



**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

## **UHLÍKOVÉ ELEKTRODY PRO SUPERKONDENZÁTORY**

CARBON BASED ELECTRODES FOR SUPERCAPACITORS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. MAROŠ MONCOL'**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. PETR DVOŘÁK**

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor  
**Elektrotechnická výroba a management**

**Student:** Bc. Maroš Moncol'

**ID:** 74884

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2009/2010

## NÁZEV TÉMATU:

**Uhlíkové elektrody pro superkondenzátory**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte problematiku superkondenzátorů, jejich elektrod a možnost použití uhlíkových materiálů k jejich realizaci. Z různých druhů uhlíkových materiálů připravte elektrody a elektrochemickými metodami proměřte jejich vlastnosti. Diskutujte vhodnost jednotlivých materiálů pro použití v superkondenzátorech.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 8.2.2010

**Termín odevzdání:** 27.5.2010

**Vedoucí práce:** Ing. Petr Dvořák

**prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

## **Abstrakt:**

Diplomová práca sa zaoberá problematikou superkondenzátorov založených na princípe elektrickej dvojvrstvy a uhlíkovými materiálmi vhodnými pre tento typ superkondenzátorov. V teoretickej časti je popísaná podstata superkondenzátorov, ich vlastnosti a princípy. V ďalšej časti je popis uhlíkových materiálov, ich vlastnosti a použité elektrochemické metódy merania. V praktickej časti sú popísané prípravy uhlíkových elektród, postup, výsledky meraní a ich vyhodnotenie.

## **Abstract:**

This master thesis deals with supercapacitors based on electrical double layer and proper carbon electrodes for this type of supercapacitors. In theoretical part of work is described theory of supercapacitors, energy storage principles and their properties. In the next part are described carbon materials, their properties and electrochemical methods of measurements that we used. In the experimental part is described preparation of electrodes, results and conclusion.

## **Klíčové slová:**

Superkondenzátor, uhlíková elektróda, elektrická dvojvrstva, cyklická voltametria, elektrochemická impedančná spektroskopia, nanoštruktúry

## **Keywords:**

Supercapacitor, carbon electrode, electrical double layer, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, nanostructures

## Bibliografická citácia diela:

MONCOL, M. *Uhlíkové elektrody pro superkondenzátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 67 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Dvořák.

## Prehlásenie autora o pôvodnosti diela:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 27. 5. 2010

.....

## PodĎakovanie:

Ďakujem vedúcemu diplomovej práce Ing. Petrovi Dvořákovi za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovaní práce.

# Obsah

---

<b>OBSAH .....</b>	<b>5</b>
<b>ZOZNAM OBRÁZKOV .....</b>	<b>7</b>
<b>ZOZNAM TABULIEK .....</b>	<b>9</b>
<b>ÚVOD .....</b>	<b>10</b>
<b>1. TEORETICKÁ ČASŤ .....</b>	<b>11</b>
1.1. SUPERKONDENZÁTOR .....	11
1.1.1. Superkondenzátory založené na princípe elektrickej dvojvrstvy .....	12
1.1.2. Superkondenzátory založené na zmene povrchu a zložení elektródy.....	17
1.2. POROVNANIE SUPERKONDENZÁTOROV A AKUMULÁTOROV .....	18
1.3. VYUŽITIE SUPERKONDENZÁTOROV .....	20
1.4. UHLÍK - ELEKTRÓDOVÝ MATERIÁL .....	20
1.4.1. Štruktúra uhlíku.....	20
1.4.2. Aktivácia uhlíku .....	21
1.4.3. Pórovitosť uhlíku .....	22
1.5. FORMY UHLÍKU.....	23
1.5.1. Uhlíkové sadze.....	23
1.5.2. Uhlíkové aerogély.....	24
1.5.3. Uhlíkové vlákna .....	25
1.5.4. Sklený uhík.....	25
1.5.5. Uhlíkové nanoštruktúry .....	25
1.5.6. Prírodný grafit .....	27
1.6. ELEKTROCHEMICKÉ METÓDY MERANIA .....	28
1.6.1. Cyklická voltametria (CV) .....	28
1.6.2. Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS).....	30
<b>2. PRAKTICKÁ ČASŤ .....</b>	<b>34</b>
2.1. SKÚMANIE UHLÍKOVÝCH MATERIÁLOV .....	34
2.2. PRÍPRAVA ELEKTRÓD A AKTIVÁCIA UHLÍKU .....	34
2.3. PRÍPRAVA MERANIA.....	35
2.4. VÝPOČET KAPACITY.....	36
2.4.1. Cyklická voltametria .....	36
2.4.2. Impedančná spektroskopia .....	37
2.4.3. Galvanostatické cyklovanie.....	38
2.5. PREHLAD SKÚMANÝCH UHLÍKOVÝCH MATERIÁLOV .....	40
2.5.1. Uhlíkové sadze.....	40
2.5.1.1. Zhrnutie výsledkov .....	46
2.5.2. Prírodný grafit .....	47
2.5.2.1. Zhrnutie výsledkov .....	51
2.5.3. Mikromleté prírodné grafity.....	52

2.5.3.1. Zhrnutie výsledkov .....	54
2.5.4. <i>Expandovaný grafit</i> .....	55
2.5.4.1. Zhrnutie výsledkov .....	59
2.5.5. <i>Nanoštruktúry</i> .....	60
2.5.5.1. Zhrnutie výsledkov .....	62
<b>3. ZÁVER</b> .....	<b>64</b>
<b>4. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>65</b>

# Zoznam obrázkov

---

OBR 1.1 ŠTRUKTÚRA VRSTIEV SUPERKONDENZÁTORA A ELEKTROD .....	12
OBR 1.2 PRINCÍP ELEKTRICKEJ DVOJVRSTVY .....	13
OBR 1.3 HELMHOLTZOV MODEL ELEKTRICKEJ DVOJVRSTVY .....	14
OBR 1.4 GOUY – CHAPMANOV MODEL ELEKTRICKEJ DVOJVRSTVY .....	16
OBR 1.5 STERNOV MODEL ELEKTRICKEJ DVOJVRSTVY .....	17
OBR 1.6 POCHODY V ELEKTRODE POKRYTÉ TENKOU VRSTVOU $\text{RuO}_2$ - OXIDU RUTHENIČITÉHO .....	18
OBR 1.7 POROVNANIE OLOVENCÝH AKUMULÁTOROV, SUPERKONDENZÁTOROV A KLASICKÝCH KONDENZÁTOROV .....	19
OBR 1.8 REAKTOR SLUŽIACI K VÝROBE UHLÍKOVÝCH SADZÍ .....	24
OBR 1.9 KOMPLETNÝ PREHĽAD ZÓN VÝROBY UHLÍKOVÝCH SADZÍ .....	24
OBR 1.10 MODEL Y NANOTRUBÍC .....	26
OBR 1.11 SCHÉMA CVD (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION - CHEMICKÁ DEPOZÍCIA Z PLYNNEJ FÁZY) REAKTORU PRE TVORBU UHLÍKOVÝCH NANOTRUBÍC .....	26
OBR 1.12 SCHEMATICKÝ NÁKRES VÝROBY NANOTRUBÍC POMOCOU LASERU .....	27
OBR 1.13 SCHÉMA ZAPOJENIA OBVODU PRE VOLTAMETRICKÉ MERANIE V DVOJELEKTRODOVOM USPORIADANÍ ELEKTROCHEMICKÉHO ČLÁNKU (KDE R – REFERENČNÁ ELEKTRODA, W – PRACOVNÁ ELEKTRODA) .....	29
OBR 1.14 POTENCIÁLOVÝ PROGRAM A PRÚDOVÁ ODOZVA PRI CYKLICKEJ VOLTAMETRII. V PRÍKLADE JE NA CYKLICKOM VOLTAMOGRAME VIDIEŤ, AKO SÚ PRODUKTY VZNIKNUTE OXIDÁCIU (ŠPIČKA A) A PRI OPAČNOM SMERE POTENCIÁLOVÉ ZMENY REDUKOVANÉ (ŠPIČKA B). .....	30
OBR 1.15 RANDLESOV EKVIVALENTNÝ OBVOD ELEKTROCHEMICKEJ CELY (R – ODPOR ELEKTROLYTU, CDL – KAPACITA DVOJVRSTVY, RCT – REAKČNÝ ODPOR (CHARGE-TRANSFER RESISTANCE), ZW – WARBURGOVA IMPEDANCIA). .....	31
OBR 1.16 ZÁVISLOSŤ IMAGINÁRNEJ ZLOŽKY NA REÁLNEJ .....	32
OBR 1.17 NYNQUISTOV GRAF (ZÁVISLOSŤ IMAGINÁRNEJ ZLOŽKY IMPEDANCIE NA REÁLNEJ ZLOŽKE PRE RÔZNE FREKVENCIE) PRE RÔZNE NÁHRADNÉ OBVODY. ....	33
OBR 2.1 KOVOVÁ CELA POUŽÍVANÁ K MERANIU .....	35
OBR 2.2 USPORIADANIE ELEKTROD V KOVOVEJ CELE .....	36
OBR 2.3 URČENIE $\Delta I$ PRI CYKLICKEJ VOLTAMETRII .....	37
OBR 2.4 URČENIE KAPACITY S IMPEDANČNEJ SPEKTROSKOPIE .....	37
OBR 2.5 URČENIE KAPACITY S GALVANOSTATICKEJ METÓDY .....	39
OBR 2.6 CYKLICKÁ VOLTAMETRIA MATERIÁLU VULCAN 3 .....	41
OBR 2.7 GALVANOSTATICKÉ CYKLOVANIE MATERIÁLU VULCAN 3 .....	41
OBR 2.8 CYKLICKÁ VOLTAMETRIA MATERIÁLU BLACK PEARLS 2000 .....	44
OBR 2.9 IMPEDANČNÁ SPEKTROSKOPIA MATERIÁLU BLACK PEARLS 2000 .....	45
OBR 2.10 GALVANOSTAICKÉ CYKLOVANIE MATERIÁLU BLACK PEARLS 2000 .....	45
OBR 2.11 VÝSLEDNÉ KAPACITY UHLÍKOVÝCH SADZÍ .....	47
OBR 2.12 CYKLICKÁ VOLTAMETRIA MATERIÁLU VR 995 .....	50
OBR 2.13 GALVANOSTATICKÉ CYKLOVANIE MATERIÁLU VR 995 .....	50
OBR 2.14 VÝSLEDNÉ KAPACITY PRÍRODNÝCH GRAFITOV .....	51
OBR 2.15 CYKLICKÁ VOLTAMETRIA MATERIÁLU CR 5 995 .....	52
OBR 2.16 GALVANOSTATICKÉ CYKLOVANIE MATERIÁLU CR 5 995 .....	53

OBR 2.17 VÝSLEDNÉ KAPACITY MIKROMLETÝCH PRÍRODNÝCH GRAFITOV .....	55
OBR 2.18 CYKLICKÁ VOLTAMETRIA MATERIÁLU TIMREX SFG 75 .....	56
OBR 2.19 GALVANOSTATICKÉ CYKLOVANIE MATERIÁLU TIMREX SFG 75 .....	57
OBR 2.20 VÝSLEDNÉ KAPACITY EXPANDOVANÝCH GRAFITOV .....	60
OBR 2.21 CYKLICKÁ VOLTAMETRIA MATERIÁLU NANOTRUBICE 632C.....	61
OBR 2.22 GALVANOSTATICKÉ CYKLOVANIE MATERIÁLU NANOTRUBICE 632C.....	62
OBR 2.23 VÝSLEDNÉ KAPACITY NANOŠTRUKTÚR.....	63



# Zoznam tabuliek

---

TAB 1.1 POROVNANIE OLOVENÝCH AKUMULÁTOROV, SUPERKONDENZÁTOROV A KLASICKÝCH KONDENZÁTOROV .....	19
TAB 1.2 POROVNANIE VÝHOD A NEVÝHOD SUPERKONDENZÁTORA .....	19
TAB 2.1 VÝSLEDKY MATERIÁLU VULCAN XC72R .....	40
TAB 2.2 VÝSLEDKY MATERIÁLU VULCAN 3 .....	40
TAB 2.3 VÝSLEDKY MATERIÁLU VULCAN 6 .....	42
TAB 2.4 VÝSLEDKY MATERIÁLU VULCAN P .....	42
TAB 2.5 VÝSLEDKY MATERIÁLU VULCAN M .....	43
TAB 2.6 VÝSLEDKY MATERIÁLU VULCAN 7H .....	43
TAB 2.7 VÝSLEDKY MATERIÁLU BLACK PEARLS 2000 .....	44
TAB 2.8 VÝSLEDKY MATERIÁLU SAZE A .....	46
TAB 2.9 VÝSLEDKY MATERIÁLU SAZE B .....	46
TAB 2.10 VÝSLEDKY MATERIÁLU MV 995 .....	48
TAB 2.11 VÝSLEDKY MATERIÁLU PM 995 .....	48
TAB 2.12 VÝSLEDKY MATERIÁLU P 995 .....	48
TAB 2.13 VÝSLEDKY MATERIÁLU VA 995 .....	49
TAB 2.14 VÝSLEDKY MATERIÁLU VR 995 .....	49
TAB 2.15 VÝSLEDKY MATERIÁLU TIMREX E-BE90 .....	51
TAB 2.16 VÝSLEDKY MATERIÁLU CR 5 995 .....	52
TAB 2.17 VÝSLEDKY MATERIÁLU COND 8 96 .....	53
TAB 2.18 VÝSLEDKY MATERIÁLU CR 5 96 .....	54
TAB 2.19 VÝSLEDKY MATERIÁLU EG 290 .....	54
TAB 2.20 VÝSLEDKY MATERIÁLU EXPANDOVANÝ GRAFIT .....	55
TAB 2.21 VÝSLEDKY MATERIÁLU TIMREX SFG 75 .....	56
TAB 2.22 VÝSLEDKY MATERIÁLU V-HF1 .....	57
TAB 2.23 VÝSLEDKY MATERIÁLU V-HF2 .....	58
TAB 2.24 VÝSLEDKY MATERIÁLU V-HF3 .....	58
TAB 2.25 VÝSLEDKY MATERIÁLU M 399 .....	58
TAB 2.26 VÝSLEDKY MATERIÁLU GRAFIT 385 .....	59
TAB 2.27 VÝSLEDKY MATERIÁLU GRADE 2080 .....	59
TAB 2.28 VÝSLEDKY MATERIÁLU NANOTRUBICE 632B .....	60
TAB 2.29 VÝSLEDKY MATERIÁLU NANOTRUBICE 632C .....	61
TAB 2.30 VÝSLEDKY MATERIÁLU NANOSORB .....	62

# Úvod

---

Prvý superkondenzátor vznikol už v roku 1957. Vyrobila ho firma „General Electric“. Tvorili ho dve pórovité uhlíkové elektródy. V tej dobe sa vedci domnievali, že energia je ukrytá v póroch, ktoré spôsobujú tak vysokú kapacitu. V roku 1966 si nechala firma „Standart Oil Company“ toto zariadenie patentovať. Prvý exemplár slúžil k napájaniu mikro zosilňovača. Na jedno nabitie kondenzátoru mohol zosilňovač pracovať cez 2 hodiny. To slúžilo k demonštrácii veľmi rýchleho nabitia a následnej dlhodobej prevádzky.

Superkondenzátor je zariadenie schopné rýchlo naakumulovať a následne odovzdať veľké množstvo energie. Hlavnou prednosťou superkondenzátorov je ich vysoká kapacita, ktorá dosahuje hodnôt stoviek až tisícov Faradov. Rovnako ako klasický kondenzátor sa skladá z vodivých elektród a nevodivej vrstvy (dielektrika), ktorá oddeľuje a tak zabraňuje vybíjaniu náboja na elektródach. Elektródy sú tvorené špeciálne upraveným uhlíkom, ktorého merný povrch má plochu stoviek až tisícov štvorcových metrov na jeden gram. Pri opakovanom nabíjaní a vybíjaní vysokými prúdmi netrpí negatívnymi vlastnosťami ako je zahrievanie či znižovanie životnosti. Cyklus nabíjania a vybíjania možno opakovať rádovo v miliónoch. Hlavné využitie je v automobilovom priemysle (hybridné automobily alebo plne elektrické, štart spaľovacích motorov, rozjazd elektromobilov), v spotrebiteľskom priemysle (bezdrôtové ovládacie jednotky, hračky), či u telekomunikácii (mobilné telefóny, prenosné počítače) alebo k zálohovaniu menších elektrotechnických zariadení.

Cieľom tejto diplomovej práce je premerať a vyhodnotiť dostupné uhlíkové materiály pre elektródy superkondenzátorov. V prvej časti sú spracované teoretické znalosti o superkondenzátoroch, o uhlíkových materiáloch ich vlastnostiach a použitých meracích metódach. V druhej časti je popísaný postup prípravy merania, namerané a vyhodnotené výsledky.

# 1. Teoretická časť

---

## 1.1. Superkondenzátor

Ukladanie energie pre potreby jej prenosu alebo zálohovania je s nárastom využitia elektroniky stále viac všeobecne diskutovaná téma. V súčasnej dobe existujú dve možnosti ukladania energie:

**Akumulátory** (sekundárne články) - pracujú na chemickom princípe a sú vhodné pre "dlhodobé" uloženie el. energie a jej pomalé čerpanie. Vyžadujú pomalé nabíjanie.

**Kondenzátory** - pracujú na elektrostatickom princípe uloženia náboja a sú vhodné pre krátkodobé uloženie energie a jej rýchle čerpanie. Vyznačujú sa rýchlym nabíjaním a vybíjaním

Kondenzátor ako elektronickú súčiastku je možné vyrobiť mnohými technológiami. Existujú kondenzátory pre vysokofrekvenčné aplikácie na báze keramiky, klasické svitkové alebo metalické kondenzátory s rôznym dielektrikom pre stredné frekvencie do rádu stoviek kHz. Pre nízkofrekvenčné a jednosmerné aplikácie je dôležitý elektrolytický alebo tantalový kondenzátor. Uvedené typy kondenzátorov sa bežne vyrábajú v rozsahu jednotiek pF až  $\mu\text{F}$ . Náboj, ktorý môžu zachytiť tieto kondenzátory je preto relatívne malý a pre dlhodobejšie skladovanie energie majú iba malý význam. Nový typ kondenzátoru, tzv. superkondenzátor dosahuje bežne kapacít v pásme jednotiek až tisícov Faradov a tak sa už v tomto smere trocha približujú akumulátorom. Zvýšenie mernej kapacity o mnoho rádov je dané ich princípom.[14]

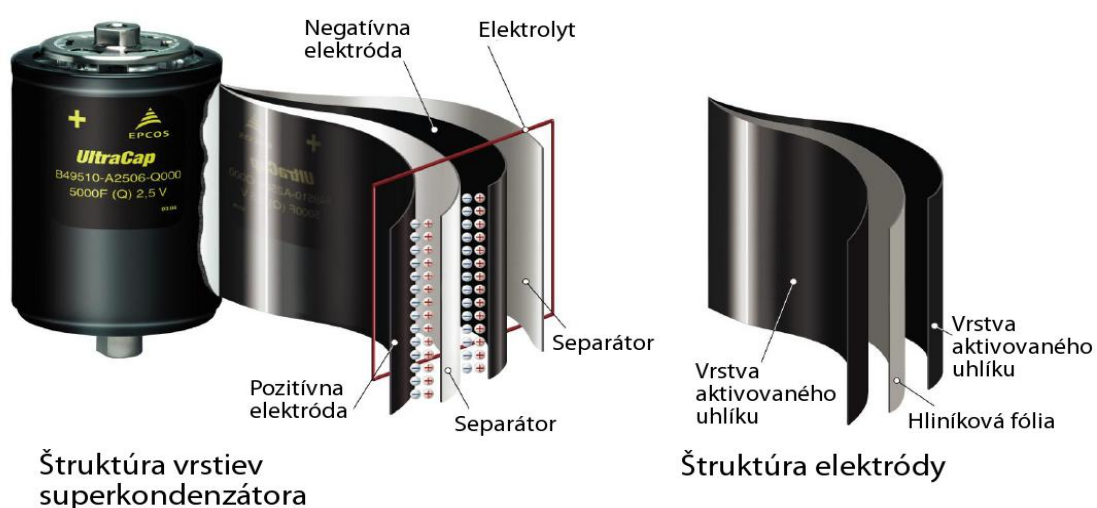
Kapacita kondenzátoru je priamo úmerná ploche elektród a nepriamo úmerná vzdialenosti elektród (nábojov). Elektródy superkondenzátoru tvorí práškový uhlík, nanosený na hliníkovej fólii. Zrna uhlíkového prášku majú plochu až  $2000 \text{ m}^2$  na 1 gram prášku. Dve elektródy sú oddelené separačnou fóliou z polypropylénu, priestor medzi elektródami je vyplnený tekutým elektrolytom. Veľká plocha elektródy a veľmi malá vzdialenosť jednotlivých zrní uhlíku (rádu  $10^{-10}\text{m}$ ) vytvára kapacitu rádu Faradov. Vzdialenosť uhlíkových zrní zároveň obmedzuje pracovné napätie kondenzátoru na hodnotu cca 2.5V. Napätie článku závisí na stabilite elektrolytu. Vodné elektrolyty, napríklad ako kyselina sírová ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) alebo hydroxid draselný (KOH), ponúkajú výhodu vo vysokej iontovej vodivosti, ale pri nízkom potenciáli len okolo 1,2V. Na druhú stranu,

organické elektrolyty, napríklad ako nitril kyseliny octovej ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) obsahujú nerozpustné soli, ktoré dovoľujú elektrický potenciál až do 3V bez poruchy, ale ich elektrický odpor je minimálne o jeden rád väčší než u vodných elektrolytov. Výsledkom je polarizovaný kondenzátor s veľmi veľkou kapacitou a veľmi malým sériovým odporom, vhodný pre ukládanie a rýchle dodávanie elektrickej energie.[4,15]

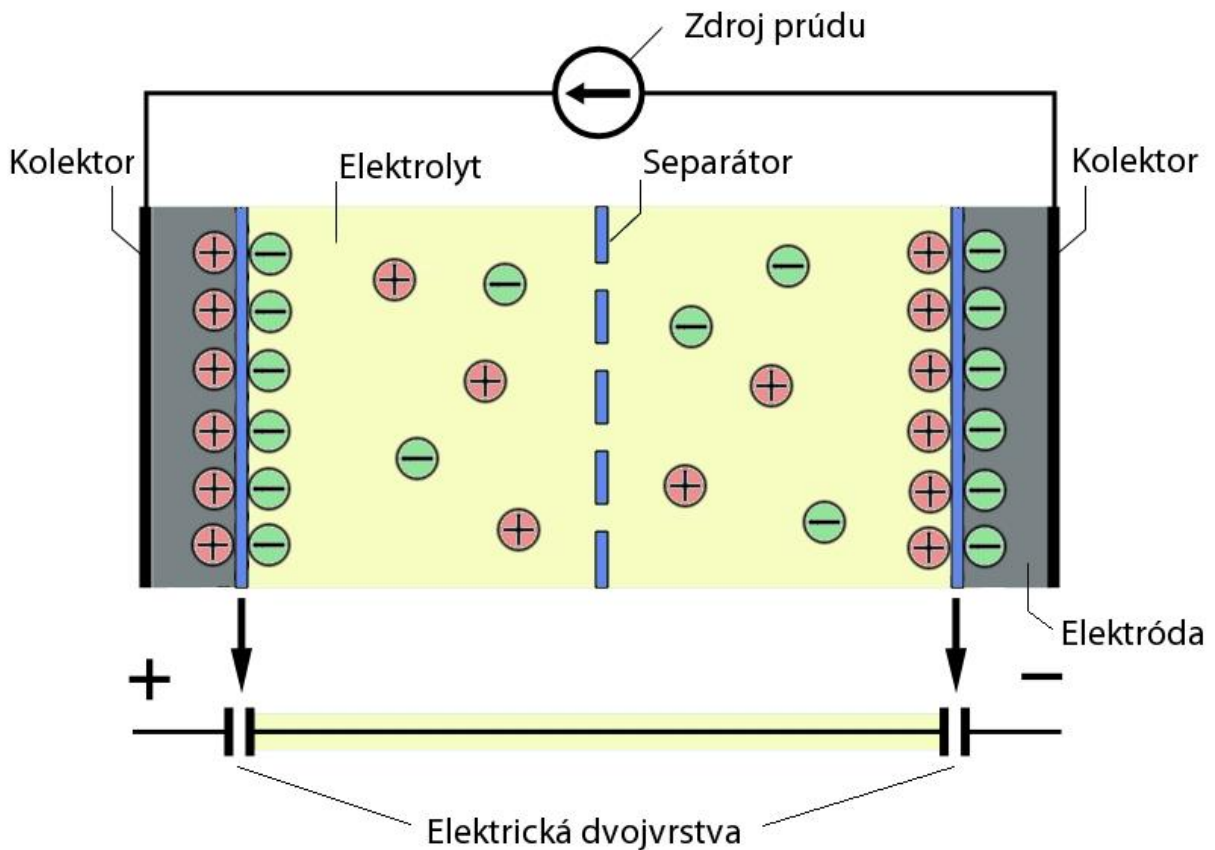
Ako alternatíva ku kondenzátorom a akumulátorom sa ukazuje využite tzv. **superkondenzátorov** (supercapacitors), niekedy označované aj ako ultrakondenzátory (ultracapacitors) alebo EDLC (electric double layer capacitor). U nich sa energia uchováva fyzikálne pomocou elektrickej dvojvrstvy alebo chemickou formou pomocou adsorpcie(interkalácie) iontov z elektrolytu do povrchovej vrstvy.[14]

### 1.1.1. Superkondenzátory založené na princípe elektrickej dvojvrstvy

Elektrická dvojvrstva vzniká medzi elektrolytom a povrchom tuhej látky, napríklad elektródou. Je to oblasť priestorového náboja skladajúca sa z dvoch opačne nabitých vrstiev. Prvú vrstvu tvorí nabitý povrch tuhej látky, ku ktorému sú elektrostatickými silami a tiež adsorpčnými silami priťahované ióny (protiionty) elektrolytu opačného znamienka. V priestorovej oblasti blízko povrchu elektródy vzniká potenciálový rozdiel, ktorý je vyvolaný kladnými a zápornými iontami (kationty a anionty) nerovnomerným rozložením v danom roztoku blízko povrchu pevnej látky. Pre popis boli tohto javu boli vytvorené rôzne modely elektrickej dvojvrstvy (Helmholtzov model, Gouy-Chapmanov model, Sternov model, Bockris, Devanathan and Muller (BDM) model).[2,5,11]



Obr 1.1 Štruktúra vrstiev superkondenzátora a elektród[17]



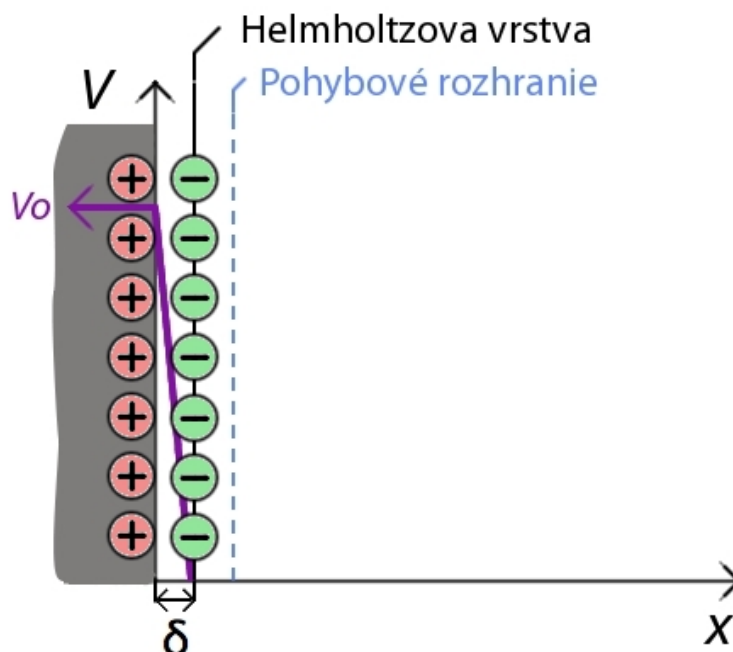
Obr 1.2 Princíp elektrickej dvojvrstvy

### Helmholtzov model (1879)

Tento prvý model popisuje chovanie reálnych systémov pri vysokých koncentráciách elektrolytov (veľkej iontovej sile roztoku), kedy difúzna Gouy-Chapmanova vrstva je stlačená a celý náboj vnútornej vrstvy je neutralizovaný nábojom plošnej vonkajšej vrstvy.

Model vznikol v roku 1879 podľa teórie Helmholtza a Perrina. Podľa tejto teórie si môžeme elektrickú dvojvrstvu predstaviť ako doskový kondenzátor. Jedna doska je priamo spojená s povrchom elektródy a druhá časť je ponorená v kvapaline.

Na obr 1.3 je vidieť vrstvu tvorenú kationtami, ktorá je veľmi blízko povrchu pevnej látky, teda náboj vnútornej vrstvy (nabitého povrchu) je úplne kompenzovaný tesne priliehajúcou vrstvou protiiontov, plošná hustota náboja tejto vonkajšej vrstvy je rovnaká ako plošná hustota náboja nabitého povrchu. Potenciál dvojvrstvy tohto modelu prudko klesá.[2]



Obr 1.3 Helmholtzov model elektrickej dvojvrstvy[2]

Kapacita takejto dvojvrstvy je daná vzťahom

$$C = \frac{\varepsilon \cdot A}{4 \cdot \mu \cdot \delta} \quad (1.1)$$

kde C je kapacita vo Faradoch [F],  $A[m^2]$  je povrch tuhej látky,  $\varepsilon$  je relatívna dielektrická konštanta elektrolytu medzi dvomi vrstvami a  $\delta$  je vzdialenosť od povrchu elektródy do stredu iontu

### Gouy-Chapmanov model (1910-1913)

Tento model vznikol v rokoch 1910 až 1913 a bol vytvorený nezávisle na sebe dvomi vedcami Gouyom a Chapmanom. Tento model sa líši od predchádzajúceho tým, že vzniknutá dvojvrstva nie je tvorená len jednou vrstvou iontov usporiadaných vedľa seba. Tento model berie do úvahy koncentráciu elektrolytu a takisto tepelný pohyb iontov v roztoku.

Štruktúru danej dvojvrstvy si môžeme predstaviť tak, že je zložená s iontov blízko medzifázového povrchu a z iontov rozptýlených v kvapalnej fáze v určitej vzdialenosti od povrchu elektródy. Elektrické pole teda priťahuje opačné ionty k povrchu tuhej látky a naproti tomu tepelný pohyb iontov, ktorý má za následok rozptýliť tieto ionty v kvapalnej látke. Na obr 1.4 je vidieť, že čím viac sa vzdalujeme od povrchu tuhej látky, tým viac sa uplatní tepelný pohyb iontov a ich rozptýlenie v kvapaline.[2]

Gouy (1910) a Chapman (1913) matematickú teóriu, ktorá popisuje úbytok potenciálu a hustoty náboja v závislosti na vzdialenosti od povrchu. Pre zmenu potenciálu  $V$  so vzdialenosťou od povrchu  $x$  plynie z ich teórie vzťah

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{x}{\ell}\right) \quad (1.2)$$

kde

$$\ell = \left(\frac{\varepsilon_o \cdot \varepsilon_r \cdot k_B \cdot T}{e^2 \sum (z_i^2 \cdot v_{io})}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\textit{konst.}}{I^{\frac{1}{2}}} \quad (1.3)$$

je tzv. efektívna hrúbka dvojvrstvy (tj. vzdialenosť dosiek, akú by musel mať kondenzátor, aby mal rovnakú kapacitu,

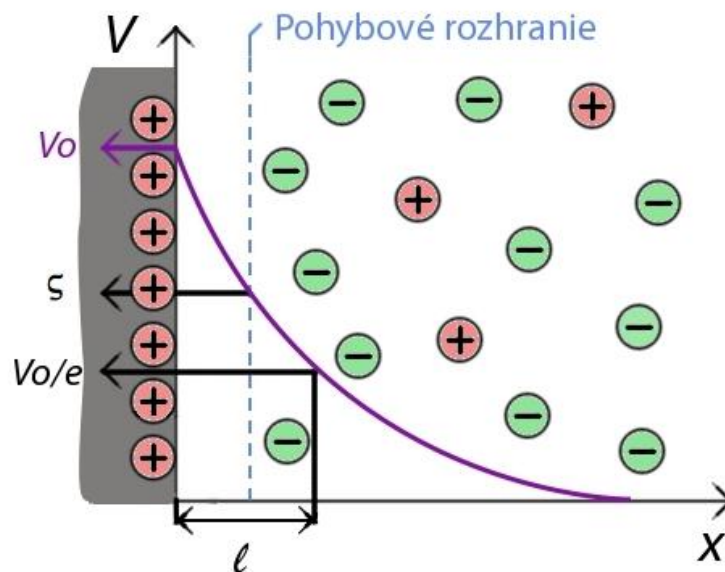
$$C = \frac{\varepsilon_o \cdot \varepsilon_r}{\ell} \quad (1.4)$$

, ako uvažovaná dvojvrstva),

$e$  - elementárny náboj,  $z_i$  - počet elementárnych nábojov, nesených iontom typu  $i$ ,  $v_{io}$  - koncentrácia (počet častíc v jednotke objemu) iontov  $i$  v objemovej fázi,  $I$  - iontová sila roztoku,  $k_B$  - Boltzmannova konštanta,  $\varepsilon_r$  - relatívna permitivita prostredia,  $\varepsilon_o$  - permitivita vákua a  $V_0$  - potenciál nabitého povrchu.

V reálnych systémoch tvorí difúzna vrstva iba časť vonkajšej vrstvy elektrickej dvojvrstvy, ale jej význam stúpa pri veľkých zriedeniach elektrolytu.

Na obr.4 je možné vidieť, že od rozhrania tuhej látky do určitej vzdialenosti potenciál neklesá lineárne, ale má exponenciálny charakter. V mieste, kde je pokles krivky strmší, sa nachádza viac kompenzujúcich protiiontov. V mieste, kde je pokles menej prudký, teda vo väčšej vzdialenosti od povrchu je týchto protiiontov menej.[2]



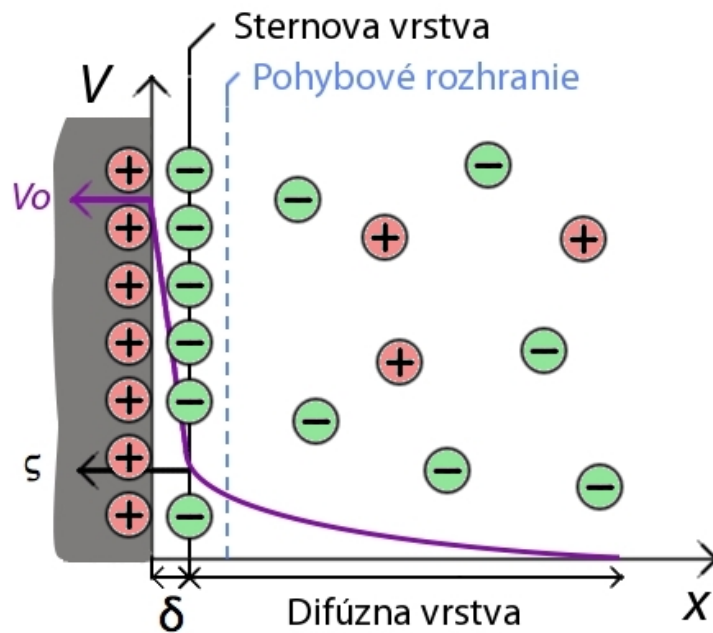
Obr 1.4 Gouy – Chapmanov model elektrickej dvojvrstvy[2]

### Sternov, Grahamov model (1924)

Tento model vznikol v roku 1924. Záležalo nie len na vlastnostiach, ktoré boli povedané u Gouy-Chapmanovho modelu, ale tiež skutočnosť, že veľkosť iontov je daná určitým rozmerom, špecifickým pre daný iont. To znamená, že ich stredy sa nemôžu priblížiť k povrchu tuhej fázy (elektrode) bližšie, než je vzdialenosť polovici veľkosti daného iontu. Tento model bral navedomie skutočnosť, že existovali neelektrónové interakcie iontov s povrchom tuhej fázy, ktoré sa uplatňujú iba vo veľmi malých vzdialenostiach od povrchu. Príčinou týchto javov boli molekulové sily. Stern rozdelil elektrolytickú dvojvrstvu na dve časti. V prvej časti sú ióny priťahované k povrchu elektrostatickými a adsorpčnými silami. Táto vrstva sa nachádza v blízkosti tuhej látky. Tieto protioňy tak vytvárajú plochý kondenzátor o určitej hrúbke. V tejto vrstve dochádza opäť k prudkému poklesu elektrického potenciálu, ako môžeme vidieť na obr 1.5. [2]

Ďalej od tejto vrstvy sa nachádza oblasť priestorového náboja, ktorého koncentrácia je určená tepelným pohybom iontov a veľkosťou vzdialenosti od prvej vrstvy. Platia tu rovnaké princípy ako u modelu dvojvrstvy Gouy-Chapmana. Táto vrstva sa nazýva difúzna. Je to oblasť, kde dochádza k miernemu poklesu elektrického potenciálu. Celkový potenciálový náboj sa tak skladá z náboja, ktorý môžeme považovať za dosky kondenzátora a z poklesu potenciálu v difúznej vrstve.[2]

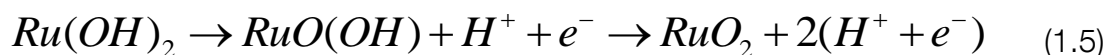




Obr 1.5 Sternov model elektrickej dvojvrstvy[2]

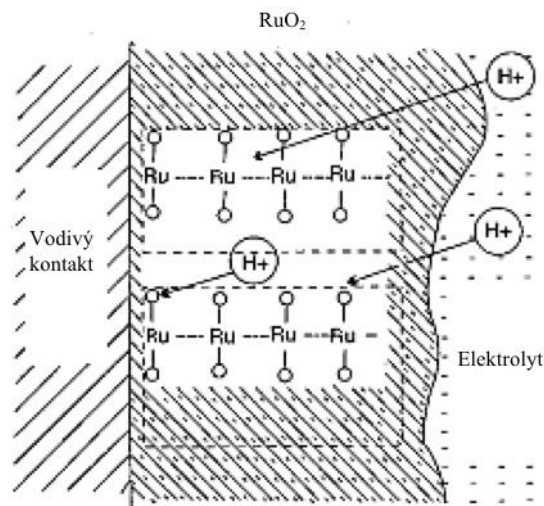
### 1.1.2. Superkondenzátory založené na zmene a zložení povrchu elektródy

Mnohé oxidy, napríklad oxidy obecného  $MO_2$  sa vyznačujú tunelovou štruktúrou typu rutilu  $TiO_2$ . Okrem rutilu samotného medzi nich patrí niektoré modifikácie oxidu olovičitého a oxidov manganičitých a ďalších v celkovom počte dvanástich zlúčenín. Z nášho hľadiska najvýznamnejší z nich je oxid rutheničitý  $RuO_2$ . Ten sa vytvára samovoľne na kovovom ruthenií alebo jeho vrstvu vytvárame umelo napríklad tepelným rozkladom zlúčenín rôznych zlúčenín ruthenia. Táto látka je schopná prijať a opäť vratne vydať ióny vodíku a tvoriť tak postupnosť zlúčenín.



Látka  $RuO(OH)$ , teda oxid-hydroxid ruthenitý, má kryštalovú štruktúru iba nepatrne odlišnú od počiatočného  $RuO_2$ . To má za následok, že v procese nabíjania a vybíjania sa nemení tvar ani veľkosť častíc oxidu a tým je zaručená dlhá životnosť elektród.

Idealizovaný pohľad na prenikanie vodíkových iónov po kyslíkových iónoch do vrstvy  $RuO_2$  je na obr 1.6, kedy reťazce  $RuO_2$  sú v skutočnosti steny tunelov v kryštalovej mriežke oxidov.[16]



Obr 1.6 Pochody v elektrodě pokryté tenkou vrstvou  $\text{RuO}_2$  - oxidu rutheničitého[16]

Vodíkové ionty putujú tunelovou štruktúrou oxidov, zatiaľ čo príslušné elektróny vstupujú do ich vonkajšieho elektrického obvodu a vytvárajú tak chovanie, v elektrochémii nazývané pseudokapacitné. Pomer jednotlivých zložiek v tejto schéme je jednoznačne určené napätím (elektrochemickým potenciálom) medzi elektródou a roztokom.

Elektrochemický superkondenzátor tohto typu je teda tvorený dvomi elektródami obsahujúcimi dostatočné množstvo  $\text{RuO}_2$  a je ho možné chápať aj ako galvanický článok s dvomi zhodnými elektródami. Za zmienku stojí, že oxid manganičitý  $\text{MnO}_2$  má vlastnosti v podstate obdobné. Na nich je založené použitie tejto látky ako v primárnych Leclanchéových článkoch, tak aj v nabíjacích  $\text{Zn-MnO}_2$ , ktoré sa objavili v posledných rokoch. Jeho návratnosť ani rozsah dostupných napätí však pre použitie v superkondenzátoroch nepostačuje a sme preto odkázaný na použitie ruthenia.[16]

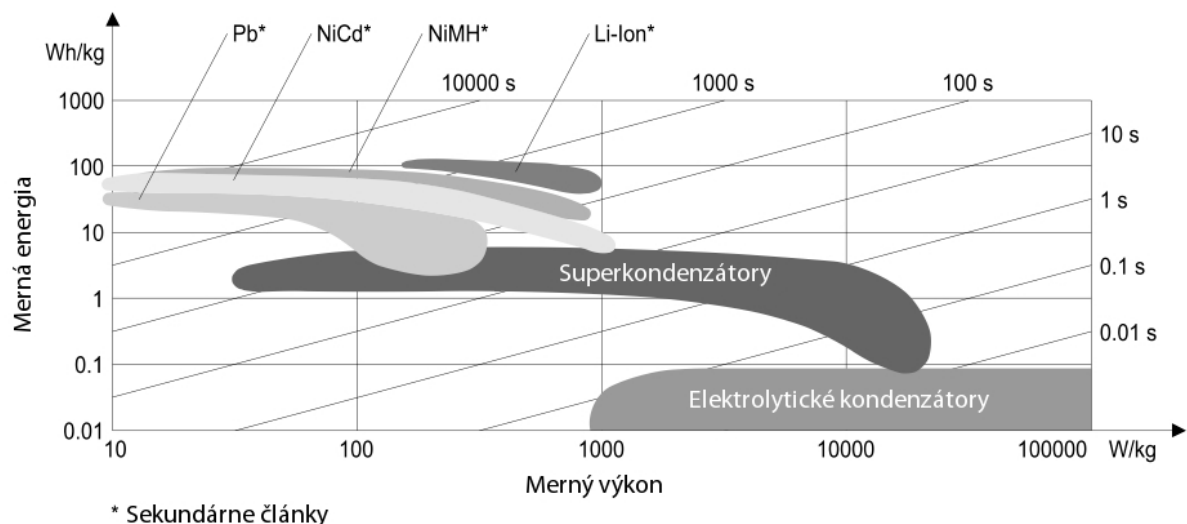
## 1.2. Porovnanie superkondenzátorov a akumulátorov

Pokiaľ porovnáваме superkondenzátor založený na princípe elektrickej dvojvrstvy so sekundárnymi článkami, nájdeme hneď niekoľko rozdielov. Prvý rozdielom je princíp činnosti. Sekundárne články teda batérie ukladajú svoju energiu v prostredníctvom chemických reakcií, vďaka ktorým získavajú mnohonásobne vyššiu kapacitu, ale zato s horšou životnosťou oproti superkondenzátorom. Porovnanie superkondenzátorov olovených akumulátorov a klasických kondenzátorov je uvedené v tab.1 nižšie.[10,17]

Tab 1.1 Porovnanie olovených akumulátorov, superkondenzátorov a klasických kondenzátorov[14]

	Olovený akumulátor	Superkondenzátor	Klasický kondenzátor
Nabíjacia doba	1 - 5h	0.3 - 30s	$10^{-3}$ - $10^{-6}$ s
Vybíjacia doba	0.3 - 3h	0.3 - 30s	$10^{-3}$ - $10^{-6}$ s
Merná energia[Wh/kg]	10 - 100	1 - 10	< 0.1
Merný výkon[W/kg]	< 1000	< 10 000	<100 000
Životnosť [Počet cyklov]	1000	> 500 000	> 500 000
Účinnosť [%]	70 - 85	85 - 98	> 95

Na obr 1.7 si môžeme všimnúť, že superkondenzátory sa nachádzajú v strednej časti grafu. To ich predurčuje k použitiu v kombinácii s niektorým s ďalších zdrojov ako podporu v podmienkach, pre ktoré nie je pôvodný zdroj natoľko vhodný , alebo nie je schopný plniť svoju funkciu v krátkom čase. [16]



Obr 1.7 Porovnanie olovených akumulátorov, superkondenzátorov a klasických kondenzátorov[17]

Tab 1.2 Porovnanie výhod a nevýhod superkondenzátora[14]

Výhody superkondenzátorov	Nevýhody superkondenzátorov
Dlhý životný cyklus	Nízke pracovné napätie
Vysoká rýchlosť nabíjania a vybíjania	Bezvodné systémy vyžadujú čisté materiály neobsahujúce vodu, drahé
Dobrá hustota kapacity	Pre vyššie potenciály je nutné sériové radenie
Jednoduchý princíp a náročnosť výroby	
V spojení s akumulátormi je možnosť použitia v hybridných aplikáciách	

### 1.3. Využitie superkondenzátorov

Superkondenzátory sú ideálne pre použitie v aplikáciách, kde je potreba dodávať časové obmedzené špičkové prúdy. V elektrických vozidlách na akumulátorový pohon umožní znížiť špičkový odber z akumulátoru a predĺžiť ich životnosť. Zlepší sa aj využitie energie rekuperácie pri brzdení a tým sa zvýši dojazd vozidla. V elektrických vozidlách s hybridným pohonom (hlavnou pohonnou jednotkou je spaľovací motor) je možno v superkondenzátore uložiť energiu pre maximálnu záťaž (rozjazd), čím sa znížia nároky na výkon motoru a točivý moment čo vedie k zníženiu emisii. Popísané výhody sú využiteľné také v servopohonoch malého výkonu napájaných z akumulátorov, hlavne v automobiloch, v ktorých sa počet servopohonov trvale zvyšuje (otváranie okien, natáčanie zrkadiel, vysúvanie antén, sklápanie svetlometov).[14]

### 1.4. Uhlík - Elektródový materiál

Záujem uhlíku ako elektródový materiál pre superkondenzátory vzniká s jedinečných kombinácii chemických a fyzikálnych vlastností ako sú:

- vysoká vodivosť
- merný povrch(>2000m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)
- dobrá odolnosť voči korózii
- dobrá stálosť pri vysokých teplotách
- riadená štruktúra prieduchov
- spracovateľnosť a kompatibilita v kompozitných materiáloch
- relatívne nízka cena

Všeobecne povedané, prvé dve vlastnosti sú dôležité pri budovaní elektród pre superkondenzátory. Ako budeme vidieť, vlastnosti uhlíku vodivosť a merný povrch sa môžu upravovať a optimalizovať. Tieto aktivity sú predmetom množstva výskumov. Pred hodnotením výsledkov týchto výskumov, sa musí zvážiť viac detailov ohľadom uhlíku, napríklad jeho štruktúrna rozmanitosť a chemické správanie, aby sa lepšie porozumelo roli uhlíkových materiálov v superkondenzátoroch.[1,7]

#### 1.4.1. Štruktúra uhlíku

Uhlík má 4 kryštalické modifikácie:

- diamant(sp<sup>3</sup>)

- grafit ,tuha(sp<sup>2</sup>)
- karbyn(sp)
- fulleren(zdeformovaný sp<sup>2</sup>)

Zatiaľ čo dve uhlíkové modifikácie sú prirodzene k nájdeniu v podobe minerálov, teda grafit a diamant, ďalšie formy uhlíku sú syntetické. Uhlík je považovaný za neobvyklý v počte jeho modifikácii a rozmanitosti štrukturálnych foriem rovnako v jeho širokej škále fyzikálnych vlastností. Kvôli širokému počtu uhlíkových materiálov, termínu 'uhlík' je skôr popisovaný ako prvok než forma. Pre popisovanie materiálu na báze uhlíka sa spája ako 'sadze', 'aktívny uhlík', 'sklený uhlík' a iné.[1,7]

#### 1.4.2. Aktivácia uhlíku

Jednou s výborných vlastností použitia uhlíku ako materiál pre elektródy je, že môže byť okamžite prevedený do formy, ktorá má veľký merný povrch. Všeobecne povedané, proces k tomu, aby zvýšil merný povrch(a pórovitosť) napríklad žíhaním. Tento popis sa nazýva aktivácia a výslednou skupinou je materiál nazývaný aktívny uhlík.

Uhlíky obvykle majú relatívne malú pórovitosť a ich štruktúra sa skladá so základných kryštálov s veľkým množstvom dutín medzi nimi. Dutiny majú sklon byť vyplnené neusporiadanými uhlíkovými zostatkami (decht) ktoré bránia vstupy pórov. Aktivácia otvára tieto póry a tiež môže vytvárať dodatočné priechody. Meniaci sa uhlíkový predchodca a podmienky aktivácie (hlavne teplota, čas a plynné prostredie) povoľuje kontrolovať výslednú pórovitosť, veľkosť priechodov, a povahu vnútorného rozloženia. Aj keď výrobcovia uhlíku prísne strážia svoje procedúry aktivácie komerčných uhlíkov, poznáme dva hlavné procesy aktivácie a to:

- tepelná aktivácia
- chemická aktivácia

**Tepelná aktivácia**, niekedy označovaná ako fyzikálna aktivácia, spôsobuje premenu dreveného uhlia riadeným splynovaním a je obvykle uskutočňovaná v rozsahu teplôt 700 až 1000°C v prítomnosti okysličených plynov ako sú para, oxid uhličitý, vzduch, alebo zmes týchto plynov. Počas splynovania, okysličená atmosféra výrazne zvyšuje množstvo pórov a merný povrch materiálu cez kontrolované spaľovanie uhlíku a eliminuje prchavé látky tepelným rozkladom. Úroveň spaľovania závisí pravdepodobne najviac na teplote a dĺžke trvania aktivácie. Vysoký stupeň aktivácie je možné dosiahnuť

nárastom spaľovania, ale dodatočná aktivita sa môže prejavíť na poklese pevnosti uhlíku, nižšej hustote a rozšírení pórov.

**Chemická aktivácia** je obvykle uskutočnená v mierne nižších teplotách približne 400 až 700°C a zahrňuje vysušanie istých chemických látok ako sú napríklad kyselina fosforová, chlorid zinočnatý a hydroxid draselný.

Po-aktivačný proces oplachovanie uhlíku je obvykle požadovaný k tomu, aby odstránil zostatkové reagujúce zložky rovnako dobre, ako každý anorganický zostatok (niekedy označovaný ako popol). Výnimočne vysoký merný povrch ( $>2500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) je pripravovaný na báze hydroxidu draselného.[1,3,6,7]

### 1.4.3. Pórovitosť uhlíku

Pórovité uhlíky(hlavne aktivované formy) sa vyznačujú extrémne veľkým BET merným povrchom, v rozsahu od 500 do  $3000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Tento merný povrch z veľkej časti vyplýva z prepojených reťazcov vnútorných pórov. Firma IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) klasifikuje póry do troch tried:

- Mikropóry (priemer menší než 2nm)
- Mezopóry (priemer medzi 2 až 50nm)
- Makropóry (priemery väčšie ako 50nm)

Mikropóry majú veľký merný povrch na objemový pomer a preto prítomnosť a vo výraznom podiele sú hlavnými prispievateľmi v meranej oblasti merného povrchu aktívneho uhlíku. Veľkosť mikropórov sa tiahnu k molekulovým rozmerom a hrajú dôležitú úlohu vo výbere adsorpčne založených procesoch cez obmedzený rozptyl a molekulárne sito. Kvalitné mikropóry tiež dokazujú, že sú výbornými adsorbent – adsorbátmi.

Mezopóry tiež prispievajú k mernému povrchu a ich relatívne väčšia veľkosť tiež dovoľuje zlepšenú schopnosť adsorbentu poskytovať širší prenos pórov pre difúziu.

Makropóry obecné poskytnú zanedbateľný prínos pre merný povrch uhlíku. Ich hlavnou funkciou je prenos vo vnútri uhlíkových častíc.[1,7]

## 1.5. Formy uhlíku

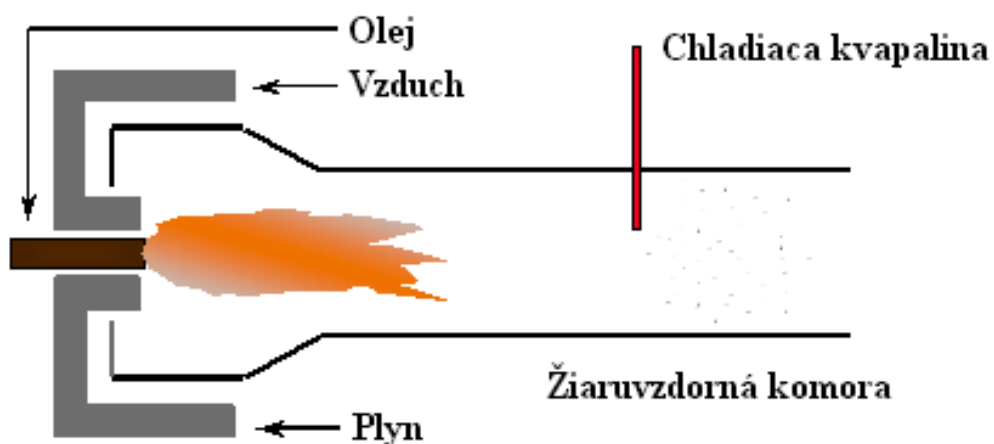
### 1.5.1. Uhlíkové sadze

Uhlíkové sadze sú skupinou materiálov, ktoré sa vyznačujú guľovitými časticami koloidných veľkostí, ktoré sú produkované čiastočným spaľovaním alebo tepelným rozkladom (obvykle plyny, oleje) v plynnej fáze. Ich základné vlastnosti sa môžu líšiť použitými surovinami a výrobnými podmienkami. Ich kľúčovými vlastnosťami sú drobnosť (primárna veľkosť častíc), štruktúra (nahromadená veľkosť/tvar), pórovitosť, chemické zloženie povrchu. Uhlíkové sadze sú stále používané ako vodivá výplň v rôznych druhoch batérii a superkondenzátoroch. Vysoko vodivé uhlíkové sadze sa vyznačujú vysokou kvalitou, veľkou pórovitosťou, malou veľkosťou častíc a chemicky čistým povrchom. Vodivosť sa pohybuje v rozsahu  $10^{-1}$  do  $10^{-2}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>. Množstvo uhlíkovej sadze má dôležitý význam, pretože v malom množstve nemusí ovplyvniť vodivosť. Veľká pórovitosť jemných sadzí má viac častíc na jednotku hmotnosti a preto sa redukuje šírka pásma medzi plnivom kvôli ich veľkému číslu. Elektródy superkondenzátorov sú vytvárané sadzami (obsahujúcimi pojivo) so špecifickou kapacitou až do 250 F na gram.[1,6,7]

#### Výroba uhlíkových sadzí

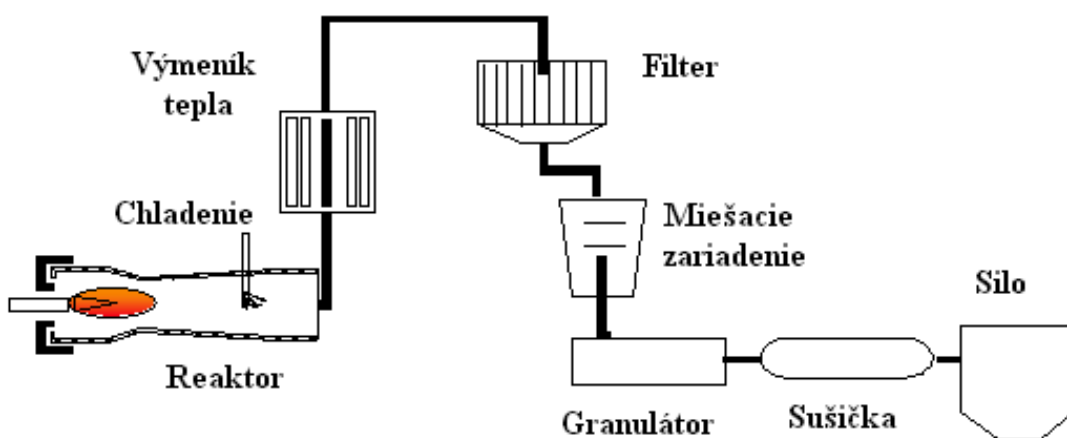
Pre výrobu sadzí sa používa retortový proces. Retortové sadze tvoria komplexnú skupinu výrobkov, ktoré ponúkajú širokú paletu funkčných vlastností a zlepšujú dôležité fyzikálne a mechanické vlastnosti výrobku do ktorých sa pridávajú (stužujúce vlastnosti, ochrana proti UV žiareniu, pigmentáciu a elektrickú vodivosť). Suroviny použité v tomto retortovom procese sú ťažké aromatické uhľovodíky, získavané pri destilácii ropy, výrobe etylénu a destilácii kameno-uholného decht.

Základným článkom výroby sadzí je reaktor so žiaruvzdorným obkladom. Sadze sa vyrábajú chemickou reakciou, pri ktorej dochádza k nedokonalému spaľovaniu. Do vyhriateho reaktoru je vstrekaný horúci olej. Proces horenia sa reguluje a je zastavený pred úplným dohorením tak, aby iba malá časť oleja bola spálená za účelom udržania reakčnej teploty, ktorá sa pohybuje v rozmedzí od 1350 do 1800°C a ostatok suroviny sa rozložil za vzniku sadzí. Jednotlivé vzájomné častice sa spolu spájajú a vytvárajú trojrozmerné útvary zvané agregáty. Komplexnosť ich geometrického usporiadania charakterizuje vlastnosť zvanú štruktúra. Chemická reakcia je ukončená nástrekom vody do zadnej časti reaktoru.[12,13]



Obr 1.8 Reaktor slúžiaci k výrobe uhlíkových sadzí[13]

Vytvorené agregáty sú unášané v prúde horúceho koncového plynu k ďalšiemu ochladeniu a ďalej k oddeleniu plynu v špeciálnych filtroch. Tieto nezahustené sadze sú ďalej dopravované ku granulácii, aby boli prevedené z formy nezahustených sadzí do formy peliet.



Obr 1.9 Kompletný prehľad zón výroby uhlíkových sadzí[13]

### 1.5.2. Uhlíkové aerogély

Uhlíkové Aerogély sú vysoko pórovité materiály pripravené pyrolýzou z organických aerogélov. Obvyčajne sú tvorené resorcin formaldehydovými pryskyřicami. Pevný základ aerogélov je zložený prepojenými koloidnými časticami alebo polymérnymi reťazcami. Po pyrolýze, výsledný uhlíkový aerogél je viac elektricky vodivý ako väčšina aktívneho uhlíku. Uhlíkové aerogély získané pyrolýzou resorcin formaldehydových pryskyříc, sú preferované kvôli ich vysokej pórovitosti, vysokému mernému povrchu(400-1000m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>),



jednotnej veľkosti pórov (medzi 2 až 50nm) a vysokej hustote. Môžu byť tiež produkované ako monolity, zmesi, tenké fólie alebo prášky.[1,6,7]

### 1.5.3. Uhlíkové vlákna

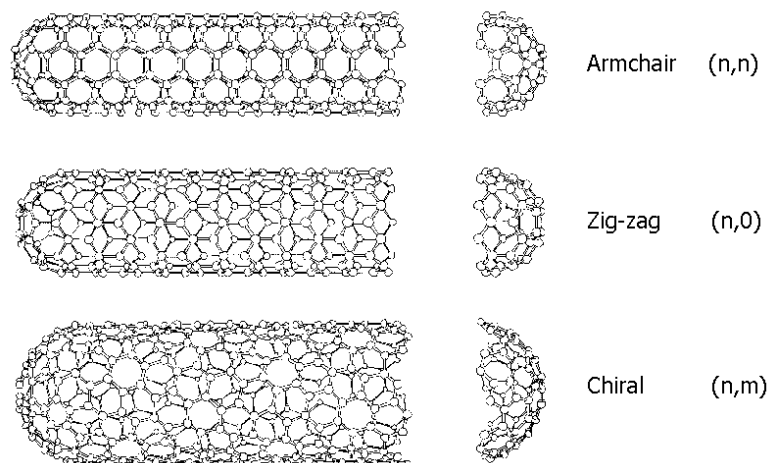
Uhlíkové vlákna sú obvykle vytvárané tepelným vytvrdzovaním organických materiálov ako je napríklad celulóza (umelý hodváb), fenolová pryskyřice, polyacrylonitrile (PAN). Príprava uhlíkových vlákien pozostáva z prípravy roztoku alebo taveniny, pretlačovaním tohto materiálu cez lis alebo zvlákňovacie trysky, a vyhotovovanie pretlačeného materiálu do tenkého vlákna. Po stabilizácii (200-400°C) a zuhoľňatí (800-1500°C) vlákno môže byť aktivované v kontrolovanom oksyločenom prostredí pri teplote (400-900°C) alebo môže byť premenené v grafit (ak sa teplota navýši na 3000°C). Kvalita uhlíkového vlákna závisí na štruktúre a nazhromaždení aromatických zložiek a ich polohe. Tieto faktory sú postupne ovplyvňované výrobnými procesmi. Uhlíkové vlákna sú dostupné v mnohých formách, napríklad látky, nite, naštepené vlákna, káble. Aktívne uhlíkové vlákna s merným povrchom až do 2500m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> sú komerčne prístupné. Elektródy pripravované pomocou práškového uhlíku aktívneho vlákna majú veľký merný povrch, dobrú elektrickú vodivosť, nízky elektrický odpor.[1,6,7]

### 1.5.4. Sklený uhlík

Sklený uhlík (alebo tiež označovaný ako sklovitý alebo polymerický uhlík). Vyrába sa pyrolýzou termosetových polymérov, ktoré majú vytvorenú trojrozmernú štruktúrnú sieť. Fyzikálne vlastnosti sklených uhlíkov sú obecné závislé na maximálnej teplote spracovania, ktoré sa môžu meniť (600-3000°C). Zdá sa že teploty okolo hodnoty 1800°C produkujú sklené uhlíky s vhodnými vlastnosťami. Sklené uhlíky majú málo prístupný merný povrch a relatívne malú hustotu (1,5g.m<sup>-3</sup>) a majú nízky elektrický odpor.[1,6,7]

### 1.5.5. Uhlíkové nanoštruktúry

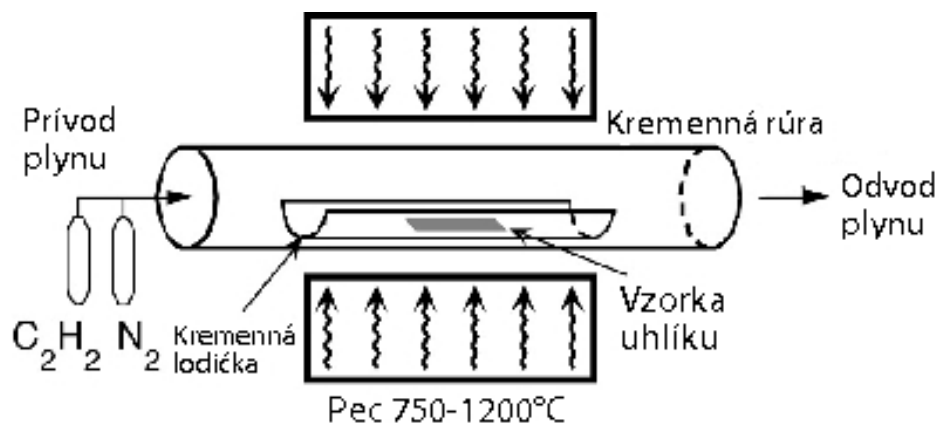
O použitie uhlíkových nanotrubic ako elektródový materiál pre superkondenzátor a iný spôsob ukladania energie je jednoznačný záujem. Široká škála nanotrubic ponúka unikátnu kombináciu nízkeho elektrického odporu a veľkej pórovitosti. Kapacita uhlíkových nanotrubic závisí hlavne na ich zložení a čistote. Pre čisté nanotrubice (napríklad bez katalických zvyškov alebo amorfneho uhlíku) kapacita dosahuje 15-20 F na gram s merným povrchom (120-400m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>).[1,7,23]



Obr 1.10 Modely nanotrubic[23]

### Výroba nanotrubic pomocou chemickej depozície z plynnej fázy

Uhlíkové nanoštruktúry (nanotrubičky a nanovlákná) sú vytvárané katalytickým rozkladom určitých uhľovodíkov v reaktore. Substrát je vystavený účinkom jedného alebo viacerých prchavých prekursorov, ktoré na jeho povrchu reagujú medzi sebou alebo sa rozkladajú za vzniku požadovaného materiálu, celý proces prebieha pri vysokých teplotách. Opatrnou manipuláciou rôznych parametrov, je možné vytvárať nanoštruktúry s rozmanitými tvarmi a tiež kontrolovať ich kryštalickú vrstvu.[21,23]

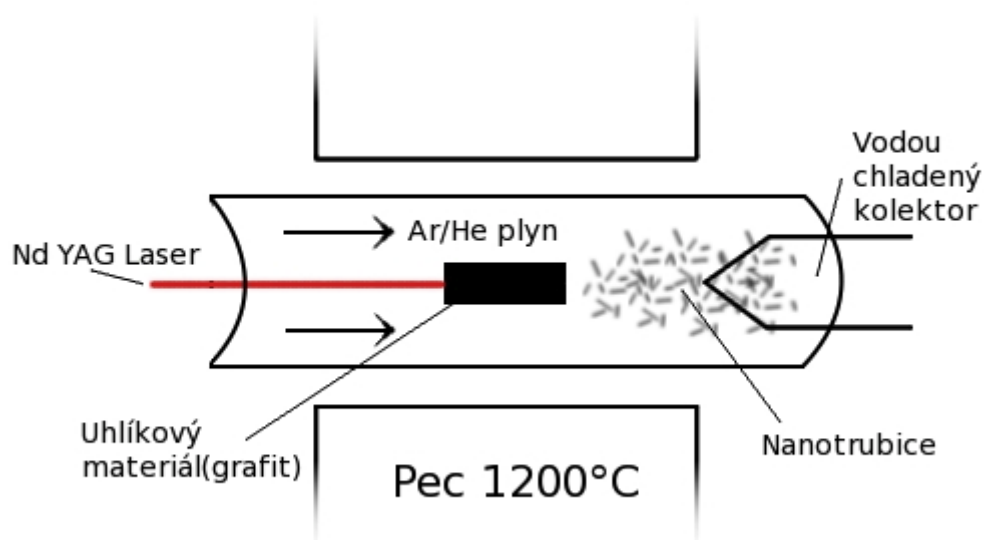


Obr 1.11 Schéma CVD(Chemical vapor deposition - chemická depozícia z plynnej fázy) reaktoru pre tvorbu uhlíkových nanotrubic[21]

### Výroba nanotrubic pomocou laseru

V tomto prevedení je pec vyhriata na 1200°C a naplnená héliom(He) alebo argónom(Ar) aby odolala vysokým tlakom. Laserovým impulzom namiereným do kremennej pece, kde je cieľ pozostávajúci zo zmesi grafitu a kovového katalyzátoru

napríklad kobalt(Co) alebo nikel(Ni). Vznikajú horúce odparené formy materiálu, ktorý sa rozpína a rýchlo chladne. Ako materiál chladne, tak drobné častice uhlíkových molekúl a atómov sa zrážajú do väčších zoskupení. Katalyzátory sa začnú rovnako zrážať, o čosi pomalšie zo začiatku a pripoja sa k uhlíkovým zoskupeniam, čím im zabránia sa uzatvoriť. S týchto zoskupení, trubicových molekúl následne rastú uhlíkové nanotrúbice, až dokým katalyzátorové častice sa stanú príliš veľkými, alebo môžu byť pokryté príliš veľkou vrstvou uhlíku, že nie sú schopné absorbovať viac uhlíku a nanotrúbice prestanú narastať. Zariadenie pre výrobu nanotrúbíc laserom je na obr 1.12.[21,23]



Obr 1.12 Schematický náčrt výroby nanotrúbíc pomocou laseru

### 1.5.6. Prírodný grafit

Grafit pochádza pôvodne z prírodných grafitových dolov. Grafitová ruda je následne rozomletá a potom prečistená vodou. Pri tomto procese, čistota grafitových častíc môže dosiahnuť okolo 95%. Pre odstránenie zvyšných organických a neorganických nečistôt pre zlepšenie čistoty, musíme grafit ponoriť do silnej kyseliny a vypáliť ho spoločne so zásadou pri vysokej teplote. Potom po prepláchnutí, môžeme dostať grafit s čistotou až do 99,5%.

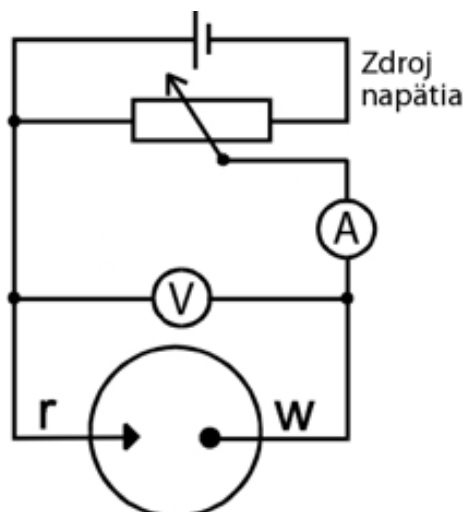
Expandovaný grafit môžeme vyrobiť interkalačnou reakciou prírodného alebo vysoko pyrolytického grafitu s kyselinami (kyselina sírová, kyselina dusičná) alebo oxidačnými činidlami a po tepelnom spracovaní je takto vzniknutý expandovaný grafit lisovaný bez pojív a výstuže na pružné fólie. Vplyvom vrstevnatej štruktúry vykazuje grafit silnú anizotropiu. Používa sa hlavne ako tesnenie v širokom rozsahu teplôt a pre agresívne média. Môže byť použitý aj ako topný článok alebo pre vkladanie odlievacích foriem pre roztopené kovy, ktoré ním nie sú zmáčané.[6,22]

## 1.6. Elektrochemické metódy merania

### 1.6.1. Cyklická voltametria (CV)

*Voltametria:* Elektrochemické články používané vo voltametrii sú zostavované z polarizovanej pracovnej elektródy ponorenej do analyzovaného roztoku a nepolarizovanej referenčnej elektródy spojenej s analyzovaným roztokom soľným mostíkom. Pri voltametrickej analýze sa sleduje závislosť elektrického prúdu tečúceho týmto článkom na potenciáli pracovnej elektródy, ktorý sa s časom mení (napr. lineárne s časom rastie alebo klesá); potenciál pracovnej elektródy sa riadi z externého zdroja. V prípade, že v roztoku nie je látka, ktorá by sa redukovala alebo zoxidovala, je pracovná elektróda polarizovaná a prúd ňou netečie. Ak je v roztoku látka, ktorá sa pri určitom potenciáli oxiduje alebo redukuje, dôjde k depolarizácii elektródy a tečie ňou prúd. Veľkosť odpovedajúceho anodického či katodického prúdu je mierou koncentrácie tohto depolarizátoru – analytu. Látky spôsobujúce depolarizáciu elektródy sa obecné nazývajú depolarizátory, v elektro - analytických metódach sú sledovanými depolarizátormi hlavne stanovované látky, analyt.[8]

*Inštrumentácia:* Princiipiálne zapojenie obvodu na vytváranie voltametrických meraní je na obr.12. Napätie zo zdroja vkladané na pracovnú a referenčnú elektródu je merané voltmetrom a prúd tečúci článkom je meraný ampérmetrom. Vzhľadom k tomu, že potenciál nepolarizovanej referenčnej elektródy je konštantný, mení sa zo zmenou vloženého napätia len potenciál polarizovanej pracovnej elektródy. Nevýhodou dvojelektrodového usporiadania voltametrického článku je, že potenciál pracovnej elektródy nie je presne známy, pretože pri prechode prúdu sa časť vloženého napätia stratí na odpore analyzovaného roztoku. Zdrojom napätia v dvojelektrodovom zapojení je elektronický potenciostat. Potenciostat je prístroj, ktorý udržiava potenciál pracovnej elektródy na požadovanej hodnote tým, že sa požadovaný potenciál neustále porovnáva s aktuálnym zmeraným potenciálom a prípadný rozdiel, spôsobený napr. úbytkom napätia na odpore roztoku, automaticky vyrovnáva zmenou napätia na pomocnej elektróde.[8]



Obr 1.13 Schéma zapojenia obvodu pre voltametrické meranie v dvojelektrodovom usporiadaní elektrochemického článku (kde r – referenčná elektróda, w – pracovná elektróda)

Cyklická voltametria je metóda, pri ktorej sa na stacionárnu elektródu v nemiešanom roztoku vkladá potenciál trojuholníkového priebehu s rýchlosťou zmeny (rýchlosti polarizácie)  $dE/dt$  (obr 1.14). Polarizačné krivky majú tvar špičky a prúd špičky závisí na rýchlosti časovej zmeny potenciálu. V dôsledku toho, že difúzia je relatívne pomalý transportný proces, pri dostatočne vysokej rýchlosti polarizácie nestačia produkty elektródovej reakcie úplne oddifundovať od elektródy a za vhodných podmienok je možné pri opačnom smere potenciálovej zmeny detegovať.

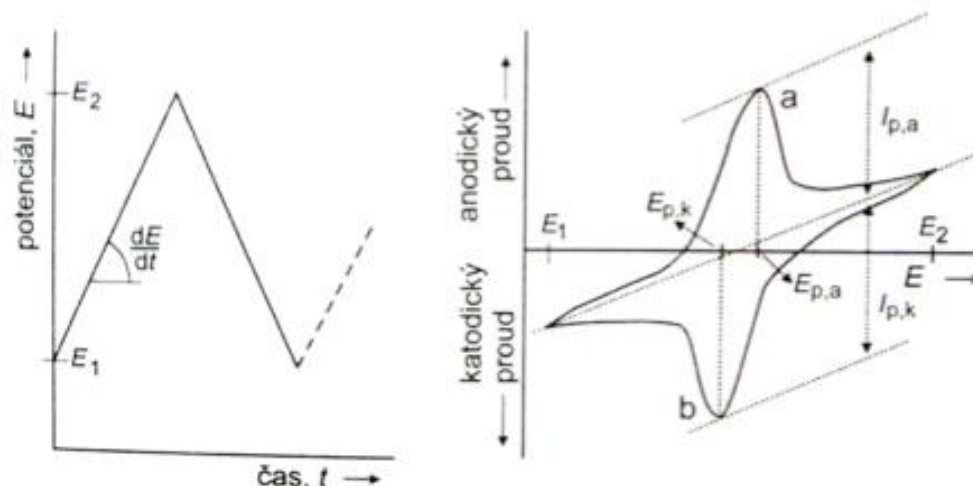
Priame analytické využitie metódy je malé, hlavný význam má pri štúdiu elektródových reakcií. Z priebehu katodických a anodických kriviek je možné usudzovať na mechanizmus elektródovej reakcie, napr. posudzovať ich reverzibilitu. Pre reverzibilné reakcie platí:

Rozdiel potenciálov anodickej a katodickej špičky  $E_{p,a} - E_{p,k}$

Podiel prúdov anodickej a katodickej špičky  $I_{p,a}/I_{p,k}$

Potenciál špičky je nezávislý na rýchlosti zmeny potenciálu  $dE/dt$

Pre ireverzibilný dej závisí rozdiel potenciálu anodickej a katodickej špičky na rýchlosti polarizácie,  $dE/dt$ , a hodnotách  $\alpha$  a  $k_0$  charakterizujúce ireverzibilný dej, pričom s tejto závislosti je možné tieto parametre určiť. Priama úmera medzi špičkou a odmocninou z polarizácie  $(dE/dt)^{1/2}$ , platí iba u dejov riadených difúziou. U dejov kontrolovaných adsorpciou (pri ktorej je elektrochemická látka adsorbovaná na povrchu pracovnej elektródy) je výška špičky priamo úmerná rýchlosti polarizácie  $dE/dt$ . [8]

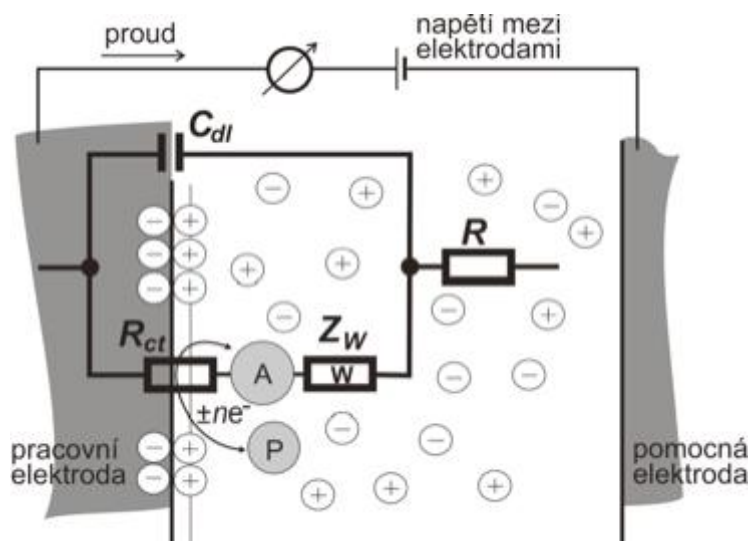


Obr 1.14 Potenciálny program a prúdová odozva pri cyklickej voltametrii. V príklade je na cyklickom voltamograme vidieť, ako sú produkty vzniknuté oxidáciou (špička a) a pri opačnom smere potenciálove zmeny redukované (špička b).[8]

### 1.6.2. Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS)

Je relatívne účinná metóda charakterizujúca mnoho z elektrických vlastností materiálov a ich prepojenie s elektricky nabíjacími sa elektródami. Môže byť použitá k preskúmaniu dynamických javov viazaných alebo voľných nábojov v objeme alebo na ploche akéhokoľvek druhu pevného alebo kvapalného materiálu: iontový, polovodičový, elektrónovo iontový alebo izolant

V dôsledku rozdielu potenciálov medzi elektródami elektrochemického článku, či už galvanického alebo elektrolytického, prechádza článkom elektrický prúd. Ak prechádza elektrochemickým článkom prúd, dochádza na elektródach k polarizačným javom, ktoré prechodu prúdu bránia. Príčinou je rýchlosť či pomalosť niektorého z krokov, z ktorých sa skladá elektródový proces. Jednotlivé kroky, v najjednoduchšom prípade transport elektro aktívneho materiálu medzi povrchom elektródy a roztokom, reakcia prenosu náboja a odporom v roztoku elektrolytu, prispievajú k celkovej polarizácii príspevkami, ktoré sú koncentračné, aktivačné. Príspevky jednotlivých krokov elektródového procesu si je možné preto predstaviť ako akési odpory či impedancie, ktoré, podľa aktuálnych podmienok v elektrochemickej cele, viac či menej ovplyvňujú veľkosť prúdu prechádzajúceho elektródou. Elektródu tak je možné opísať náhradným elektrickým obvodom. Elektródu vo voltametrickej cele popisuje napr. Randlesov ekvivalentní obvod (obr 1.15).[9]



Obr 1.15 Randlesov ekvivalentní obvod elektrochemickej cely ( $R$  – odpor elektrolytu,  $C_{dl}$  – kapacita dvojvrstvy,  $R_{ct}$  – reakční odpor (charge-transfer resistance),  $Z_w$  – Warburgova impedancia).[9]

Warburgova impedancia reprezentuje transport reagujúcej častice z roztoku k povrchu elektródy. Pokiaľ takto charakterizovanou elektródou prechádza striedavý prúd o programovo riadenej frekvencii, prejavujú sa jednotlivé komponenty pri rôznych frekvenciách rôzne. Fázovo citlivým usmernením prúdu a vhodným zobrazením a interpretáciou získaných dát je možné hodnoty jednotlivých komponentov náhradného obvodu určiť a tak charakterizovať vlastnosti študovanej elektródy. Pokiaľ elektrolyt obsahuje chemické komponenty (napr. ióny), ktoré sa ľahko oxidujú (redukujú) je odpor prenosu náboja nízky. Ak sa pridá do roztoku látka, ktorá je schopná sa na povrch elektródy adsorbovať, zabráni sa tak prenosu nábojov potrebných k oxidácii (redukcii) iónov elektrolytu a odpor prenosu náboja sa zvyšuje. Týmto experimentom je možné dokázať adsorpčné vlastnosti študovanej látky a napríklad vplyv koncentrácie tejto látky v roztoku na jej adsorpciu. Veľkosť odporu prenosu náboja sa dá určiť extrapoláciou Nyquistova grafu. (obr 1.17)[9]

Časovo premenlivý budiaci signál napätia vyjadrený ako funkcia času má tvar

$$u(t) = u_o \sin(\omega t) \quad (1.6)$$

V lineárnom systéme je odpoveďou signál  $i(t)$  s inou amplitúdou a posunutý o fázu

$$i(t) = i_o \sin(\omega t - \phi) \quad (1.7)$$

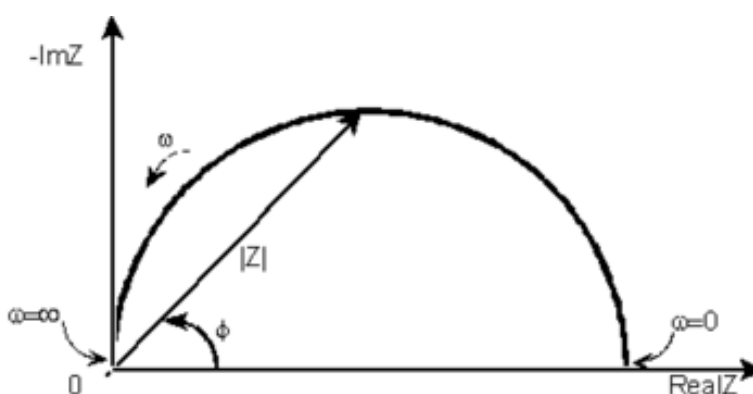
Výraz podobný Ohmovému zákonu nám dovoľuje vypočítať impedanciu ako

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = Z_o \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (1.8)$$

S využitím Eulerového vzťahu je možné impedanciu vyjadriť ako komplexnú funkciu

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = Z_o \exp(j\phi) = (\cos \phi + j \cdot \sin \phi) \quad (1.9)$$

Celkovú impedanciu  $Z$  obvodu, ktorým prechádza striedavý prúd sínusového tvaru je možné vyjadriť súčtom reálnej a imaginárnej zložky. Reálna zložka je frekvenčne nezávislá, imaginárna na frekvencii závisí. V impedančnej spektroskopii sa spravidla zobrazuje závislosť imaginárnej zložky na reálnej pri rôznych frekvenciách, tzv. Nynquistov graf (obr 1.17).



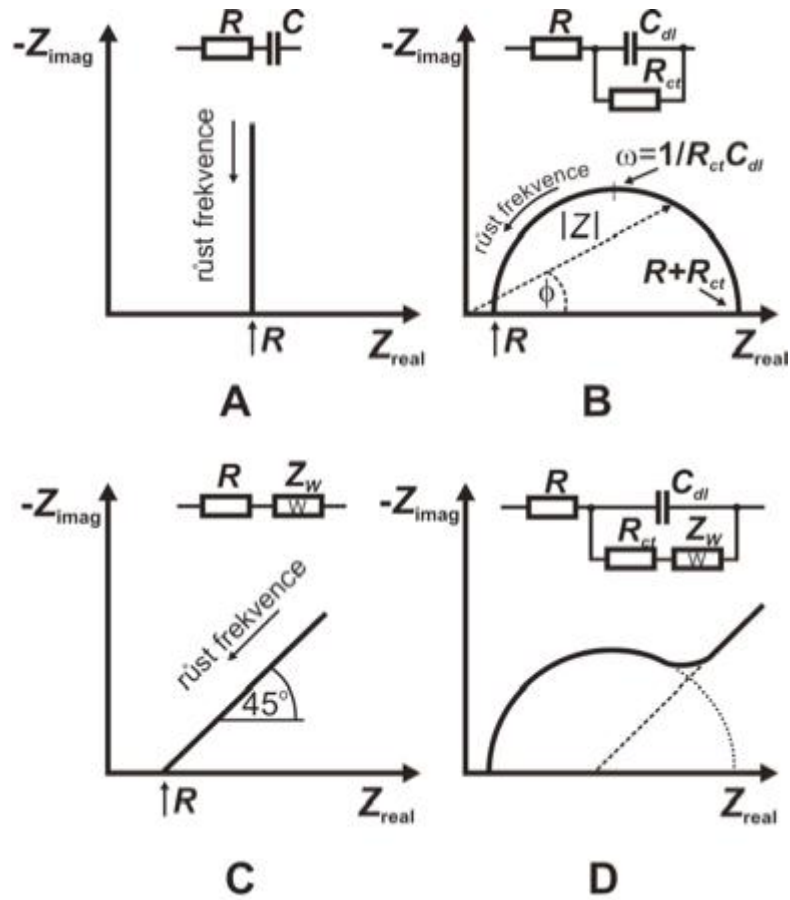
Obr 1.16 Závislosť imaginárnej zložky na reálnej

Graf ukazuje, že dáta o nízkych frekvenciách sú na pravej strane a dáta o vyšších frekvenciách na strane ľavej. To potvrdzuje, že pri EIS meraniach impedancia klesá s rastúcou frekvenciou. Impedancia je v tomto grafe vyjadrená vektorom dĺžky  $|Z|$  a uhlom, ktorý zvierá s reálnou osou je fáza. Tento graf má jednu veľkú nevýhodu. Keď sa pozrieme na akýkoľvek bod krivky, nie sme schopní určiť, pri akej frekvencii bol získaný.[9]

Na tomto grafe sa rôzne kombinácie odporov a kapacít prejavujú rôzne (obr 1.17). Prípad, kedy je elektróda dokonale pokrytá filmom izolantu (dielektrika) ponorená do roztoku elektrolytu vystihuje obrázok 1.17a. Prípad, ktorý odpovedá elektrochemickej cele, v ktorej by do elektródového deja nezasahovali transportné procesy je na obrázku 1.17b. Naopak, pokiaľ by bol elektródový dej riadený čisto difúziou k planárnej elektróde a iné impedancie by sa neuplatňovali, určovala by závislosť imaginárnej zložky impedancia na reálnej zložke iba Warburgova impedancia. Tak je tomu na obrázku 1.17c. Pri vysokých frekvenciách transportná impedancia klesá, pretože pohybujúci sa ion urazí iba veľmi malú dráhu než zmení smer; pokiaľ by sa ešte prejavoval odpor



elektrolytu, prešla by priamka reálnu osu v bode rovnvej hodnoty tohto odporu. V prípade reálnej voltametrickej elektródy sa spravidla uplatňujú všetky uvedené javy, takže sa prejaví aj na Nynquistovom grafe ako je tomu na obrázku 1.17d.[9]



Obr 1.17 Nynquistov graf (závislosť imaginárnej zložky impedancie na reálnej zložke pre rôzne frekvencie) pre rôzne náhradné obvody.[9]

## 2. Praktická časť

---

### 2.1. Skúmanie uhlíkových materiálov

V praktickej časti diplomovej práce bolo skúmanie 30 rôznych uhlíkových materiálov. Sledoval som ako výsledný uhlík ovplyvní kapacitu a správanie superkondenzátora. Použité boli nasledovné formy uhlíku

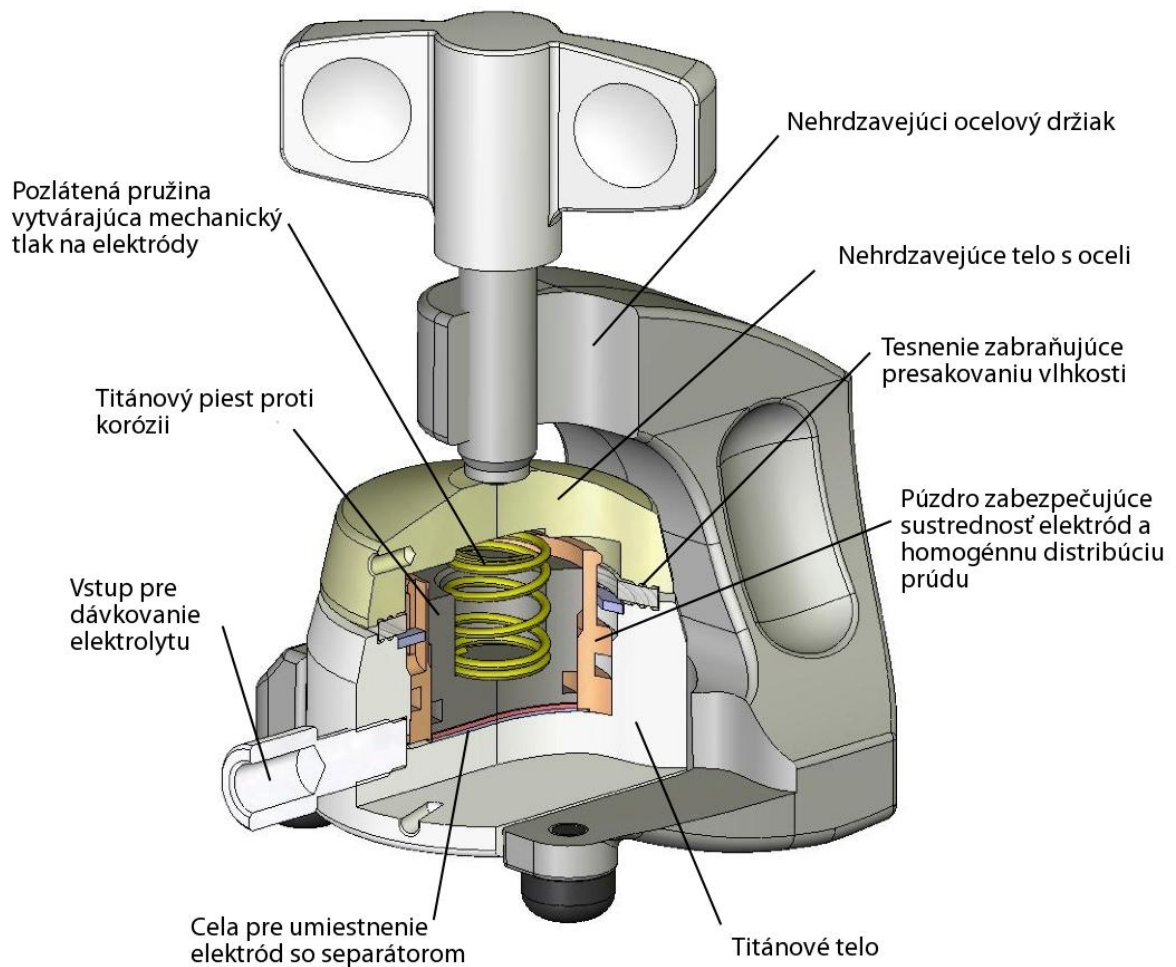
- Uhlíkové sadze
- Prírodný grafit
- Mikromletý prírodný grafit
- Expandovaný grafit
- Uhlíkové nanoštruktúry

### 2.2. Príprava elektród a aktivácia uhlíku

- Navážili sme si potrebný uhlíkový materiál na elektronickej váhe. V našom prípade to bolo 0,5 gramu materiálu. Výrobcovia uhlíkových materiálov dodávali svoje produkty aj v podobe granúl alebo väčších častíc, preto museli byť pred samotným zvážením rozdrvené na čo najmenšie zrnká.
- Do 0,5 gramu materiálu sme pridávali 50ml destilovanej vody spolu s 5ml etylalkoholu.(Etylalkohol alebo tiež nazývaný etanol je druhý najnižší alkohol. Je to bezfarebná kvapalina, ľahko horľavá. Pripravuje sa s jednoduchých sacharidov alkoholovým kvasením pôsobením rôznych druhov kvasiniek)
- Takto pripravený materiál sme dali variť pri teplote 100°C za stáleho miešania na jednu hodinu. V tejto časti prípravy sa uhlíkový materiál očistí od väčšiny svojich nečistôt.
- Takto pripravený materiál sme prefiltrovali cez filtračný papier a nechali vysušiť, aby sme ho kompletne zbavili vody
- Po vysušení sme do materiálu pridali práškové pojivo PVDF(Polyvinylidene fluorid) a to konkrétne 10% s celkovej váhy materiálu.
- Do materiálu sa pridalo NMP(N methyl pyrrolidon) a dal sa materiál opäť miešať pri pokojovej teplote na 24 hodín. Tým bol uhlíkový materiál pripravený.
- Následne sme si odstrihli kruhovú uhlíkovú fóliu o priemere 18mm, na ktorú sme nanášali nami pripravený materiál a nechali dodatočne vysušiť.
- Takto pripravená elektróda bola pripravená na meranie

## 2.3. Príprava merania

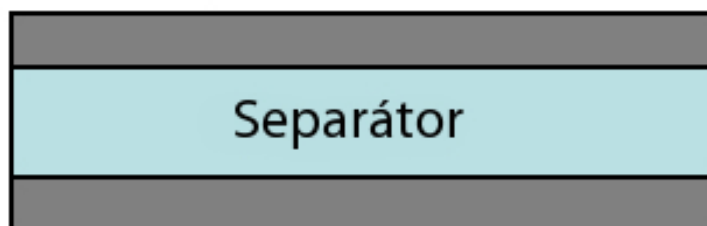
Pre meranie uhlíkových materiálov a ich vlastností sme použili tri elektrochemické metódy. Cyklickú voltametriu, impedančnú spektroskopiu a galvanostatické cyklovanie. Všetky tri metódy sme spúšťali pomocou programu EC-Lab od firmy Bio-logic. Elektródy boli uložené v kovovej cele, ktorá je na obr.17.



Obr 2.1 Kovová cela používaná k meraniu[24]

V cele je sú umiestnené dve uhlíkové elektródy, ktoré sú merané proti sebe. Medzi nimi je umiestnený separátor. Celé je to ponorené v elektrolyte, kde ako soľ bola použitá Tetraethyl ammonium tetrafluoroborat ( $\text{TEABF}_4$ ), ktorá bola rozpustená v rozpúšťadle zmesi 1:1 ethylen karbonat a diethyl karbonat. Detailný pohľad je na obr 2.2.

## Vrchná uhíková elektróda



## Spodná uhíková elektróda

Obr 2.2 Usporiadanie elektród v kovovej cele[24]

### 2.4. Výpočet kapacity

#### 2.4.1. Cyklická voltametria

Všetky merania boli merané pomocou programu EC-Lab. Pre každý materiál prebehlo 5 meracích cyklov, z ktorého sa vyhodnocoval posledný piaty, z dôvodu ustálenia. Metódou cyklickej voltametrie sme učili odoberaný a dodávaný prúd daného priebehu a následne sme vypočítali kapacitu pomocou vzťahu (1.10)

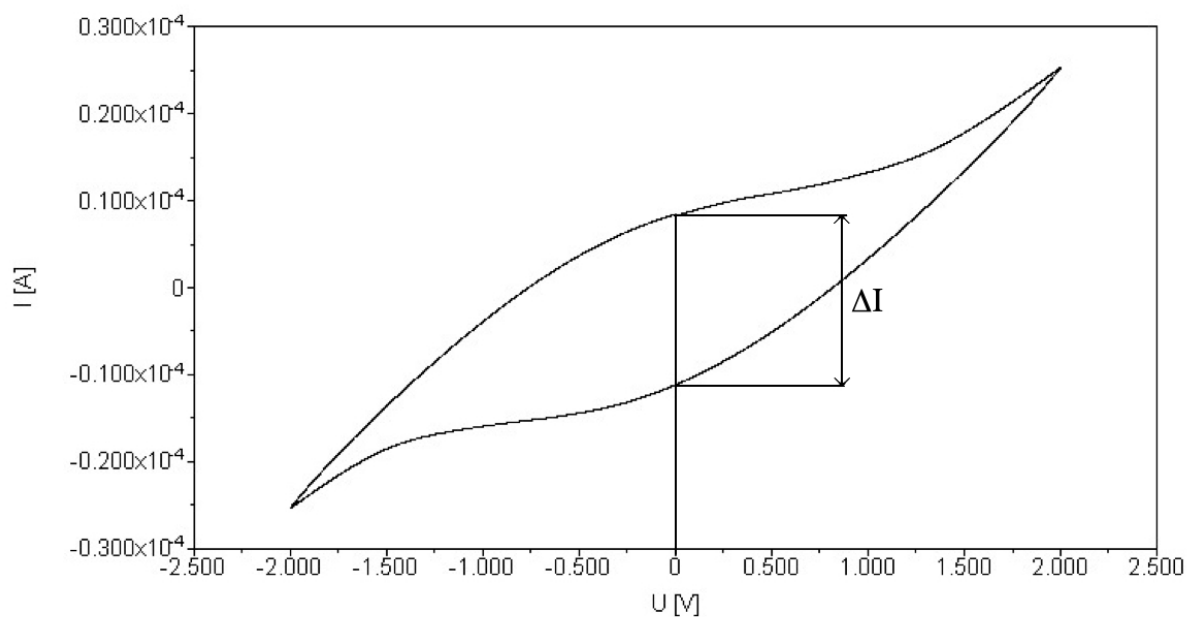
$$C = \frac{1}{2} \frac{\Delta I}{\nu} \quad (1.10)$$

kde  $C$ [F] je kapacita,  $\Delta I$  [A] je rozdiel nabíjaného a vybíjaného prúdu viz. obr.19 a  $\nu$ [V/s] je strmosť (rýchlosť zmeny napätia).

Keďže meriame dve elektródy proti sebe, musíme brať v úvahu, že sú zapojené do série a z každej elektródy dostaneme určitú kapacitu. Kapacita bude teda dvojnásobná.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (1.11)$$

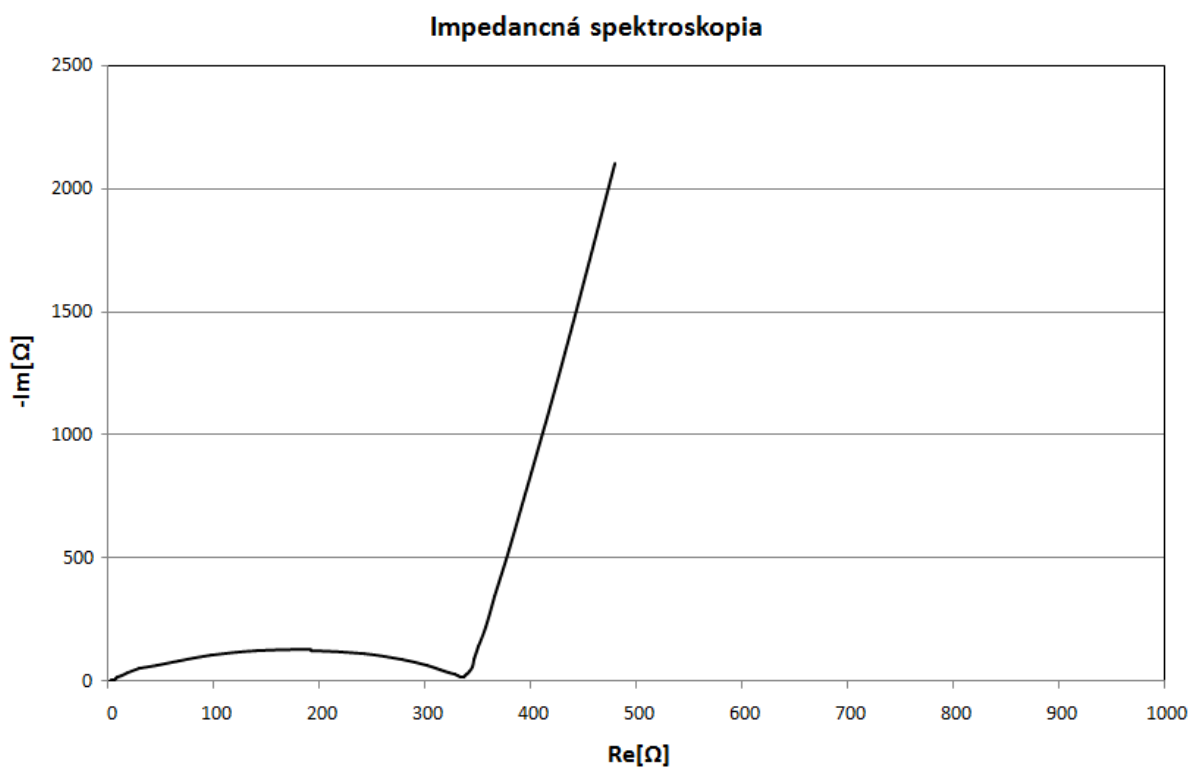
Následne túto kapacitu vydělíme hmotnosťou samotného uhlíku naneseného na elektródu a dostaneme výslednú kapacitu v jednotkách Faradov na gram materiálu.



Obr 2.3 Určenie  $\Delta I$  pri cyklickej voltametrii

## 2.4.2. Impedančná spektroskopia

Impedančná spektroskopia sa robila v dvoch meraniach. Prvé prebehlo na začiatku všetkých meraní, druhé na konci meraní.



Obr 2.4 Určenie kapacity s impedančnej spektroskopie

Kapacitu s impedančnej spektroskopie určíme podľa vzorca (1.12)

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C} \quad (1.12)$$

kde  $Z_c$  je impedancia kondenzátoru, v grafe ju predstavuje imaginárna zložka, ktorá je zobrazená na obr.18,  $C$  je kapacita, ktorú chceme vypočítať,  $\omega$  predstavuje

$$\omega = 2\pi f \quad (1.13)$$

kde  $f$  je frekvencia. Opäť musíme vynásobiť výslednú kapacitu dva krát, z dôvodu sériového zapojenia dvoch elektród. Následne túto kapacitu vydělíme hmotnosťou samotného uhlíku naneseného na elektróde a dostaneme výslednú kapacitu v jednotkách Faradov na gram materiálu.

### 2.4.3. Galvanostatické cyklovanie

Galvanostatické cyklovanie prebiehalo v 4 meraniach. Prvé a tretie prebiehalo klasickým nabíjaním a vybíjaním uhlíkových elektród. Druhé a štvrté prebiehalo nabíjaním, nasledovalo 15 minútové samovybíjanie a následne vybíjanie prúdom. Vo výsledkoch je uvedené prvé a štvrté meranie, z ktorých sú následne vypočítané aj účinnosti materiálov a hodnoty samovybíjania.

Kapacitu pomocou galvanostatickej metódy sme vypočítali pomocou rovníc náboja (1.14),(1.15)

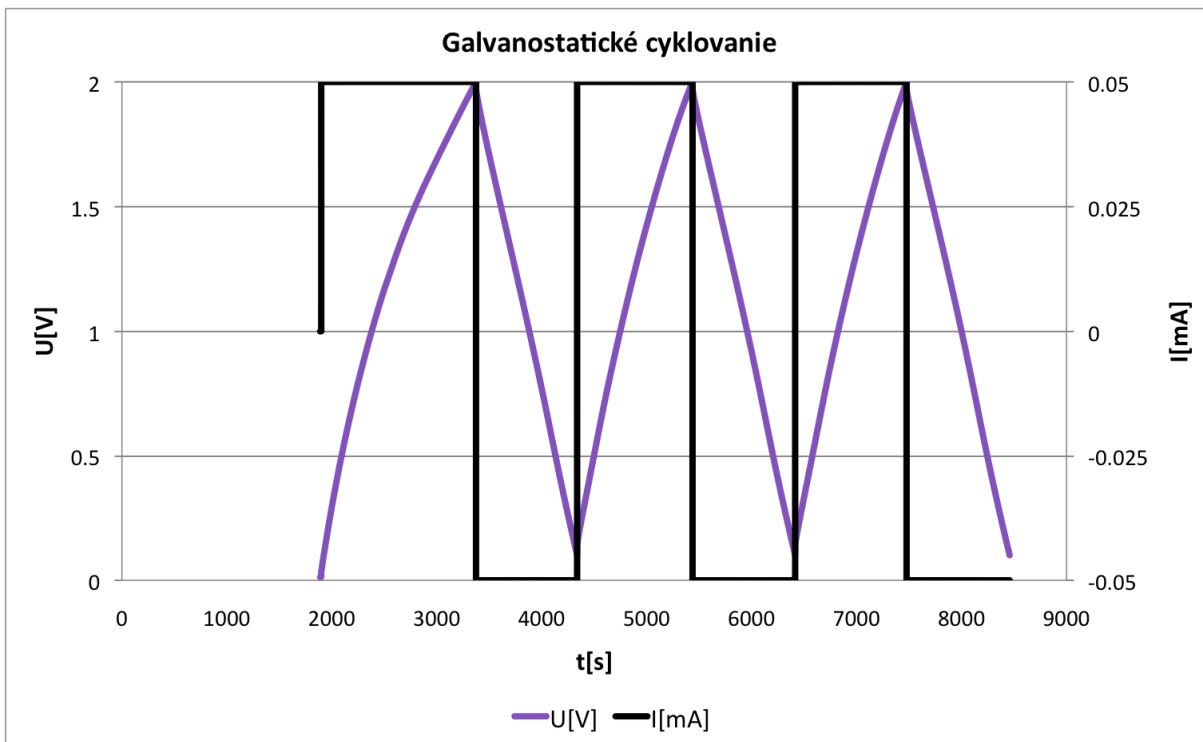
$$Q = I.t \quad (1.14)$$

$$Q = C.U \quad (1.15)$$

kde  $I$  je dodávaný prúd,  $U$  je napätie,  $t$  je čas počas ktorého sme elektródy nabíjali prípadne vybíjali, odčítame ho z obr.21. Z týchto rovníc si môžeme vyjadriť našu rovnicu pre kapacitu, ktorú chceme vypočítať

$$C = \frac{I.t}{U} \quad (1.16)$$

Samozrejme opäť musíme vynásobiť výslednú kapacitu dva krát, z dôvodu sériového zapojenia dvoch elektród. Následne kapacitu vydělíme hmotnosťou samotného uhlíku naneseného na elektróde a dostaneme výslednú kapacitu v jednotkách Faradov na gram materiálu.



Obr 2.5 Určenie kapacity s galvanostatickej metódy

## 2.5. Prehľad skúmaných uhlíkových materiálov

### 2.5.1. Uhlíkové sadze

#### Vulcan XC72R

Vulcan XC72R patria medzi uhlíkové sadze vyrábané spoločnosťou Cabot. Vyznačuje sa výbornou fyzickou a chemickou čistotou, dobre spracovateľný, z nízkym obsahom síry a vysoko vodivý materiál. Výrobca ich dodáva v podobe veľmi jemných nadýchaných prachových uhlíkových čiastočiek, s ktorými treba pracovať opatrne. Hlavné využitie kde je potreba výbornú vodivosť je napríklad v batériách, palivových článkoch, pri výrobe vodivých článkov, alebo vodivých roztokov.[25]

Tab 2.1 Výsledky materiálu Vulcan XC72R

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
5.12	5.65	7.44
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	9.55	15.75
Vybíjanie F/g	7.50	7.62
Samovybíjanie [V]	0.8V	
Účinnosť [%]	48%	

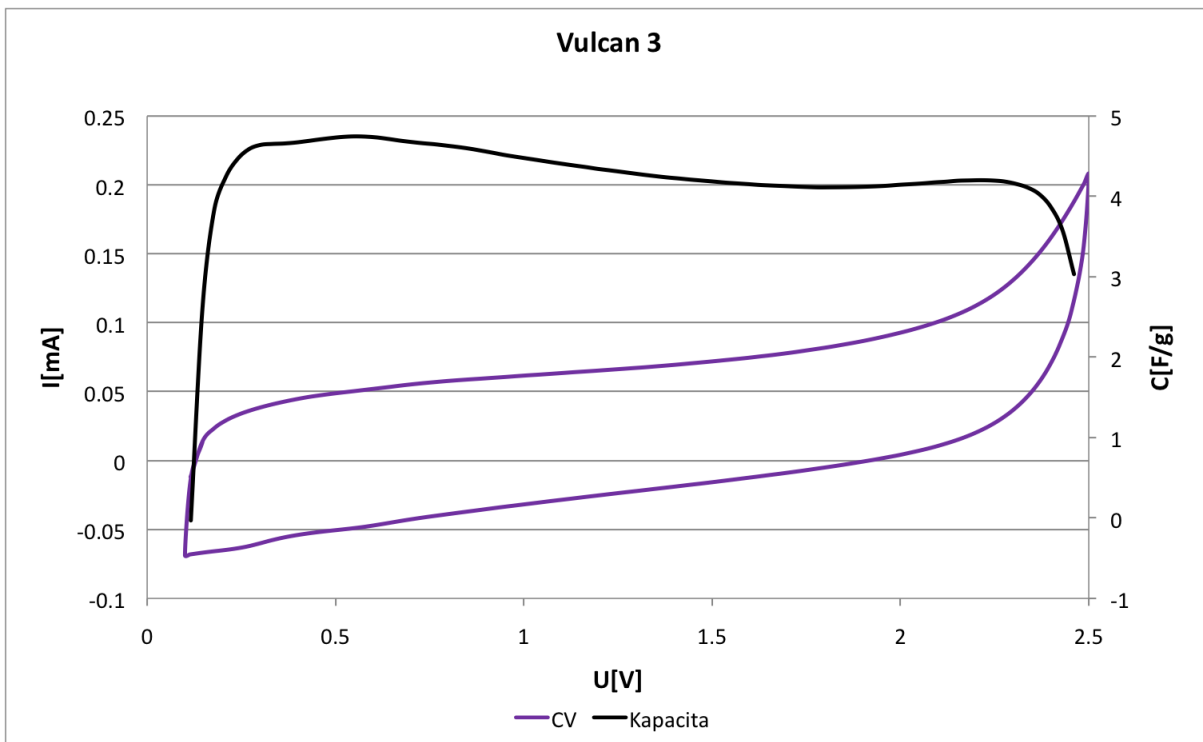
#### Vulcan 3

Vulcan 3 patria medzi uhlíkové sadze od spoločnosti CABOT. Štandardne je využívaný tam kde je potreba zlepšiť odolnosť a hlavne zabrániť opotrebovaniu. Využíva sa hlavne pri výrobe osobných a nákladných pneumatík, výrobu hadíc, tesnení a bežiacich pásov.[25]

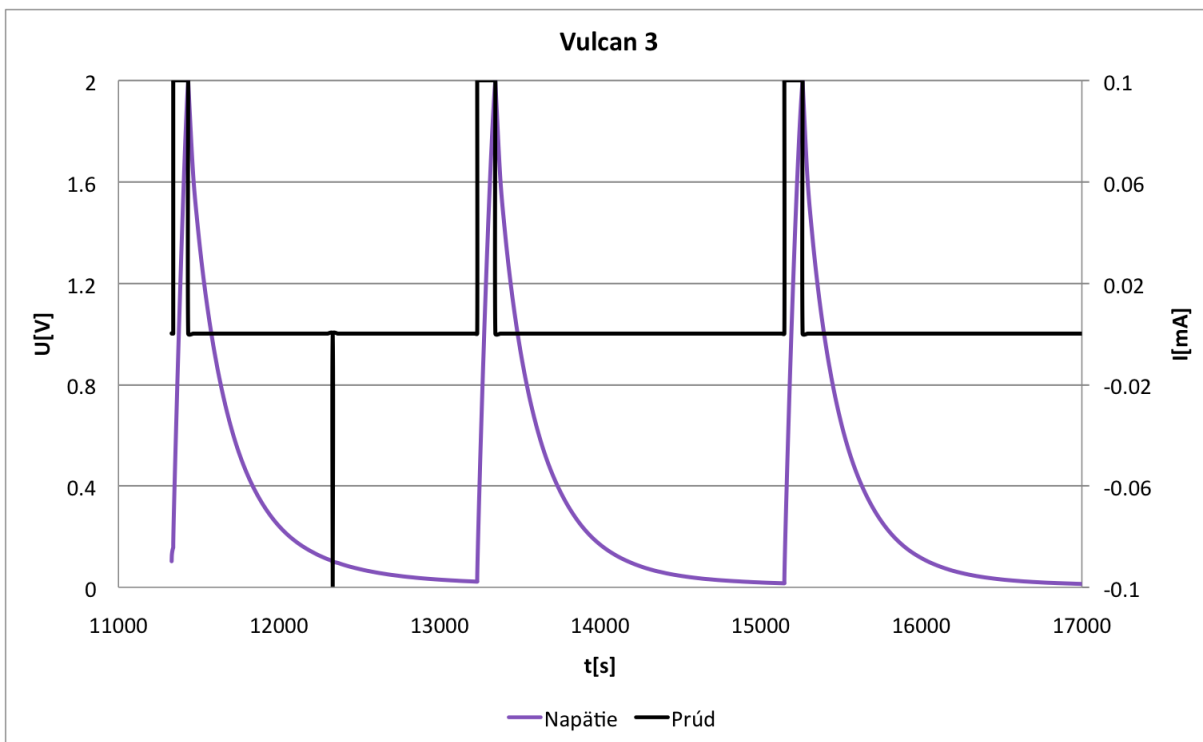
Tab 2.2 Výsledky materiálu Vulcan 3

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
3.06	3.67	4.74
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	9.10	5.79
Vybíjanie F/g	3.40	Samovybitie
Samovybíjanie [V]	2.0V	
Účinnosť [%]	38%	





Obr 2.6 Cyklická voltametria materiálu Vulcan 3



Obr 2.7 Galvanostatické cyklovanie materiálu Vulcan 3

## Vulcan 6

Vulcan 6 rovnako ako Vulcan 3 patrí do skupiny uhlíkových sadzí od firmy Cabot. Využívaný je rovnako pre aplikácie ako výroba osobných a nákladných pneumatík, výroby tesnení a pásov. Na rozdiel od Vulcanu 3 disponuje lepšou pevnosťou v ťahu a väčšou tvrdosťou materiálu a znižuje opotrebovanie.[25]

Tab 2.3 Výsledky materiálu Vulcan 6

<b>Impedančná spektroskopia</b>		<b>Cyklická voltametria</b>
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
2.94	3.48	4.56
<b>Galvanostatické cyklovanie</b>		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	5.69	7.92
Vybíjanie F/g	4.24	4.01
Samovybíjanie [V]	0.26V	
Účinnosť [%]	50%	

## Vulcan P

Vulcan P patrí do skupiny uhlíkových sadzí od firmy Cabot. Patrí do skupiny super vodivých uhlíkových sadzí. Materiál sa pridáva pre zlepšenie elektrickej vodivosti v gumených a plastových hmôt, v ktorých je začlenený. Má vysoký merný povrch a vynikajúcu chemickú čistotu. Antistatické a vodivé vlastnosti Vulcanu P sú využité predovšetkým v nemocničných podlahách, dopravníkových pásoch, benzínových hadiciach a rôznych druhov káblov.[25]

Tab 2.4 Výsledky materiálu Vulcan P

<b>Impedančná spektroskopia</b>		<b>Cyklická voltametria</b>
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
2.93	3.30	4.12
<b>Galvanostatické cyklovanie</b>		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	5.97	5.38
Vybíjanie F/g	3.91	2.69
Samovybíjanie [V]	0.45V	
Účinnosť [%]	50%	

## Vulcan M

Vulcan M je spoločnosťou Cabot dodávaný na trh už od roku 1970. Jedná sa o uhlíkové sadze, ktoré sa svojimi vlastnosťami najviac podobajú Vulcanu 6. Zlepšuje odolnosť a znižuje opotrebovanie, ekonomicky výhodnejší. Využíva sa hlavne na protektorované pneumatiky, výrobu tesnení a líšt.[25]

Tab 2.5 Výsledky materiálu Vulcan M

<b>Impedančná spektroskopia</b>		<b>Cyklická voltametria</b>
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
2.76	3.35	4.43
<b>Galvanostatické cyklovanie</b>		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	4.83	3.23
Vybíjanie F/g	3.76	2.22
Samovybíjanie [V]	0.7V	
Účinnosť [%]	69%	

## Vulcan 7H

Vulcan 7H je podobný uhlíkovým sadziám Vulcan 3 a Vulcan 6. Ale na rozdiel od nich ponúka lepšiu pevnosť v ťahu a zvýšenú tvrdosť materiálu čím ešte viac zvyšuje odolnosť proti opotrebeniu a tým zlepšuje aj životnosť. Používa sa pri výrobe vysoko kvalitných osobných pneumatík a protektorov.[25]

Tab 2.6 Výsledky materiálu Vulcan 7H

<b>Impedančná spektroskopia</b>		<b>Cyklická voltametria</b>
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
2.58	2.61	3.89
<b>Galvanostatické cyklovanie</b>		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	3.50	3.82
Vybíjanie F/g	2.98	1.59
Samovybíjanie [V]	0.77V	
Účinnosť [%]	42%	

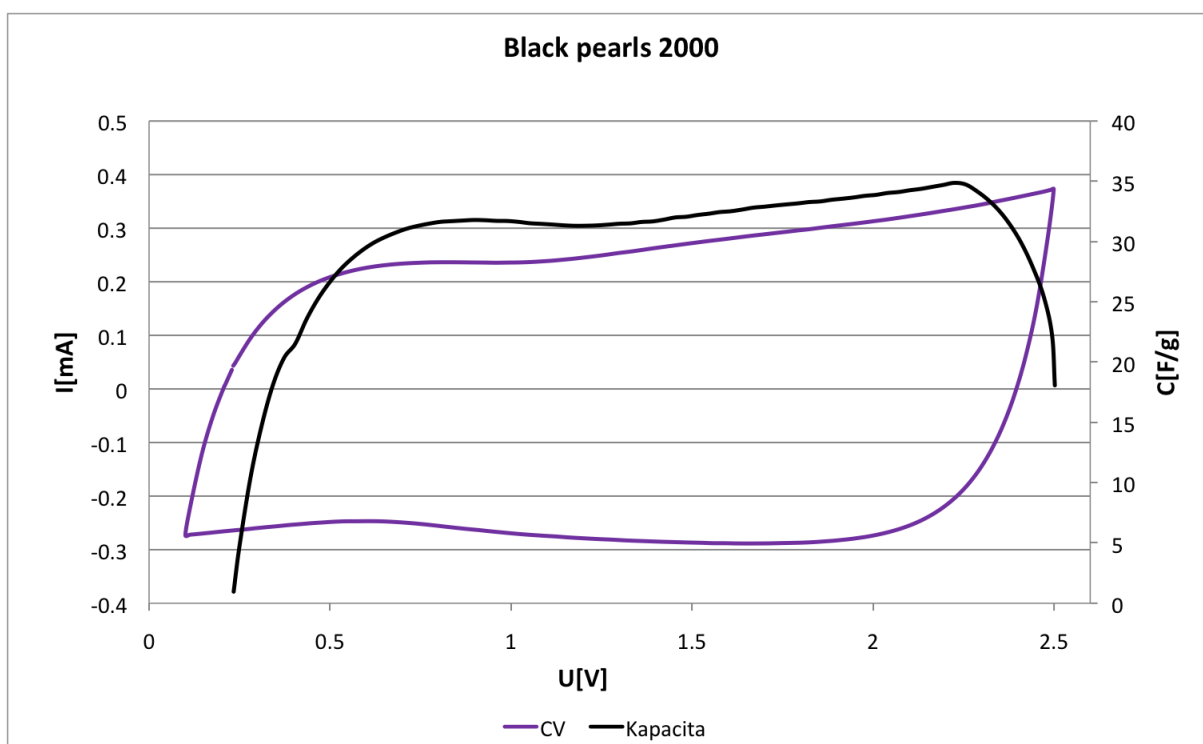
## Black pearls 2000

Black Pearls sú uhlíkové sadze, ktoré výrobca dodáva v podobe granuly (perlí). Jedná sa o materiál s výborným merným povrchom, vysoko vodivým, navrhnutým pre kritické aplikácie vyžadujúce výbornú elektrickú vodivosť, dobré fyzikálne vlastnosti a

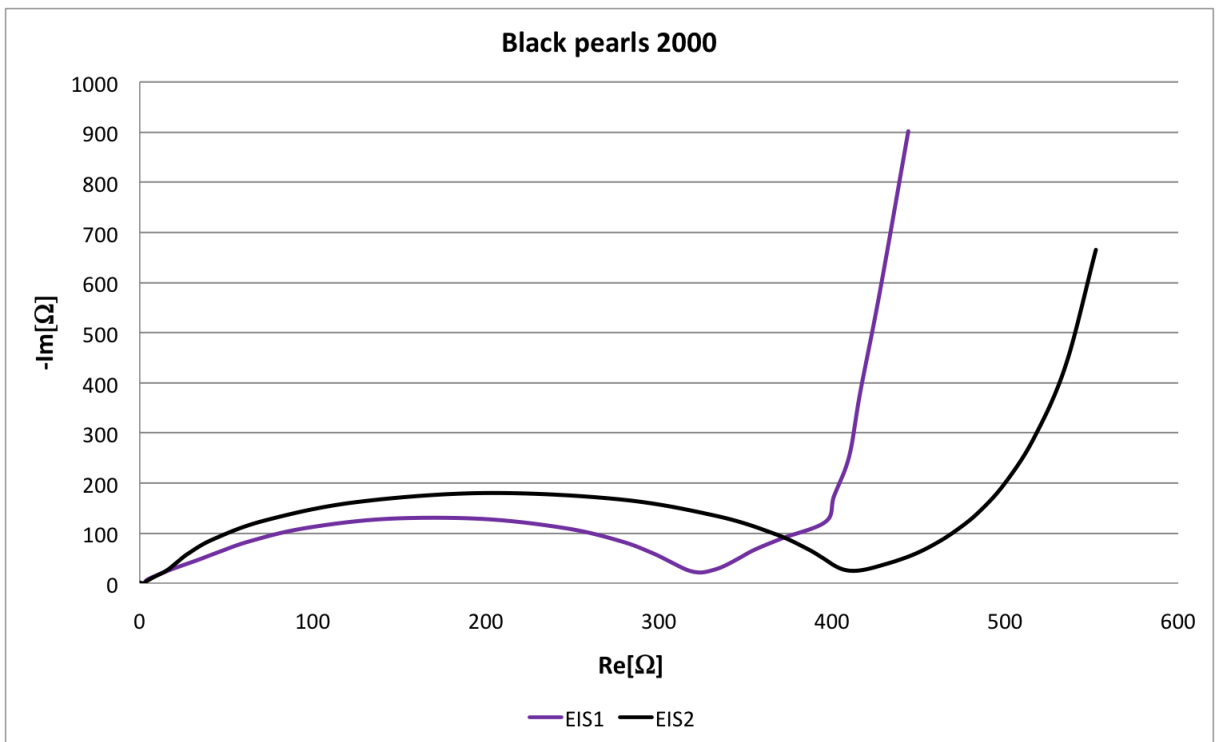
spracovateľnosť. Využitie sú v aplikáciách, kde je potrebné zlepšiť vodivosť a antistatické vlastnosti v materiáloch, bez nutnosti zmeny zloženia zmesi a tým ovplyvniť zmeny jeho vlastností.[25]

Tab 2.7 Výsledky materiálu Black pearls 2000

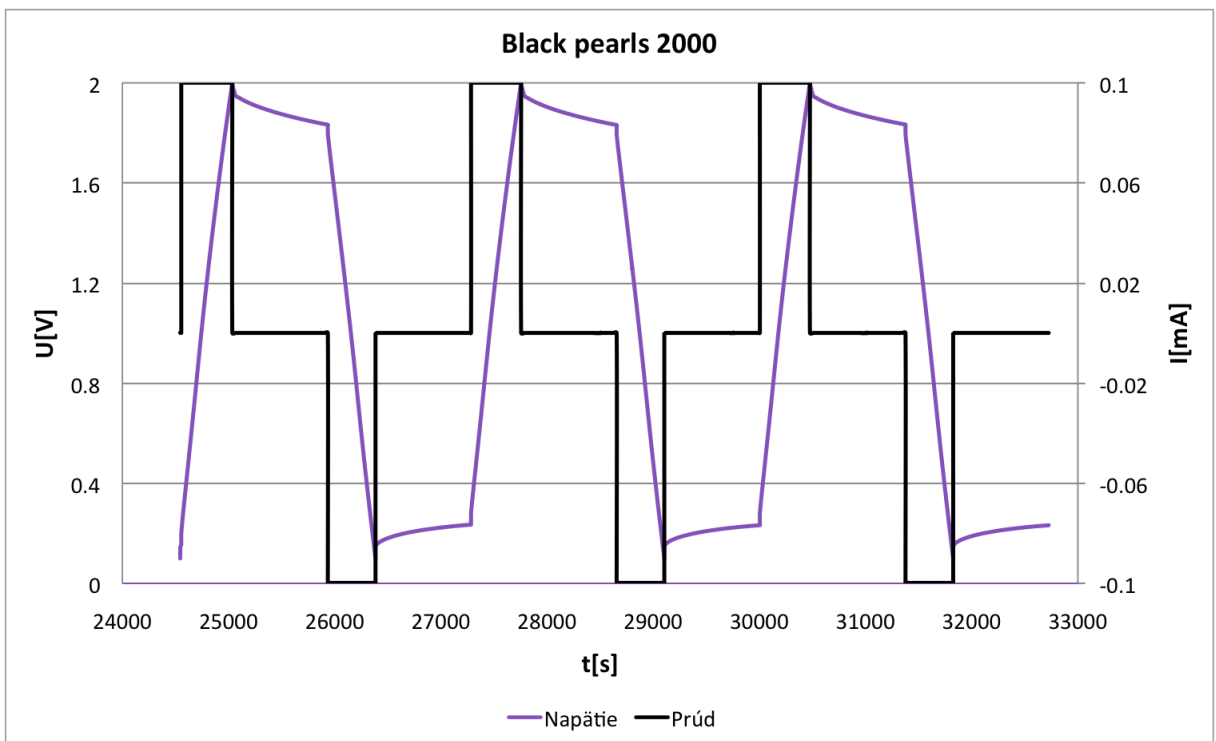
Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
21.79	29.55	34.87
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	34.47	31.38
Vybíjanie F/g	31.87	29.17
Samovybíjanie [V]	0.17V	
Účinnosť [%]	93%	



Obr 2.8 Cyklická voltametria materiálu Black pearls 2000



Obr 2.9 Impedančná spektroskopia materiálu Black pearls 2000



Obr 2.10 Galvanostaické cyklovanie materiálu Black pearls 2000

## Saze A

Jedná sa o uhlíkové sadze od firmy Cabot. bližšie informácie o materiáli neboli nájdené.

Tab 2.8 Výsledky materiálu Saze A

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
20.07	24.85	26.73
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	32.90	25.36
Vybíjanie F/g	26.38	21.05
Samovybíjanie [V]	0.45V	
Účinnosť [%]	83%	

## Saze B

Jedná sa o uhlíkové sadze od firmy Cabot. bližšie informácie o materiáli neboli nájdené.

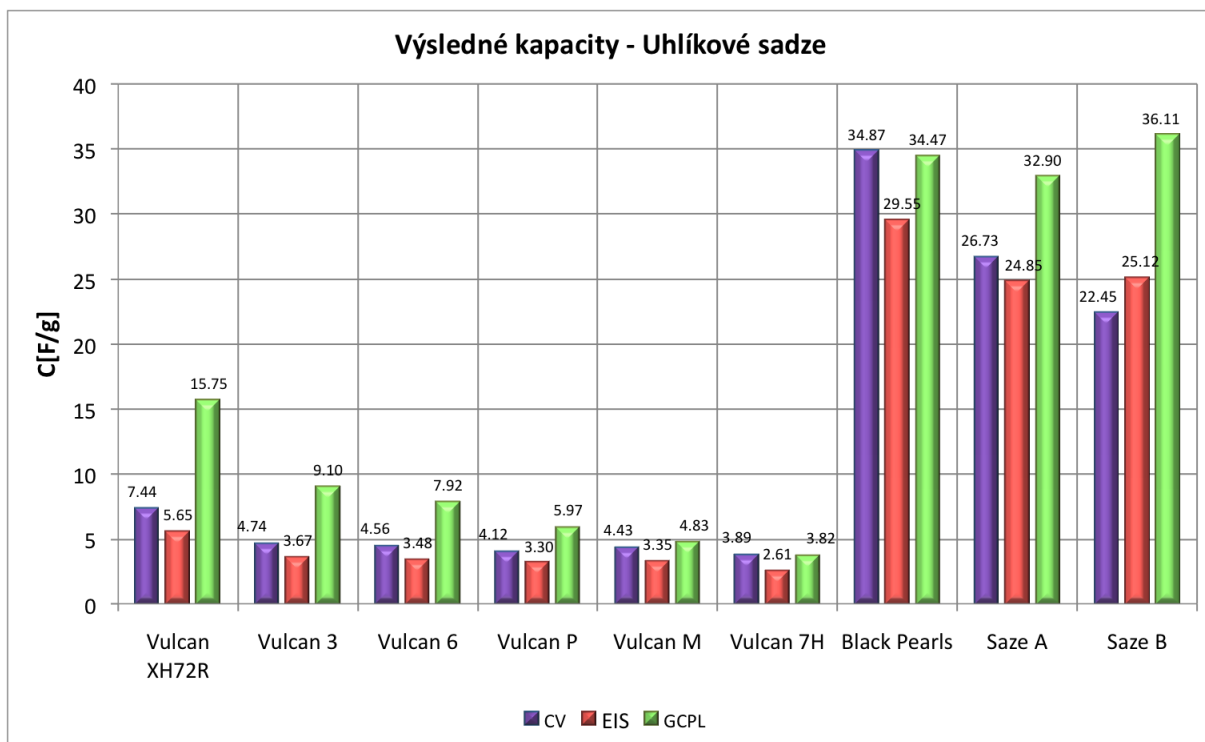
Tab 2.9 Výsledky materiálu Saze B

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
18.65	25.12	22.45
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	36.11	26.8
Vybíjanie F/g	28.7	23.15
Samovybíjanie [V]	0.36V	
Účinnosť [%]	86%	

### 2.5.1.1. Zhrnutie výsledkov

Uhlíkové sadze sa vyznačujú vysokou kvalitou, veľkou pórovitosťou, malou veľkosťou častíc a chemicky čistým povrchom. S materiálom sa pracovalo dobre, bol ľahko nanášateľný na hliníkovú fóliu a po vysušení sa nelúpal. Z dostupných uhlíkových sadzí, ktoré sme zmerali, sa ako najvhodnejší materiál pre elektródy superkondenzátorov javia Black pearls 2000, sadze A a sadze B. Tieto materiály dosiahli najvyšších kapacít cez 30 F/g. Ich výhodou je pomerne stála kapacita, v celom meranom rozsahu napätia a dokázali si udržať účinnosť nad 80%, čierne perly dokonca 93% po niekoľkých cykloch nabíjania a vybíjania.

Ostatné uhľíkové sadze dosahovali kapacít okolo 5 F/g, a účinnosťou okolo 50%. Výnimkou je Vulcan 3, ktorý po niekoľkých cykloch nabíjania a vybíjania stratil úplne svoju kapacitu.



Obr 2.11 Výsledné kapacity uhľíkových sadzí

## 2.5.2. Prírodný grafit

### MV 995

MV 995 je prírodný grafit vyrábaný firmou Graphite Týn. Proces čistenia je založený na pôsobení NaOH na prírodný grafit za vysokých teplôt okolo 400°C. Tento prírodný grafit obsahuje 99,5% uhlíku, zvyšnú časť 0,5% tvorí popol. Popol môže obsahovať rôzne zložky materiálov ako je kremík, hliník, železo, vápnik alebo horčík. Merný povrch je nízky 1 m<sup>2</sup>/g a veľkosť zŕn je do 0,16mm. MV 995 sa využíva na záporné akumulátorové hmoty, brzdné doštičky a kompozity.[18]

Tab 2.10 Výsledky materiálu MV 995

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.06	0.08	0.16
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	0.1	0.06
Vybíjanie F/g	0.071	0.016
Samovybíjanie [V]	1.38V	
Účinnosť [%]	26%	

### PM 995

PM 995 patri rovnako do skupiny prírodných grafitov od spoločnosti Graphite Týn. Príprava materiálu je rovnaká ako u MV 995. Obsahuje 99,5% uhlíku a 0,5% popola. Rozdiel je vo veľkosti zrn, ktorý je do 0,063mm a merný povrch materiálu je 2 m<sup>2</sup>/g. Využíva sa hlavne pre disperzie a tesniace materiály.[18]

Tab 2.11 Výsledky materiálu PM 995

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.10	0.12	0.19
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	0.14	0.13
Vybíjanie F/g	0.12	0.018
Samovybíjanie [V]	1.47V	
Účinnosť [%]	14%	

### P 995

Tento prírodný grafit od firmy Graphite Týn sa znova svojím výrobným procesom od predchádzajúcich nelíši. Pripravuje sa rovnako procesom čistenia založenom na pôsobení NaOH na prírodný grafit pri vysokých teplotách. Jeho merný povrch je 3 m<sup>2</sup>/g a veľkosť zrn je do 0,1mm. Využíva sa pre zberné kefky do elektromotorov, zvráacie elektródy, prídavky do farieb.[18]

Tab 2.12 Výsledky materiálu P 995

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.10	0.13	0.23



<b>Galvanostatické cyklovanie</b>		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	0.16	0.14
Vybíjanie F/g	0.12	0.016
Samovybíjanie [V]	1.41V	
Účinnosť [%]	12%	

### VA 995

Ďalším s prírodných grafitov je materiál VA 995. Proces prípravy čistenia je rovnaký ako u predchádzajúcich. Veľkosť zŕn uhlíka je do 0,1mm, merný povch materiálu je 1 m<sup>2</sup>/g. Využíva sa pre kladné akumulátorové hmoty, mazanie textilných strojov, mazanie pri voľnom kovaní alebo pri nauhličovaní.[18]

Tab 2.13 Výsledky materiálu VA 995

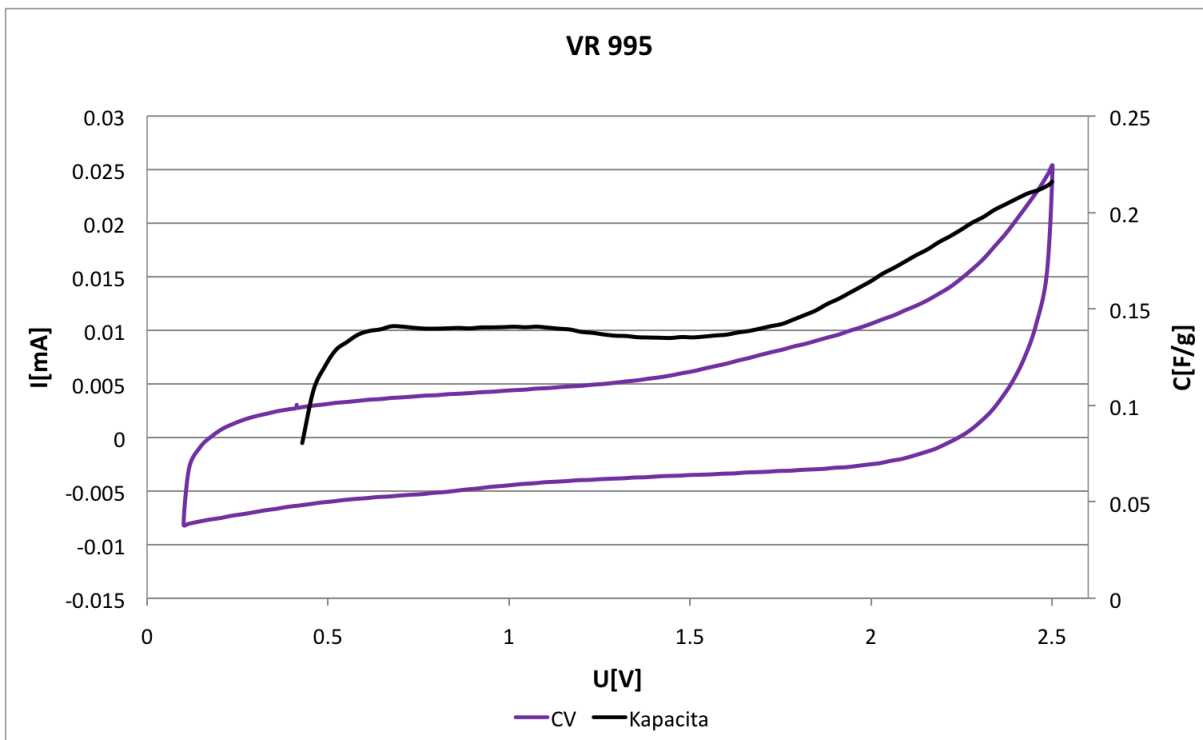
<b>Impedančná spektroskopia</b>		<b>Cyklická voltametria</b>
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.06	0.07	0.11
<b>Galvanostatické cyklovanie</b>		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	0.077	0.064
Vybíjanie F/g	0.064	0.064
Samovybíjanie [V]	1.34	
Účinnosť [%]	92%	

### VR 995

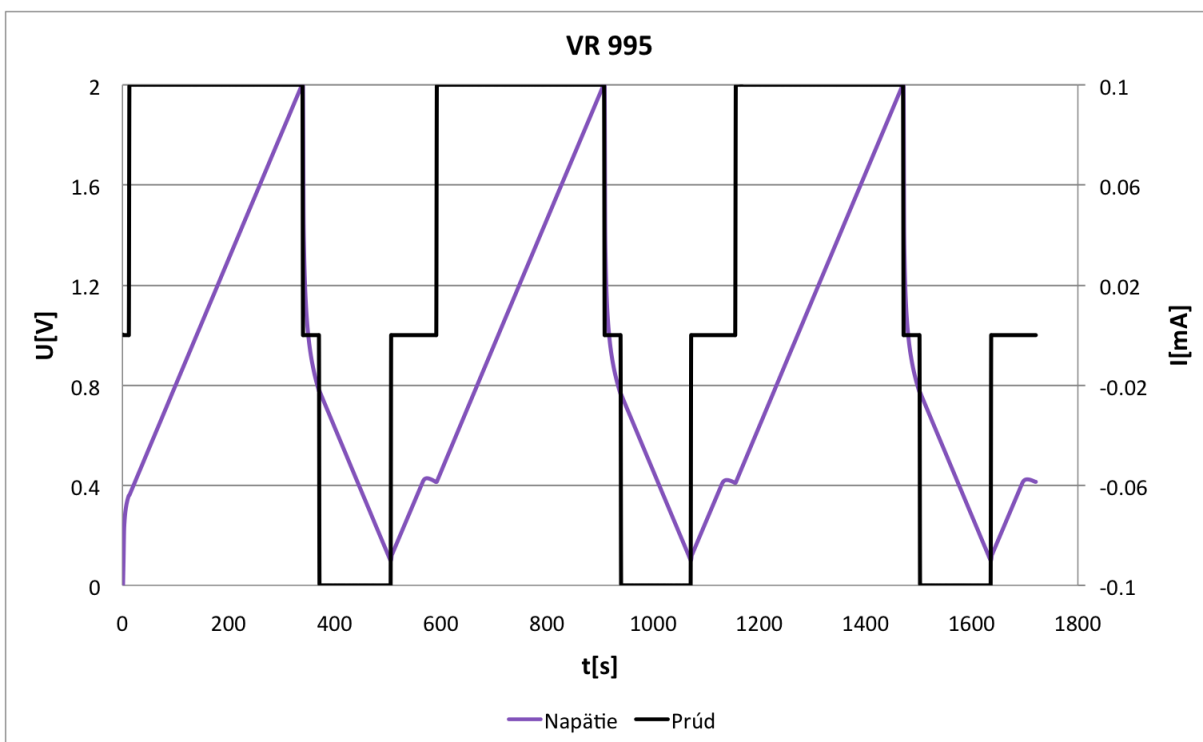
Ďalší s prírodných grafitov od firmy Graphite Týn. S veľkosťou zŕn do 0,315mm a merným povrchom materiálu 1 m<sup>2</sup>/g. Používa sa pre izolácie kovových lázní a expandovateľné grafity.[18]

Tab 2.14 Výsledky materiálu VR 995

<b>Impedančná spektroskopia</b>		<b>Cyklická voltametria</b>
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.07	0.10	0.22
<b>Galvanostatické cyklovanie</b>		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	0.120	0.097
Vybíjanie F/g	0.097	0.016
Samovybíjanie [V]	1.23V	
Účinnosť [%]	17%	



Obr 2.12 Cyklická voltametria materiálu VR 995



Obr 2.13 Galvanostatické cyklovanie materiálu VR 995

### Timrex E-BE90

Tento materiál patrí medzi prírodné grafity od firmy Timcal. Výrobca garantuje vysoko čistý materiál, ktorý obsahuje do 0,25% popola z celkového materiálu. Veľkosť

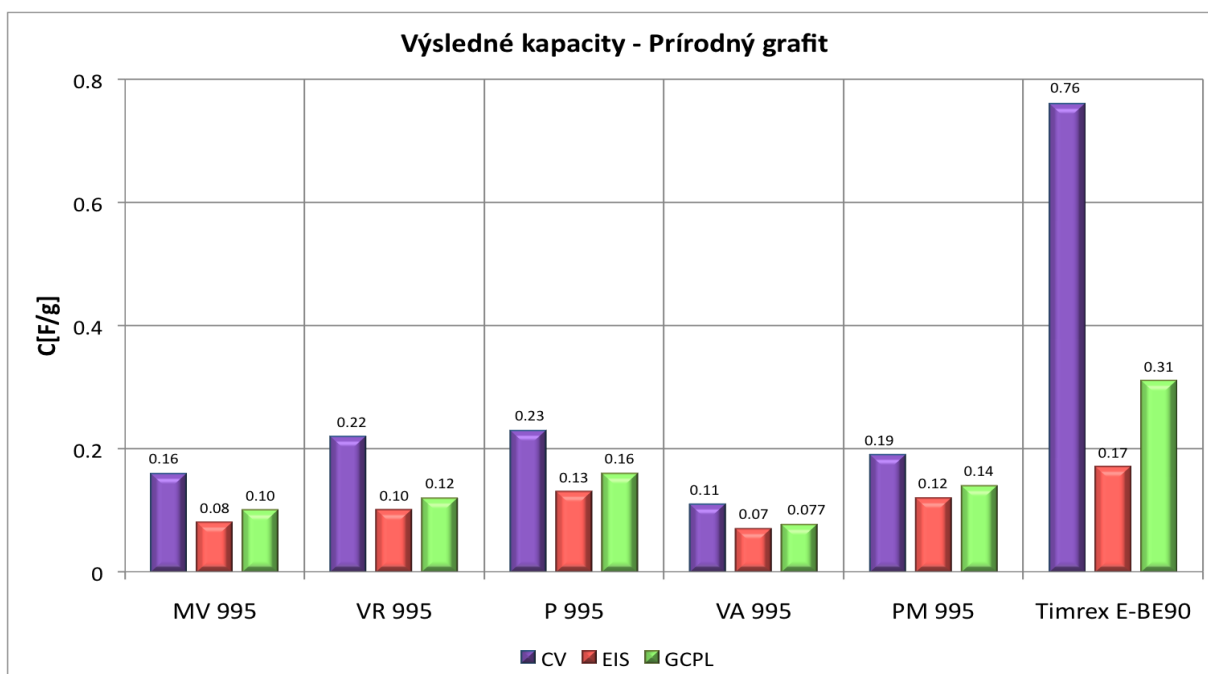
častic je do 85 $\mu$ m a merný povrch 28,4 m<sup>2</sup>/g. Materiál sa používa hlavne pri výrobe alkalických bateriek (AA,AAA).[20]

Tab 2.15 Výsledky materiálu Timrex E-BE90

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.14	0.17	0.76
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	0.18	0.31
Vybíjanie F/g	0.13	0.045
Samovybíjanie [V]	1.60V	
Účinnosť [%]	15%	

### 2.5.2.1. Zhrnutie výsledkov

Prírodný grafit sa vyznačuje vysokou čistotou materiálu, väčšou veľkosťou častíc a tým pádom malým merným povrchom, čo bolo aj jedným z dôvodov, prečo nie sú prírodné grafity vhodné pre použitie ako uhlíkové elektródy do superkondenzátorov. Pracovanie s nimi bolo o čosi náročnejšie než to bolo u sadzí, na hliníkovú fóliu sa nanášali horšie. Materiály nedosiahli kapacít ani 1 F/g, a po cyklickom nabíjaní, vybíjaní si už nedokázali udržať účinnosť nad 20%.



Obr 2.14 Výsledné kapacity prírodných grafitov

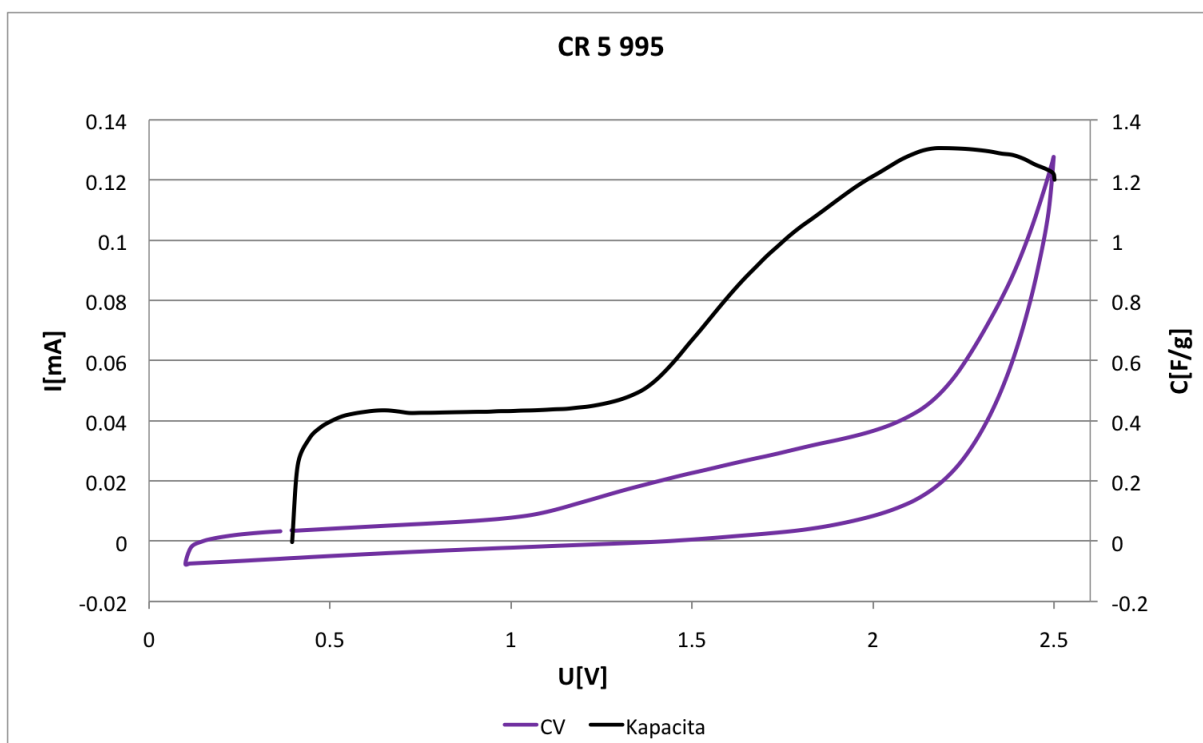
### 2.5.3. Mikromleté prírodné grafity

#### CR 5 995

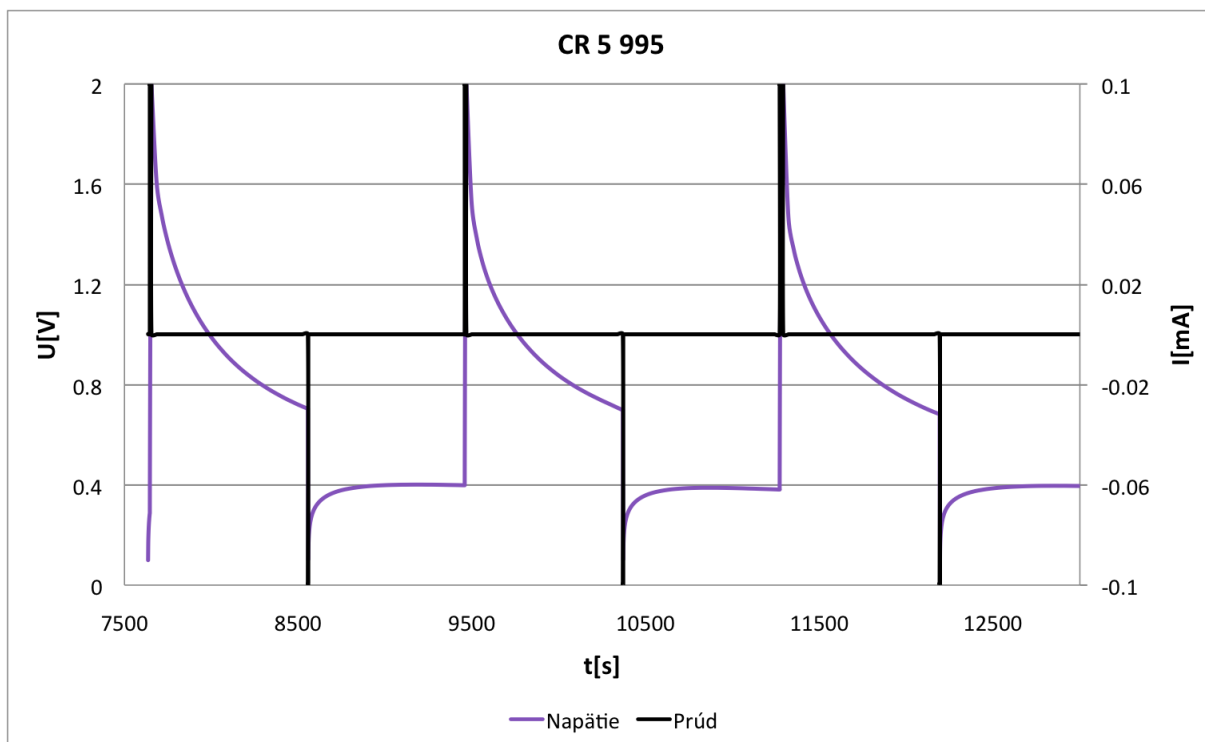
Jedná sa o mikromletý prírodný grafit od spoločnosti Graphite Týn, ktorý prechádza procesom čistenia založenom na pôsobení NaOH na prírodný grafit pri vysokých teplotách. Na rozdiel od klasických prírodných grafitov je pripravený jemným mletím, čím sa dosiahne veľkosť zŕn do 11 $\mu$ m. Obsahuje 99,5% uhlíku a 0,5% popola, v ktorom sa môžu nachádzať častice hliníka, horčíka, železa, vápnika alebo kremíka. Merný povrch materiálu dosahuje 10 m<sup>2</sup>/g. Používa sa ako prídavok do umelých hmôt, zväzacie elektródy, prídavok do mazacích pást.[18]

Tab 2.16 Výsledky materiálu CR 5 995

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.43	0.48	1.31
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	0.58	1.06
Vybíjanie F/g	0.51	0.10
Samovybíjanie [V]	1.32	
Účinnosť [%]	10%	



Obr 2.15 Cyklická voltametria materiálu CR 5 995



Obr 2.16 Galvanostatické cyklovanie materiálu CR 5 995

### COND 8 96

Ide o mikromletý prírodný grafit pre špeciálne aplikácie. Obsahuje 96% uhlíku a 4% popola. Veľkosť zrn je do 14 $\mu$ m a merný povrch materiálu je 20 m<sup>2</sup>/g. Využíva sa pre aplikácie kde je potreba optimalizovaných elektrických vodivostí.[18]

Tab 2.17 Výsledky materiálu COND 8 96

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.60	0.77	1.45
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	1.37	0.96
Vybíjanie F/g	0.89	0.45
Samovybíjanie [V]	1.04V	
Účinnosť [%]	47%	

### CR 5 96

CR 5 96 mikromletý prírodný grafit podobný COND 8 96, rovnako obsahuje 96% uhlíku a 4% popola. Veľkosť zrn je do 7 $\mu$ m a merný povrch materiálu je 20 m<sup>2</sup>/g. Používa sa v práškovej metalurgii.[18]

Tab 2.18 Výsledky materiálu CR 5 96

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.58	0.83	1.25
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	1.18	0.86
Vybíjanie F/g	0.87	0.49
Samovybíjanie [V]	0.89V	
Účinnosť [%]	57%	

## EG 290

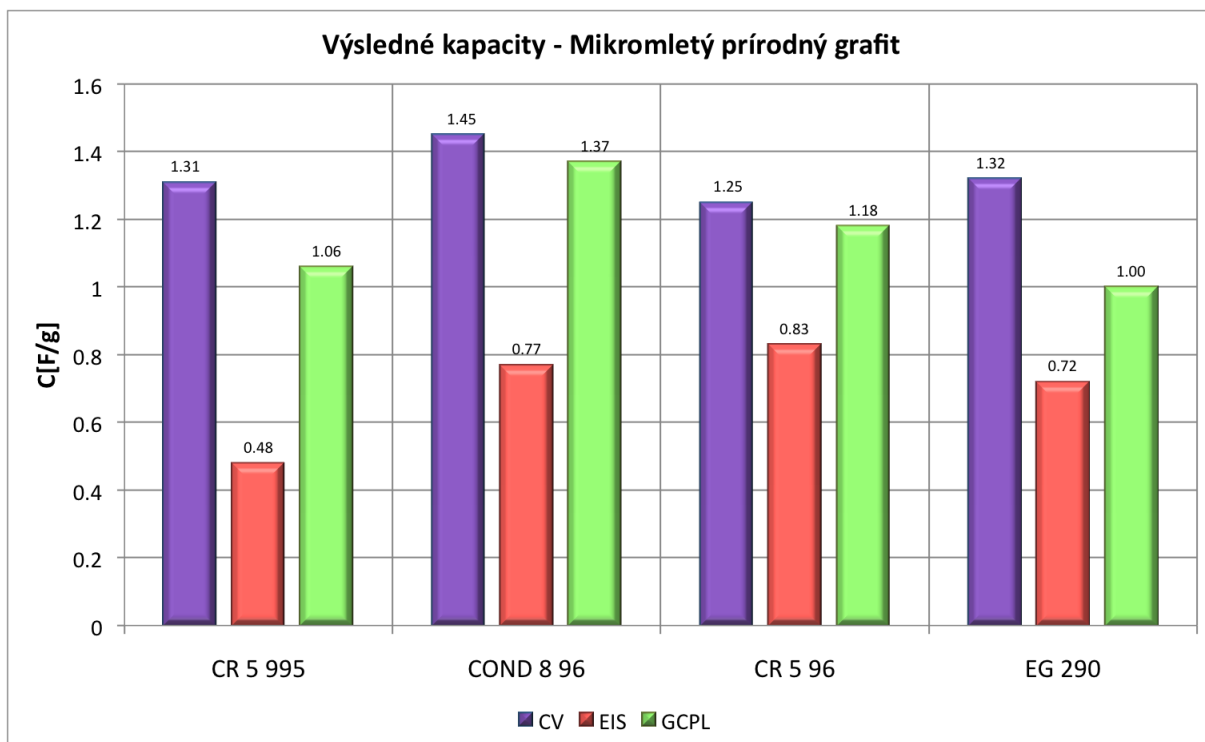
EG 290 je veľmi jemne mletý amorfný grafit, ktorého veľkosť zŕn je do 7 $\mu$ m a merný povrch materiálu dosahuje 25 m<sup>2</sup>/g. Používa sa pri výrobe grafitových disperzií, modifikátorov pre zlepšenie tepelných izolačných vlastností a modifikátorov pre zlepšenie antistatických vlastností.[18]

Tab 2.19 Výsledky materiálu EG 290

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.60	0.72	1.32
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	1.00	0.75
Vybíjanie F/g	0.86	0.41
Samovybíjanie [V]	0.86V	
Účinnosť [%]	55%	

### 2.5.3.1. Zhrnutie výsledkov

Mikromletý prírodný grafit sa vyznačuje vysokou čistotou materiálu, ktorý je pripravený jemným mikromletím, čím dosiahneme väčší merný povrch materiálu, čo sa prejavilo aj na kapacite, ktorá sa oproti klasickým prírodným grafitom zlepšila. No kapacity dosahovali hodnoty približne 1,5 F/g, čo je opäť dosť málo v použití pre elektródy v superkondenzátoroch. Účinnosť materiálov po cyklovaní bola približne 50%.



Obr 2.17 Výsledné kapacity mikromletých prírodných grafitov

## 2.5.4. Expandovaný grafit

### Expandovaný grafit

Používa sa hlavne ako tesnenie v širokom rozsahu teplôt a pre agresívne média. Môže byť použitý aj ako topný článok alebo pre vkladanie odlievacích foriem pre roztopené kovy, ktoré ním nie sú zmáčané.[22]

Tab 2.20 Výsledky materiálu Expandovaný grafit

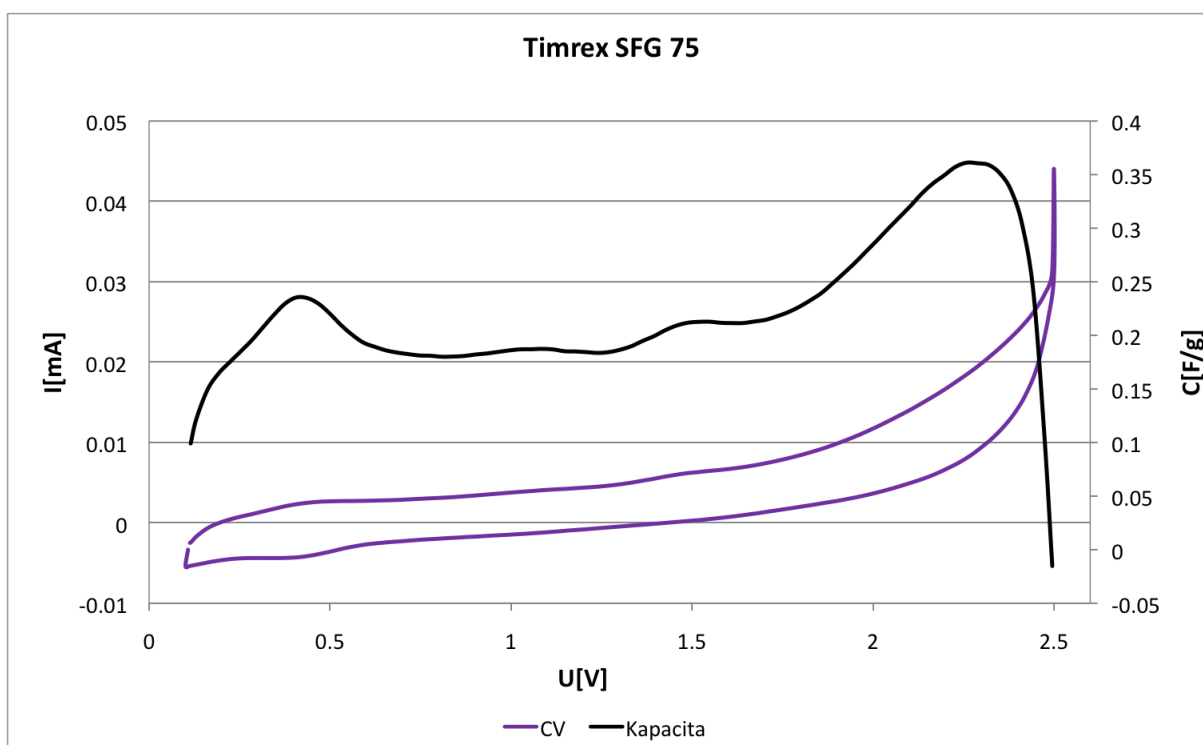
Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
11.68	0.76	1.80
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	5.81	9.66
Vybíjanie F/g	1.18	0.72
Samovybíjanie [V]	0.81V	
Účinnosť [%]	8%	

## Timrex SFG 75

Timrex je expandovaný grafit od spoločnosti Timcal. Je to vysoko čistý materiál, ktorý obsahuje iba 0,1% popola z celkového objemu. Výrobca udáva veľkosť častíc materiálu do 60 $\mu$ m a merným povrchom 3,5 m<sup>2</sup>/g.[20]

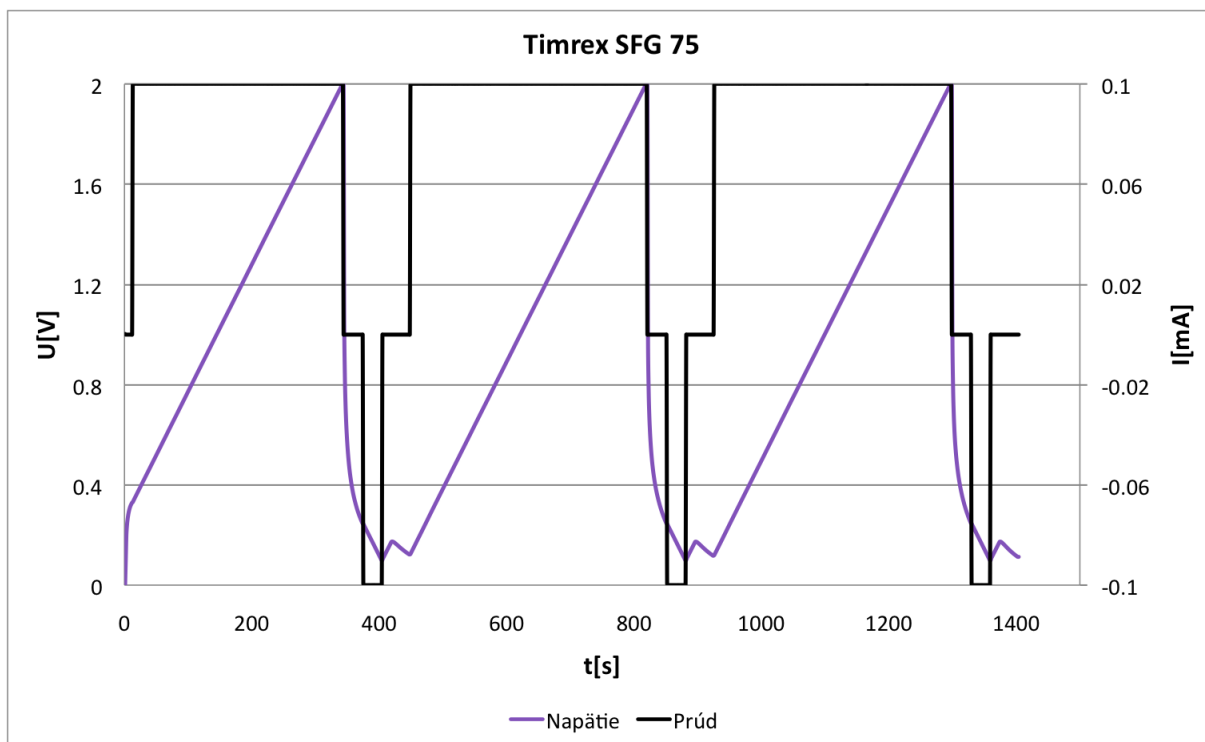
Tab 2.21 Výsledky materiálu Timrex SFG 75

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.20	0.25	1.57
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	0.26	0.49
Vybíjanie F/g	0.19	0.037
Samovybíjanie [V]	1.75V	
Účinnosť [%]	8%	



Obr 2.18 Cyklická voltametria materiálu Timrex SFG 75





Obr 2.19 Galvanostatické cyklovanie materiálu Timrex SFG 75

## V-HF1

V-HF1 je grafit od firmy Graphit Kropfmühl AG. Používa sa hlavne v práškovej metalurgii , vo výrobe NiCd baterii prípadne v palivových článkoch alebo alkalických baterkách.[19]

Tab 2.22 Výsledky materiálu V-HF1

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
1.43	2.27	2.92
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	3.17	4.43
Vybíjanie F/g	2.29	1.89
Samovybíjanie [V]	0.89	
Účinnosť [%]	43%	

## V-HF2

V-HF2 je grafit od firmy Graphit Kropfmühl AG. Vysoko čistý materiál s obsahom uhlíka 94-99% a veľkosťou častíc do 12 $\mu$ m. Používa sa pri výrobe tužiek, práškovej metalurgii alebo pri výrobe plastov.[19]

Tab 2.23 Výsledky materiálu V-HF2

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
1.02	1.46	2.29
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	1.82	1.79
Vybíjanie F/g	1.48	0.43
Samovybíjanie [V]	1.43	
Účinnosť [%]	24%	

### V-HF3

V-HF3 je grafit od firmy Graphit Kropfmühl AG. Vysoko čistý materiál s obsahom uhlíka 94-99% a veľkosťou častíc do 15 $\mu$ m. Používa sa pri výrobe tužiek, mazív, v práškovej metalurgii alebo pri výrobe plastov.[19]

Tab 2.24 Výsledky materiálu V-HF3

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.64	1.00	1.37
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	1.12	1.17
Vybíjanie F/g	0.92	0.79
Samovybíjanie [V]	1.43	
Účinnosť [%]	68%	

### M 399

Jedná sa o grafit od spoločnosti Graphit Kropfmühl AG.

Tab 2.25 Výsledky materiálu M 399

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.56	0.95	1.32
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	1.10	0.82
Vybíjanie F/g	0.88	0.46
Samovybíjanie [V]	0.85V	
Účinnosť [%]	56%	

## Grafit 385

Jedná sa o grafit od spoločnosti Graphit Kropfmühl AG.

Tab 2.26 Výsledky materiálu Grafit 385

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.18	0.20	0.50
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	0.28	0.17
Vybíjanie F/g	0.21	0.025
Samovybíjanie [V]	1.31V	
Účinnosť [%]	15%	

## Grade 2080

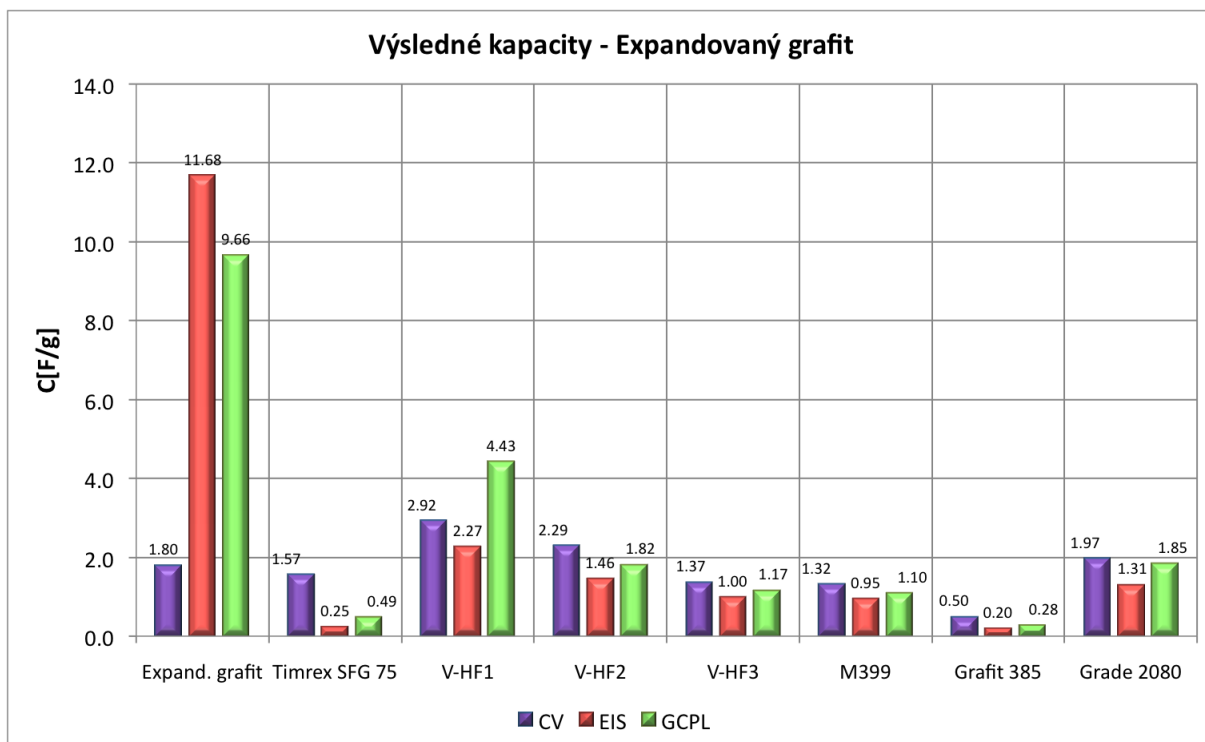
Jedná sa o grafit od spoločnosti Graphit Kropfmühl AG.

Tab 2.27 Výsledky materiálu Grade 2080

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
0.83	1.31	1.97
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	1.85	1.35
Vybíjanie F/g	1.36	0.82
Samovybíjanie [V]	0.76V	
Účinnosť [%]	61%	

### 2.5.4.1. Zhrnutie výsledkov

Expandovaný grafit sa vyznačuje svojou veľkou čistotou, ktorý sa pripravuje interkalačnou reakciou prírodného grafitu. Svojim nízkym merným povrchom a veľkou veľkosťou častíc sa radí k ostatným grafitom. Tomu odpovedajú aj nízke kapacity, ktoré dosahovali okolo 2-5 F/g. Tieto materiály pri cyklickom nabíjaní a vybíjaní nedokázali udržať svoju kapacitu, a pri 15 minútovom samovybíjaní sa vybili niektoré o viac ako o polovicu.



Obr 2.20 Výsledné kapacity expandovaných grafitov

## 2.5.5. Nanoštruktúry

### Nanotrubičky 632B

Nanotrubičky 632B patria do skupiny nanoštruktúr, a sú najmodernejším materiálom. Sú pripravované metódou CVD vo fluidnej reakčnej vrstve. Ich merný povrch je 340 m<sup>2</sup>/g. Rozmer nanotrubičiek je do 15nm. Výrobca materiál chemicky nečistil od zvyškov nečistôt pri procese.[10]

Tab 2.28 Výsledky materiálu Nanotrubičky 632B

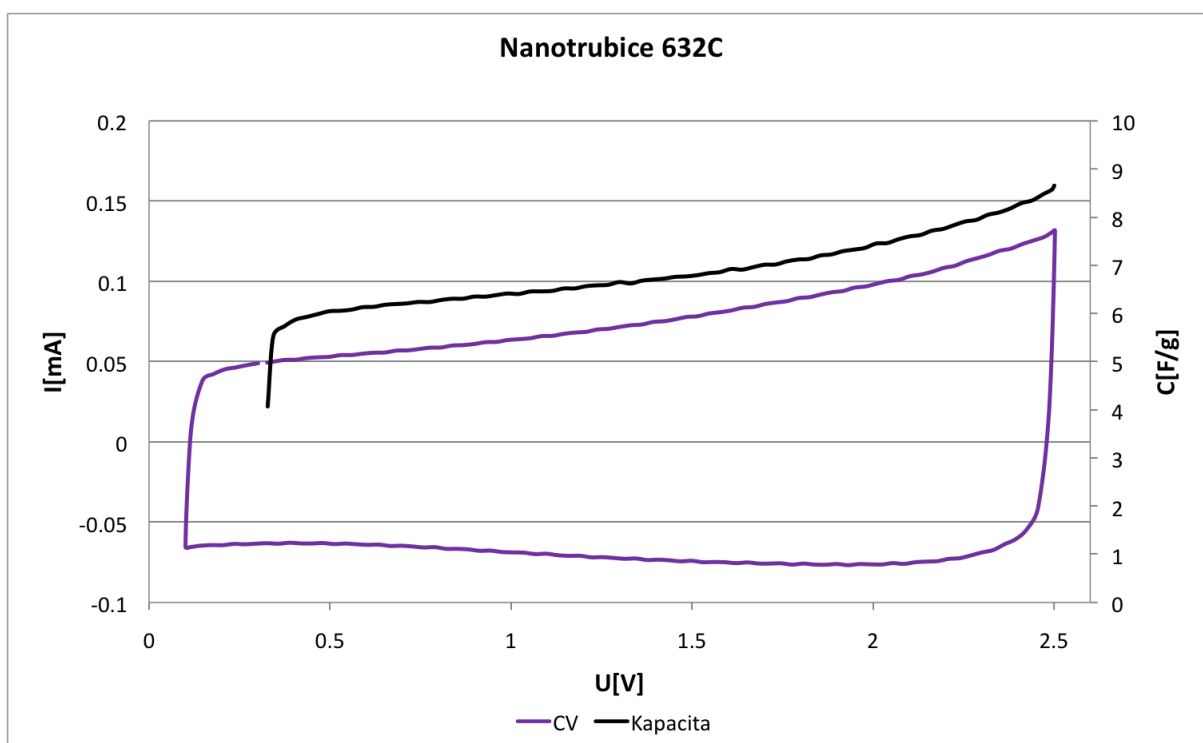
Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
3.81	4.67	7.42
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	6.46	5.39
Vybíjanie F/g	5.70	4.61
Samovybíjanie [V]	0.32V	
Účinnosť [%]	85%	

## Nanotrúbice 632C

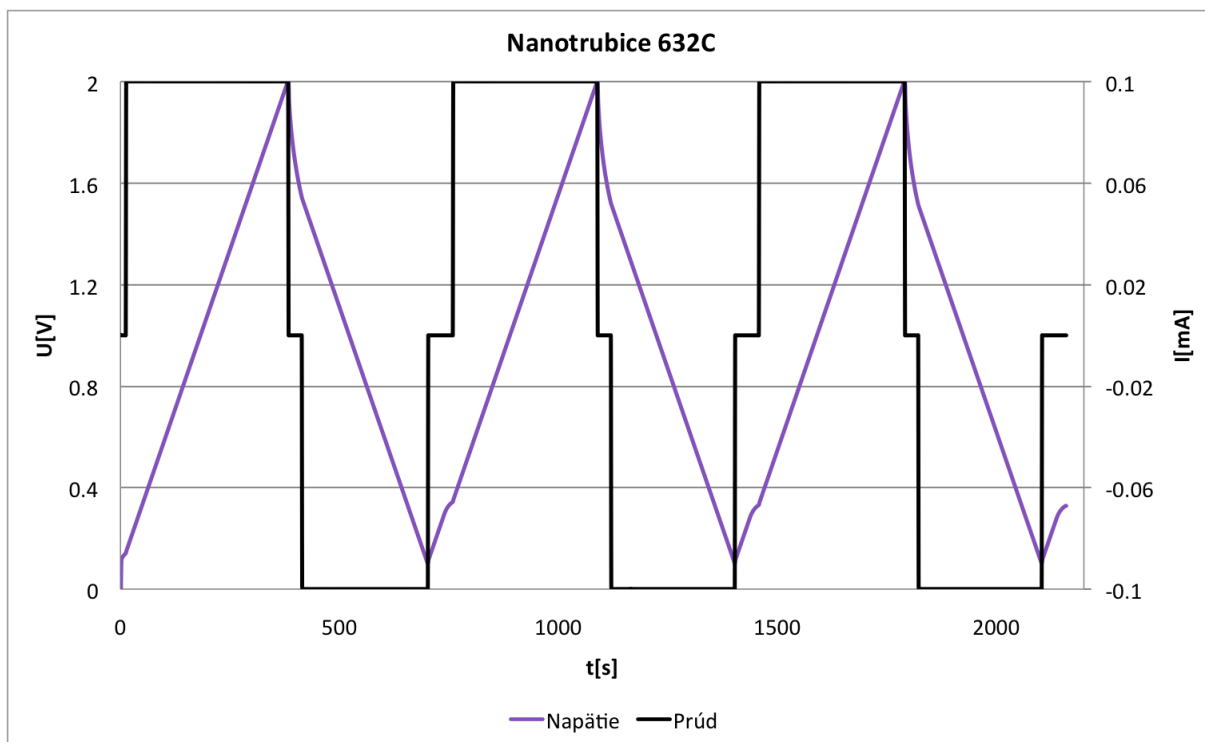
Nanotrúbice 632C patria do skupiny nanoštruktúr, a sú najmodenejším materiálom. Sú pripravované metódou CVD vo fluidnej reakčnej vrstve. Ich merný povrch je 340 m<sup>2</sup>/g. Rozmer nanotrúbíc je do 15nm. Rozdiel od nanotrúbíc 632B je ten, že výrobca materiál chemicky očistil od zostatkov nečistôt pri procese.[10]

Tab 2.29 Výsledky materiálu Nanotrúbice 632C

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
4.50	5.20	8.67
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	7.09	6.01
Vybíjanie F/g	6.28	2.69
Samovybíjanie [V]	0.49V	
Účinnosť [%]	45%	



Obr 2.21 Cyklická voltametria materiálu Nanotrúbice 632C



Obr 2.22 Galvanostatické cyklovanie materiálu Nanotrubičie 632C

## Nanosorb

Jedná sa o nanoštruktúrny materiál. Ďalšie informácie neboli nájdené.

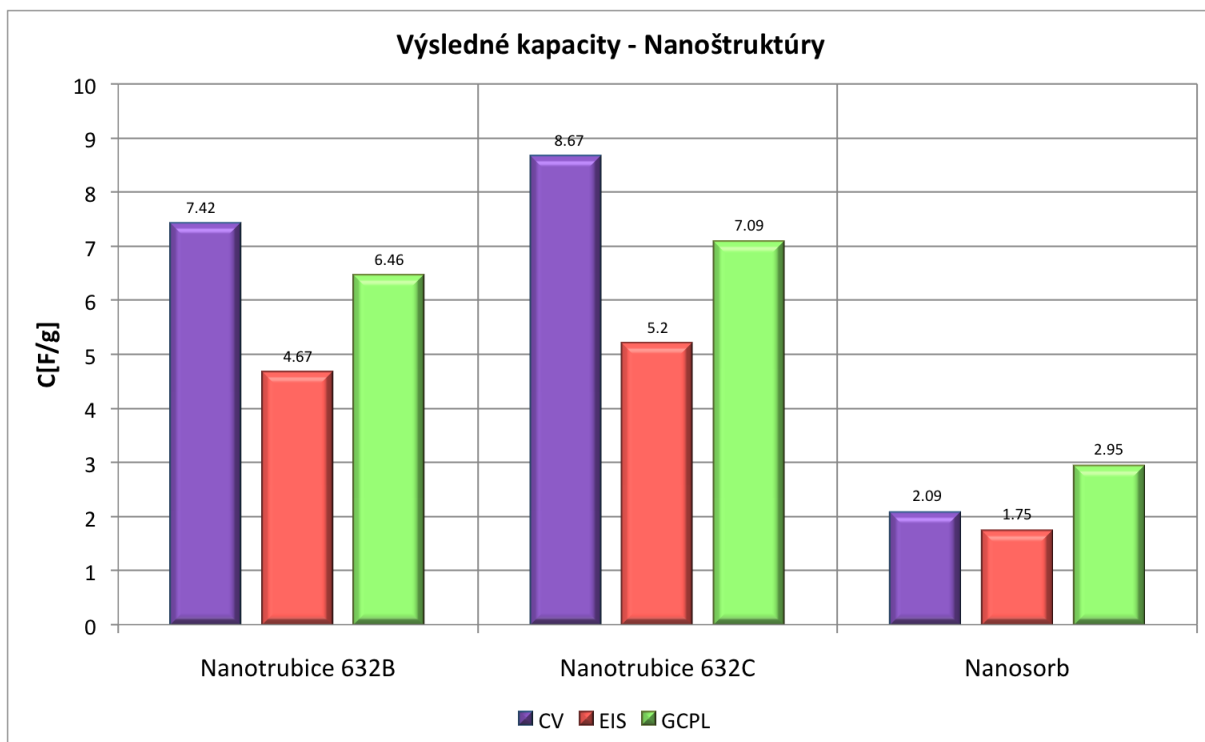
Tab 2.30 Výsledky materiálu Nanosorb

Impedančná spektroskopia		Cyklická voltametria
Kapacita na začiatku merania [F/g]	Kapacita na konci merania [F/g]	Kapacita [F/g]
1.04	1.75	2.09
Galvanostatické cyklovanie		
	GCPL1	GCPL2
Nabíjanie F/g	2.13	2.95
Vybíjanie F/g	1.59	1.33
Samovybíjanie [V]	0.77V	
Účinnosť [%]	45%	

### 2.5.5.1. Zhrnutie výsledkov

Z nanoštruktúrnych materiálov sme mali možnosť merať nanosorb a nanotrubičie. Prvý menovaný nanosorb dosahoval kapacit necelých 3 F/g. Nanotrubičie boli zaujímavejšie a svojimi vlastnosťami ako veľký merný povrch, veľká pórovitosť a čistota ich zaraďuje medzi materiály, ktoré môžu byť použité na elektródy do superkondenzátorov. Zaujímavé je, že materiál 632B, ktorý nebol výrobcom čistený od

zbytkov po procese dosahuje lepšie a stabilnejšie kapacity, než 632C, ktorý bol čistený. Kapacity materiálov dosahovali stálych kapacít v celom rozsahu napätia.



Obr 2.23 Výsledné kapacity nanoštruktúr

## 3. Záver

---

Diplomová práca sa zaoberala superkondenzátormi založenými na princípe elektrickej dvojvrstvy, výrobou uhlíkových elektród za účelom dosiahnutia čo najväčších kapacít.

Pripravených bolo 30 rôznych druhov uhlíkových materiálov a zmeraných pomocou troch elektrochemických metód. A to cyklickou voltametrou, impedančnou spektroskopiou a galvanostatickou metódou cyklovania. Z týchto metód boli následne vyhodnotené kapacity a účinnosti jednotlivých uhlíkových materiálov použitých na elektródach.

Najvyšších kapacít bolo dosiahnuté u uhlíkových sadzí, konkrétne u materiálu Black pearls 2000 od firmy Cabot. Na grafe cyklickej voltametrie (obr 2.8) môžeme vidieť ideálny priebeh kapacity, ktorá vykazuje stálosť po celom rozsahu napätia. Maximálna kapacita bola 34,87 F/g. Z grafu impedančnej spektroskopie (obr 2.9) môžeme povedať, že čím má uhlíkový materiál nižší elektrický odpor, tým môže dosiahnuť vyšších kapacít ako to bolo v prípade Black pearls 2000. Metódou galvanostatického cyklovania sme sledovali ako sa bude materiál správať po niekoľkých nabíjaní a vybíjaníach s čoho sme následne určili aj účinnosť materiálu. Na (obr 2.10) vidíme priebeh nabíjania a vybíjania napätia. Testovali sme ako si uhlíková elektróda udrží napätie po dobu 15 minútového samovybíjania. Čím je hodnota nižšia tým je materiál kvalitnejší a dosahuje lepšej účinnosti. Black pearls dosiahli účinnosť 93%.

Najnižších kapacít bolo dosiahnutých u grafitov, či už prírodných alebo expandovaných. Ich hodnota kapacít sa pohybuje okolo 1 až 5 F/g a v rámci rozsahu napätia sa nepohybovala rovnomerne, ale výraznejších kapacít dosiahla len pri nízkych napätiach. Pri galvanostatickej metóde si grafity neboli schopné udržať svoje napätie a pri samovybíjaní strácali niektoré viac ako polovicu, na čom sa prejavila aj ich účinnosť, ktorá bola veľmi nízka 20-50%.

Z materiálov ešte možno vyzdvihnúť nanoštruktúry, v podobe nanotrubic, ktoré dosahovali pekných kapacít okolo 6 až 9 F/g po celom rozsahu napätia.

Pokračovaním tejto práce by malo byť hľadanie nových uhlíkových materiálov a možných nových postupov pri výrobe uhlíkových elektród v záujme dosiahnutia čo najväčších kapacít.



## 4. Bibliografia

---

- [1] PANDOLFO, A.G.; HOLLENKAMP, A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of power sources, Volume 157* [online]. 2006, 15-27 s. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-4JMVHRP-3/2/d7e0c1c2487616c1a4d5bef6436b9883>> ISSN 0378-7753.
- [2] BARTOVSKÁ, L.; ŠIŠKOVÁ, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5.vydání. VŠCHT Praha, 2005. 244 s. ISBN 80-7080-579-X.
- [3] DATSYUK, V., et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon, Volume 46* [online]. 2008, 833-840 s. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWD-4RWH8C2-1/2/860d05ffbaa60f3442a72abac82889b9>>. ISSN 0008-6223.
- [4] ŠTEPÁNEK, M. *Superkondenzátory na bázi expandovaného grafitu*. Brno, 2005. 57 s. Diplomová práce. VUT, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedúci práce Ing. Martin Kocian.
- [5] BILL, J. *Superkondenzátory s kapalnými aprotickými elektrolyty*. Brno, 2008. 55 s. Diplomová práce. VUT, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [6] GRÉGR, J. *Moderní pohled na formy a modifikace uhlíku*. Technická Univerzita v Liberci, 2004. Dostupné z WWW: <[http://centrum.tul.cz/centrum/centrum/3Aplikace/3.2\\_publicace/\[3.2.51\].pdf](http://centrum.tul.cz/centrum/centrum/3Aplikace/3.2_publicace/[3.2.51].pdf)>
- [7] FRACKOWIAK, E.; BEGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon, Volume 39* [online]. May 2001, 937-950 s. Dostupný z WWW:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWD-42SGG47-M/2/309e0fd5f4506b8d1fe6ba5353c2b26f>>. ISSN 0008-6223.
- [8] BAREK, J.; OPEKAR, F.; ŠTULÍK, K. *Elektroanalytická chemia*. 1.vydání. Univerzita Karlova v Praze, 2005. ISBN 80-246-1146-5.

- [9] VETTERLOVÁ, L. *Interakce biopolymérů na kovových a polovodičových elektrodách*. Brno, 2006. 57 s. Diplomová práce. MU, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Vetterl, DrSc.
- [10] ŠTOREK, O. *Vlastnosti uhlíkových materiálů pro elektrody superkondenzátoru*. Brno, 2009. 62 s. Diplomová práce. VUT, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [11] BARBAR, J. Akle. *Characterization and Modeling of the Ionomer-Conductor Interface in Ionic Polymer Transducers* [online]. Virginia, 2005. 130 s. Dizertační práce. Virginia Polytechnic Institute and State University. Dostupné z WWW: <<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-08162005-140651>>
- [12] CABOT Corporation. *Carbon Black: What Is It and How Is It Made?* [online]. Dostupné z WWW: <<http://www.cabot-corp.com/Specialty-Carbon-Blacks/Batteries-and-Energy-Storage/Application-information/GN200807251238PM7476/>>
- [13] CS CABOT. *Proces výroby sazí* [online]. 2007. Dostupné z WWW: <<http://www.cabot.cz/cs/vyrobky/proces-vyroby-sazi>>
- [14] VOJÁČEK, A. *Automatizace.hw.cz* [online]. 2006. Superkondenzátor - princip, vlastnosti, použití. Dostupné z WWW: <<http://automatizace.hw.cz/el-pohony/ART299-superkondenzator--princip-vlastnosti-pouziti.html>>
- [15] GOODENOUGH, J.B.; ABRUÑA, H.D.; BUCHANAN, M.V. *Basic research needs for electrical energy storage* [online]. 2007. Dostupné z WWW: <[http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/EES\\_rpt.pdf](http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/EES_rpt.pdf)>
- [16] VANĚK, J.; KŘIVÁK, P.; NOVÁK, V. *Alternativní zdroje energie*. Brno, 2006. 158 s
- [17] EPCOS. *Ultracap technology* [online]. 2008. Dostupný z WWW: <<http://www.epcos.com/inf/20/35/ds/technology.pdf>>
- [18] Graphite Týn s.r.o. *Produkty* [online]. 2007. Dostupné z WWW: <<http://www.grafit.cz/index.php?stranka=produkty>>

- [19] Graphit Kropfmühl AG. *List of standard grades*. [online] Dostupné z WWW: <<http://www.graphite.de/englisch/index.php?menueID=89>>
- [20] TIMCAL Graphite & Carbon. *TIMREX® Graphite & Coke* [online]. Dostupné z WWW: <<http://www.timcal.com/Scopi/Group/Timcal/timcal.nsf/pagesref/SCMM-7FGFCT?opendocument=en&parent=SCMM-7FGFCG>>
- [21] Institut de Physique des Nanostructures. The IPE nanotube primer. *Nanotube production* [online]. Dostupné z WWW: <<http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTproduction1.htm#%A0Catalytic%20growth>>
- [22] SHEN, K.; SCHILLING, B. Nyacol Inc. *Recent advances with expandable graphite in intumescent flame retardant technology* [online]. Dostupné z WWW: <<http://www.nyacol.com/exgraphadv.htm>>
- [23] DAENEN, M., et al. *Wondrous World of Carbon Nanotubes* [online]. 2003.93 s. Dostupné z WWW: <<http://students.chem.tue.nl/ifp03/default.htm>>
- [24] EL-CELL.com. *ECC-Std Electrochemical Test Cell* [online] . Dostupné z WWW: <[http://www.el-cell.com/ECC-Std\\_engl.htm](http://www.el-cell.com/ECC-Std_engl.htm)>
- [25] Cabot corporation. *Rubber Carbon Blacks - Product data sheet* [online]. Dostupné z WWW: <<http://www.cabot-corp.com/Rubber-Carbon-Blacks>>