.10: Vybrané gelové elektrolyty polymerované teplotním iniciátorem (Ishmukhametova 2009), (Yarmolenko 2009), (Zhou 2010), (Reiter 2009).....	32
Tabulka 2.11: Vybrané gely na bázi PVdF (Osaka 1998), (Jain 2013), (Cui 2009)	33
Tabulka 4.1: Zkoumané uhlíkové materiály	39
Tabulka 4.2: Parametry měřících metod zrychleného měření.....	41
Tabulka 4.3: Parametry měřících metod dlouhodobého cyklování	41
Tabulka 4.4: Vypočtené měrné kapacity uhlíkových materiálů při zrychleném měření.....	47
Tabulka 4.5: Hodnoty prvků ekvivalentního obvodu kondenzátoru.....	48
Tabulka 4.6: Specifická kapacita vzorků při různé zátěži	51

Tabulka 4.7: Úbytek kapacity při zatížení.....	51
Tabulka 4.8: Seznam použitých rozpouštědel a solí.....	53
Tabulka 4.9: Parametry měřících metod EIS a LSV.....	53
Tabulka 4.10: Konduktivita kapalných elektrolytů.....	55
Tabulka 4.11: Rozkladná napětí elektrolytů.....	59
Tabulka 4.12: Teoretický maximální výkon superkondenzátoru s různým typem elektrolytu ...	60
Tabulka 4.13: Konduktivita gelových polymerních elektrolytů.....	65
Tabulka 4.14: Porovnání konduktivity kapalných a gelových elektrolytů.....	68
Tabulka 4.15: Rozkladná napětí gelových polymerních elektrolytů	68

Curriculum vitae

Osobní data

Jméno a příjmení: Petr Dvořák, Ing.
Datum narození: 27.06.1983
E-mail: dvorakp@feec.vutbr.cz



Vzdělání

2007 – (2014): VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, doktorské studium, obor Mikroelektronika a technologie
2005 – 2007: VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, navazující magisterský obor Elektrotechnická výroba a management

Kvalifikace

Ing. v oboru Elektrotechnická výroba a management (červen 2007)
Bc. v oboru Mikroelektronika a technologie (červen 2005)

Znalosti

Jazyky: Angličtina – pokročile
Němčina – začátečník
PC: Microsoft Office, AutoCAD, SolidWorks, Matlab, Ubuntu, OpenOffice
Řidičský průkaz: skupiny B, A

Praxe

od 01.01.2011 Centrum výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně, pozice: junior researcher
od 01.01.2008 Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně, pozice: technický pracovník
01.04.2010 – 31.12.2010 Bochemie a.s., Bohumín, pozice: výzkumný pracovník
02.07.2007 – 13.08.2007 Rieter CZ a.s., Dvořisko, pozice: Technolog lisovacích nástrojů
29.05.2006 – 11.08.2006 Foxconn CZ Pardubice, pozice: Procesní technik
27.06.2005 – 02.09.2005 Karosa a.s., Vysoké mýto, pozice: Technolog
28.06.2004 – 03.09.2004 Karosa a.s., Vysoké mýto, pozice: Technolog

Zájmy

Alternativní zdroje energie, Kolečkové brusle, Potápění, Freediving, Bouldering, Předvýchova asistenčních psů

Doporučení

Možné dodat na požádání.