



Diplomová práce

Využití impedanční spektroskopie pro systémy uchovávání energie

Studijní program:

N0719A270001 Nanotechnologie

Autor práce:

Bc. Pavel Šimon

Vedoucí práce:

doc. Ing. Petr Mikeš, Ph.D.

Katedra fyziky

Liberec 2024



Zadání diplomové práce

Využití impedanční spektroskopie pro systémy uchovávání energie

Jméno a příjmení:

Bc. Pavel Šimon

Osobní číslo:

M22000068

Studijní program:

N0719A270001 Nanotechnologie

Zadávající katedra:

Katedra fyziky

Akademický rok:

2023/2024

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na dané téma
2. Navrhněte úpravu stávajícího experimentálního uspořádání pro měření polymerních roztoků
3. Proměřte vybrané roztoky a vrstvy a vyhodnoťte jejich fyzikálně chemické vlastnosti
4. Porovnejte získané výsledky s měřením relaxačních časů při střídavé zvláknování
5. Vyhodnoťte získané výsledky

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy: 50 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: čeština

Seznam odborné literatury:

Xiao-Zi, et. al., Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells, Fundamentals and Applications, Springer London, 2010, ISBN 978-1-84882-845-2
Lasia A., Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Springer New York, 2014, ISBN 978-1-4614-8932-0
Bagotsky, V.S., Fundamentals of Electrochemistry, John Wiley & Sons, Inc. 2006, ISBN 9780471700586
Liu J.L., Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy, Elsevier Science, 2022, ISBN 978-0-323-99877-2

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Mikeš, Ph.D.
Katedra fyziky

Datum zadání práce: 4. října 2023
Předpokládaný termín odevzdání: 14. května 2024

doc. Ing. Josef Černožorský, Ph.D.
děkan

L.S.

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
garant studijního programu

V Liberci dne 4. října 2023

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

Využití impedanční spektroskopie pro systémy uchování energie

Abstrakt

Práce je věnována studiu polymerních roztoků ligninu pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie. Spektra ligninů jsou přepočteny z frekvenční domény na časovou pomocí metody distribuce relaxačních časů. Časová spektra jsou dále analyzována pro různé frakce ligninů ze dvou odlišných zdrojů. Vyselektovaný roztok ligninu je zvlákněn a karbonizován. Je z něho zhotovena uhlíková elektroda. Z výsledných elektrod je sestaven superkapacitor a jeho vlastnosti jsou změřeny pomocí cyklické voltametrie. V dalším experimentu jsou tytéž uhlíkové elektrody dále modifikovány titaniem oxynitridem s platinovými nanočásticemi a jsou vyhodnoceny jejich katalytické vlastnosti pomocí cyklické voltametrie.

Klíčová slova: Uhlíkové elektrody, superkapacitory, Impedanční spektroskopie, Lignin, Voltametrie

Application of impedance spectroscopy for energy storage systems

Abstract

This work is devoted to the study of polymer solutions of lignin by electrochemical impedance spectroscopy. The spectra of lignins are converted from the frequency domain to the time domain using the relaxation time distribution method. The time spectra are further analyzed for different fractions of lignins from two different sources. The selected lignin solution is electrospun and carbonized. A carbon electrode is fabricated from it. A supercapacitor is assembled from the resulting electrodes and its properties are measured by cyclic voltammetry. In a further experiment, the same carbon electrodes are further modified with titanium oxynitride with platinum nanoparticles and their catalytic properties are evaluated by cyclic voltammetry.

Keywords: Carbon electrodes, Supercapacitors, Impedance spectroscopy, Lignin, Voltammetry

Poděkování

Tato práce vznikla za pomoci mnoha lidí, kterým bych tímto chtěl vzdát dík. Rád bych poděkoval svému vedoucímu práce Doc. Ing. Petru Mikešovi, Ph.D. za užitečné rady a připomínky při navrhování experimentů, také za pomoc s ilustracemi a vstřícným konzultováním průběžných výsledků. Dále děkuji Ing. Nikoforu Asatianimu za rady v oblasti zpracování dat. Také děkuji všem kdo se podíleli na analýze výsledných produktů a to konkrétně lidem ze společnosti Wood K plus Linz, jenž mi pomohli s aktivací ligninových vrstev a také mi poskytli data z cyklické voltametrie. Děkuji též týmu ElectroCat z checmikého institutu v Lublani, kteří poskytli cenné rady v elektrochemické analýze a pomohli mi s přípravou titanium oxynitridové povrchové úpravy vrstev. Děkuji svým rodičům za vytvoření klidného prostředí a morální oporu během mého studia a celého života.

Obsah

Seznam zkratek	11
1 Úvod	12
1.1 Lignin jako materiál pro elektrody superkapacitorů	13
1.2 Frakcionace	14
1.3 Zpracování ligninu	15
2 Systémy uchovávání energie	17
2.1 Superkapacity	18
2.1.1 Elektrody	20
2.1.2 Elektrolyty	21
2.1.3 Separátory	22
3 Impedanční spektroskopie	23
3.1 Matematický popis	23
3.2 Interpretace dat	24
3.3 Elektrochemické děje ovlivňující EIS	27
3.4 Ekvivalentní okruh	28
3.5 Distribuce relaxačních časů	29
3.6 Kramers-Kronigův test	30
4 Voltametrie	32
4.1 Instrumentace metody	32
4.2 Výstupy měření cyklické voltametrie	33
5 Praktická část	35
5.1 Testování metody	36
5.2 Měření roztoků ligninu	37
5.3 Rozpouštědlový systém DMAc:MeOH	39
5.4 Roztoky ligninu Biopiva	40
5.5 Roztoky ligninu Bäckhammer	44
5.6 Superkapacitor s uhlíkovými elektrodami z ligninu	47
5.7 TiON Pt povrchová úprava elektrod	51
5.8 Výhledy do budoucna	55
6 Závěr	56

Seznam obrázků

1.1	Struktura molekuly ligninu, opakující se monolignoly jsou barevně odlišeny, převzato a upraveno z [2]	13
1.2	Rozdělení molekulových hmotností podle frakcí v Kraft ligninu, převzato a upraveno z [9]	15
1.3	Chemické schéma karbonizace polyakrylonitrilových vláken, převzato z [12]	16
2.1	Ragoneho graf závislosti specifického výkonu na specifické energii	17
2.2	Schéma superkapacitoru a jeho základních součástí, převzato a upraveno z [16]	18
2.3	Schéma elektrické dvouvrstvy, převzato a upraveno z [18]	19
2.4	Různé typy pseudokapacitance, upraveno z [19]	20
3.1	Bodeho graf, převzato a upraveno z [31]	24
3.2	Nyquistův graf, převzato a upraveno z [31]	25
3.3	Nyquistovy grafy napříč systémy, převzato a upraveno z [32]	26
3.4	Ekvivalentní okruh lithium iontové baterie, převzato z [36]	29
3.5	KK-test 45% roztoku biopiva HMW v 8DMAc:2EtOH	31
4.1	Experimentální setup tříelektrodevé zapojení pro měření CV, kde WE= pracovní elektroda, CE= pomocná elektroda, RE= referenční elektroda, převzato a upraveno z [39]	33
4.2	Katalýza pomocí platiny v elektrolytu 0,5 M H ₂ SO ₄ , převzato a upraveno z [40]	33
4.3	Voltamogram elektrochemického systému pro uchování energie, převzato z [41]	34
5.1	Experimentální setup, 1) Lock in amplifier, 2) Dvou vodičové kabely, 3) Tištěný jednorázový držák, 4) Elektrody měděné, 5) Měřený roztok	35
5.2	Teplotní měření 5% roztoku kolagenu, Bodeho graf	36
5.3	Teplotní měření 5% roztoku kolagenu, Nyquistův graf	37
5.4	45% roztok SKL ligninu v kombinaci s PA66	38
5.5	DMAc:MeOH Bodeho graf	39
5.6	DMAc:MeOH Nyquistův graf	39
5.7	DRT rozpouštědlového systému DMAc:MeOH 8:2	40
5.8	Biopiva Bodeho graf fázového posunu	41

5.9	Biopiva Bodeho graf absolutní impedance	41
5.10	Biopiva Nyquistův graf	42
5.11	Biopiva DRT	43
5.12	Bäckhammer Bodeho graf fázového posunu	44
5.13	Bäckhammer Bodeho graf absolutní impedance	45
5.14	Bäckhammer Nyquistův graf	45
5.15	Bäckhammer DRT	46
5.16	Experimentální setup pro měření CV	47
5.17	EDX analýza aktivované vrstvy	48
5.18	Aktivovaná vrstva ligninu	48
5.19	Závislost proudu na napětí	49
5.20	Specifická kapacitance vztažená na hmotnost	49
5.21	Specifický výkon vztažený na hmotnost	50
5.22	Snímek SEM TiON vlákenné karbonizované vrstvy s Pt nanočásticemi	51
5.23	Spektrum EDX TiON vlákenné karbonizované vrstvy s Pt nanočásticemi	52
5.24	CV vlákenné karbonizované vrstvy TiON s Pt nanočásticemi	52
5.25	Snímek SEM TiON vlákenné stabilizované vrstvy s Pt nanočásticemi	53
5.26	Spektrum vlákna ze stabilizované vrstvy	53
5.27	Spektrum TiON klastru na vlákenné vrstvě	54
5.28	CV vlákenné stabilizované vrstvy TiON s Pt nanočásticemi	54
5.29	Držák pro dvouelektrokové měření kapacitorů	55

Seznam zkratek

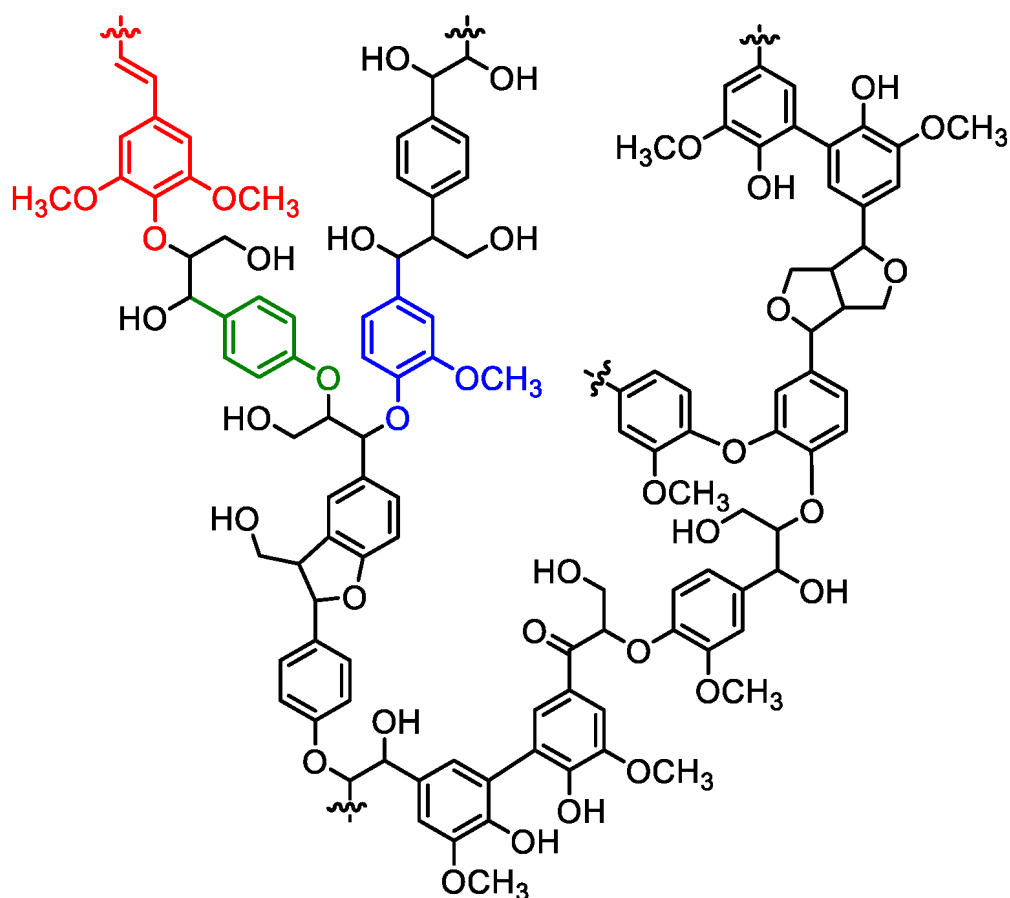
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
DUT	Device under test
DRT	Distribuce relaxačních časů
CPE	konstantní fázový prvek
C_{dl}	Kapacitance elektrické dvou vrstvy
R_{ct}	Odpor přenášeného náboje (charge transfer)
f	frekvence
ω	úhlová frekvence
φ	fázový posun
Z^*	komplexní impedance
Z'	reálná složka impedance
Z''	imaginární složka impedance
TR	Tikhonova regularizace
SKL	softwood kraft lignin
PVA	Polyvinyl alkohol
PVB	Polyvinyl butyral
DMAc	Dimethylacetamid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVDF-HFP	Polyvinylidenfluorid-co-hexafluoropropen
MeOH	Methanol
PEO	polyethylen oxid
ACN	Acetonitril
PC	propylenkarbonát
TEA BF₄	tetraethylamonium tetrafluoroboritan
TEMABF₄	triethylmethylamonium tetrafluoroboritan
TiON	Titanium oxynitrid

1 Úvod

V poslední době je otázka uchování energie stále relevantnější neboť téměř vše co dnes známe a používáme je napájeno elektrickou energií bez níž si novodobý životní styl nelze představit. Nevýhoda elektrické energie je její špatná skladovatelnost. V současné době se k uchovávání energie používají nejrůznější technologie od mechanických jako přečerpávání vody, přes tepelné jako například nafta až po elektrochemické systémy jimiž jsou baterie a superkapacitory. Právě superkapacitory jsou předmětem této práce. V současné době je vývoj superkapacitorů na vzestupu. Superkapacitor tvoří přechod mezi běžným kapacitorem a nabíjecí baterií. Disponují násobně větší hustotou energie než baterie nebo konvenční kapacitory. Elektrody do superkapacitorů mohou mít nejrůznější podobu, jejich společným rysem však bývá vysoká poréznost. Snaha minimalizovat dopad na životní prostředí tkví v použití přírodních zdrojů jako je například uhlík. Uhlíkové elektrody jsou častou volbou pro elektrody do superkapacitorů. Existuje několik forem uhlíku z nichž nejslibnější je grafén. Grafén díky své 2D struktuře zajišťuje velké množství místa pro ukládání iontů mezi vrstvami. Avšak výroba grafénu není snadná a v průmyslovém měřítku téměř nemožná. Proto je nutné přistoupit ke kompromisu a využít jiné formy uhlíku jako je například aktivní uhlí. Aktivní uhlí má vysoký měrný povrch a používá se jako materiál pro výrobu elektrod do superkapacitorů. Předmětem této práce fokus na aktivní uhlí ve formě vláknenné vrstvy, což by mělo zajistit zlepšení poréznosti a hustoty energie oproti konvenčnímu prášku z aktivního uhlí napresovaného do podoby elektrody.

1.1 Lignin jako materiál pro elektrody superkapacitorů

Volba ligninu coby materiálu pro výrobu vysoce porézních elektrod spočívá v jeho chemické struktuře a modifikovatelnosti. Lignin je přírodní polymer získávaný ze dřevin jako součást lignocelulózy. Z lignocelulózy je v papírenském průmyslu odseparován a vyloučen coby odpadní produkt. Nové výzkumy [1] ale ukazují, že lignin je velmi slibný kandidát na výrobu širokého okruhu uhlíkových struktur. Je tomu tak díky jeho organické struktuře, která je z velké části tvořena uhlíkem. Při správném procesu zpracování je možno z ligninu vyrobit téměř čistou uhlíkovou strukturu, jak lze vidět v později experimentální části (čistota okolo 97%).



Obrázek 1.1: Struktura molekuly ligninu, opakující se monolignoly jsou barevně odlišeny, převzato a upraveno z[2]

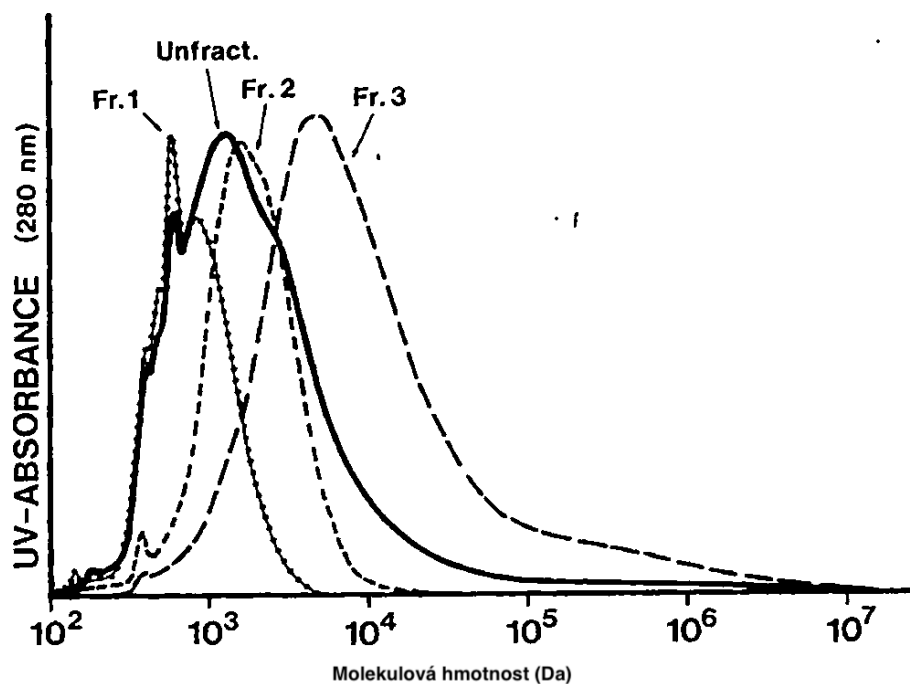
Lignin lze izolovat z různých dřevin od bylin, trav přes keře až po stromy. Všechny tyto ligniny jsou si podobné, jejich hlavní odlišností je zastoupení jednotlivých monolignolů zvýrazněných barevně na obrázku 1.1. Lignin nelze z lignocelulózy odseparovat aniž by se porušila jeho nativní podoba. Tím se lignin dále dělí podle způsobu izolace na Kraft lignin, organosolv lignin, soda lignin, parně výbušný lignin

a lignosulfonát.[3] **Kraft lignin** se izoluje pomocí vodného roztoku Na_2S a NaOH . Kraft lignin proto obsahuje velké množství OH skupin a také malé množství síry.[4] **Organosolv lignin** je izolován pomocí organických rozpouštědel například ethanolu nebo vodou ředěného ethanolu. Organosolv lignin je nejčistší forma ligninu bez stop síry, takto izolovaný lignin je také hydrofobní a nízkomolekulární.[5] **Soda lignin** využívá k izolaci roztok Anthrachinonu a NaOH . Tento proces je relativně čistý a neobsahuje síru. Výsledný lignin obsahuje mnoho fenolických a epoxidových skupin, což mu dává výhodu pro nukleofilně aktivované reakce. **Parně výbušný lignin** je izolován z biomasy za velkých tlaků v páře. Poté je biomasa dekomprimována, což vede k roztržení vláken uvnitř na jednotlivé segmenty.[6] **Lignosulfonát** nebo také sulfát lignin je izolován za pomoci kyseliny siřičité a jejích solí. Síra je přítomná ve velké míře. Tento lignin je jak hydrofilní tak i hydrofobní díky sulfonovým skupinám navázaných na benzylickém uhlíku.[7]

1.2 Frakcionace

Nehledě na způsob izolace, lignin zůstává polydisperzním shlukem molekul s různou molekulovou hmotností. Abychom mohli izolovat jen tu molekulární frakci vhodnou ke specifické aplikaci, je nutno lignin frakcionovat. Frakcionace je založena na principu odlišné rozpustnosti jednotlivých hmotnostních frakcí. V případě Bäckhammer kraft ligninu použitého v této práci je postup izolace následovný. První je lignin rozpuštěn v metanolu, což rozpouští především nízkomolekulární frakci, po odpaření rozpouštědla zůstává v baňce asfaltovitá hmota, který je následně vakuově sušena, a poté přeměněna na prášek, který lze následně použít k přípravě roztoku nízkomolekulárního kraft ligninu. Postup je poté opakován i pro vysokomolekulární frakci jen s rozdílem rozpouštědlového systému, v našem případě kombinace dichlormethanu a acetonu v poměru 7 ku 3.[8]

Izolovaný lignin lze dále rozdělit na několik složek podle různých molekulových hmotností pomocí frakcionace. Způsob frakcionace vychází z rozdílné rozpustnosti jednotlivých funkčních skupin a molekul uvnitř celistvé makromolekuly ligninu. Způsob frakcionace ligninu použitého v této práci je podrobněji popsán v praktické části.



Obrázek 1.2: Rozdělení molekulových hmotností podle frakcí v Kraft ligninu, převzato a upraveno z [9]

Na obrázku 1.2 lze vidět porovnání různých frakcí ligninu s původním nefrakciovaným ligninem. Nefrakciovaný lignin by měl obsahovat celou škálu molekulových hmotností. Zajímavý úkaz nastává u vysokomolekulární frakce, která hmotnostně převyšuje samotný nefrakciovaný lignin. To může být způsobeno chemickým síťováním při frakcionaci. Může tak nastat chemickým síťováním vzniklém během procesu frakcionace.

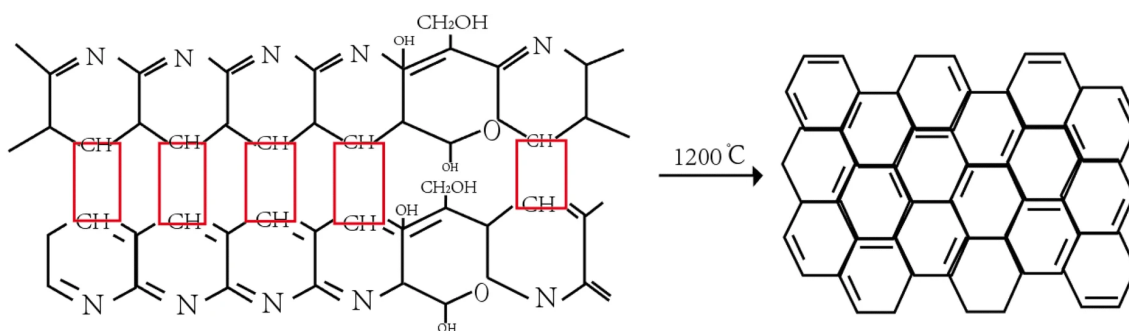
1.3 Zpracování ligninu

Frakcionovaný lignin lze použít na přípravu uhlíkových elektrod různými způsoby. Nejběžněji se jedná o melt spinning, který funguje dobře pro nízkomolekulární ligniny. Ve své práci se zaměřuji především na vysokomolekulární lignin a z něj připravené elektrody pomocí střídavého zvlákňování.

Ligninové struktury připravené elektrickým zvlákňováním jsou nestabilní a rychle denaturují. Proto je nutné vrstvu po zvlákňování co nejdříve stabilizovat. Proces stabilizace je důležitý mezikrok předcházející karbonizaci. Vlákná ligninu nelze karbonizovat v jednom kroku, neboť karbonizace vyžaduje, aby teplota skelného přechodu T_g byla vyšší než karbonizační teplota. T_g ligninu je hluboko pod teplotou karbonizace. Při stabilizaci dochází k pomalému zahřívání vláken, vlákna se tím udržují ve skelném stavu a jejich T_g se tak postupně zvyšuje. Pro termosety existují určité zahřívací protokoly umožňující vitrifikaci materiálů, čímž se T_g dostane nad teplotu zahřívání [10]. Stabilizace může probíhat za přítomnosti kyslíku nebo v některých případech i inertní atmosféry či vakua. V našem případě používáme stabilizaci do 250 °C

s přístupem kyslíku.

Finální krok přeměny ligninu na téměř čistý uhlík je karbonizace. Karbonizace probíhá za vysokých teplot okolo 900 °C v inertní atmosféře, aby nedocházelo k oxidaci a následnému vznícení vzorku. Při karbonizaci dochází k poklesu hmotnosti okolo 50% a zároveň se snižuje průměr vláken, neboť jsou procesem karbonizace odstraněny všechny funkční skupiny, dokud nezůstane téměř čistý uhlík.[11] Na obrázku 1.3 lze vidět tepelné odstranění funkčních skupin a propojení uhlíků do podoby amorfního uhlíku. Pro různé ligniny se proces karbonizace může lišit v rychlosti zahřívání. Pro vysokomolekulární Bäckhammer lignin jsme schopni karbonizovat na teplotu 850 °C během 4 hodin, což je relativně rychle oproti jiným druhům ligninu či celulózy, kde karbonizace může trvat i 14 hodin, vzhledem ke křehkosti materiálu.



Obrázek 1.3: Chemické schéma karbonizace polyakrylonitrilových vláken, převzato z [12]

Uhlíkovou vrstvu získanou z ligninu (i jiných organických hmot bohatých na uhlík) lze dále ještě aktivovat, čímž se z ní stává porézní struktura a zvýší se tak její měrný specifický povrch. Aktivace probíhá v teplotním rozmezí okolo 800 až 1200 °C a opět se liší podle druhu použitého materiálu. Existují dva způsoby aktivace a to fyzikální a chemická.

Fyzikální aktivace využívá pouze teploty a oxidačního plynu a to buď vodní páru, CO₂ nebo jejich kombinaci. Princip aktivace spočívá v navázání uhlíku na oxidační plyn podle rovnic 1.1, čímž vznikne mezera ve struktuře.

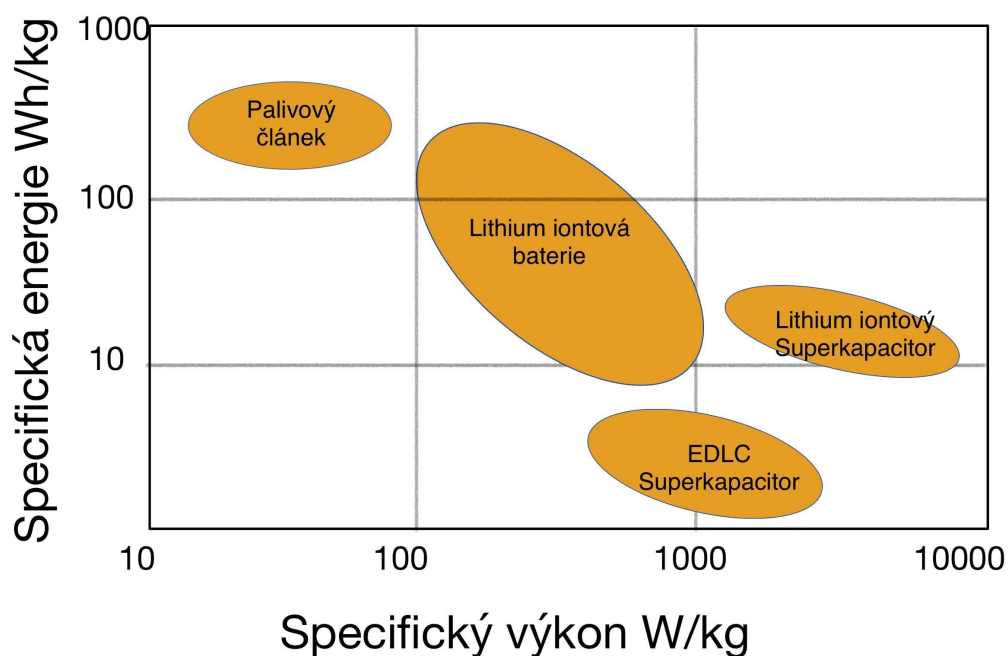


Rodríguez-Mirasol a kolektiv [13] aktivovali kraft lignin izolovaný z eukalyptu za přítomnosti CO₂ a teplotě 850 °C. Docílená hodnota měrného povrchu činila 1853 m²/g s objemem mikropórů 0,57 cm³/g.

Chemická aktivace probíhá často v jednom kroku s karbonizací. Aktivující látky jsou zde hydroxidy (NaOH a KOH) nebo kyseliny (dusičná, fosforečná, sírová). Materiál je nejprve impregnován aktivační látkou a poté karbonizován/aktivován.[14]

2 Systémy uchování energie

Hlavní tři systémy pro uchování energie jsou superkapacitory, baterie a palivové články. Jejich rozdílné fyzikální parametry lze vidět v grafu na obrázku 2.1. V této práci se budu hlavně zabývat výrobou komponent pro superkapacitory a měřením jejich vlastností pomocí impedanční spektroskopie a dalších elektrochemických metod.

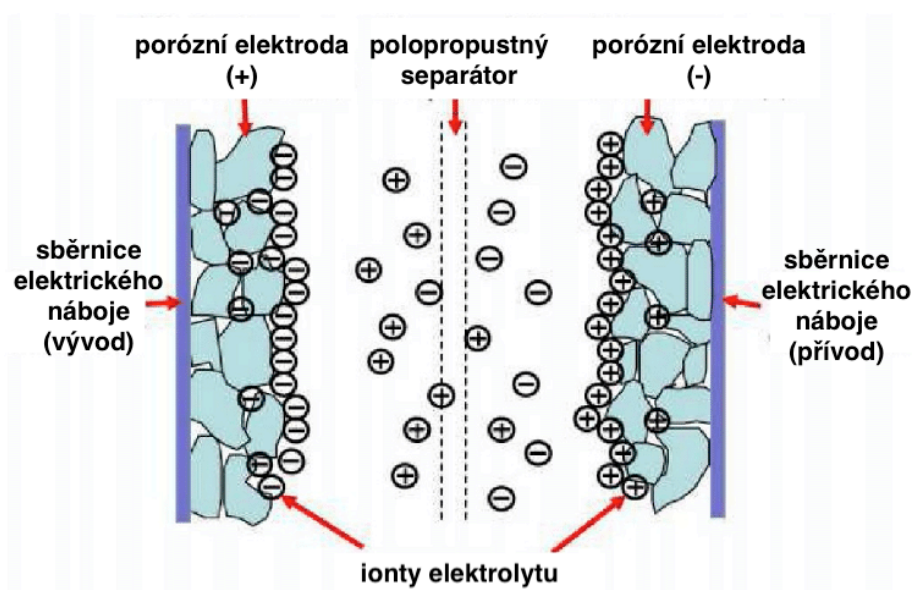


Obrázek 2.1: Ragoneho graf závislosti specifického výkonu na specifické energii

Na obrázku 2.1 lze vidět závislost specifické energie na specifickém výkonu pro různé druhy systémů uchování energie. Superkapacitory umožňují rychlejší vybíjení a nabíjení oproti bateriím, ale z dlouhodobého hlediska uchování energie jsou baterie mnohem efektivnější.

2.1 Superkapacity

Superkapacity se odlišují od běžných kondenzátorů mnohonásobně vyšší kapacitou. Hlavní rozdíl tkví ve vyšším specifickém povrchu elektrod a také nižší vzdálenosti elektrod díky tenkému separátoru namísto běžného dielektrického kondenzátoru. Množství uchované energie v superkapacitorech není tak vysoké jako je tomu u baterií, ale jeho přední výhodou je možnost rychlého vybíjení/nabíjení a dlouhá životnost (deseti-tisíce cyklů, bez značné ztráty kapacity).[15] Superkapacity jsou také obecně tepelně odolnější než baterie, záleží však na jejich konstrukci (iontové kapaliny jsou například velmi tepelně odolné). Princip superkapacitoru využívá kapacitu elektrické dvouvrstvy a pseudokapacitanci. Superkapacity jsou dnes využívány v elektromobilech, tramvajích, autobusech a dalších dopravních prostředcích, kde se využívají pro uchování a znovuvyužití brzděné energie. Obecně platí, že lze superkapacitor použít pro zachytávání a skladování energie, nejběžněji v solárních panelech, větrných turbínách i vodních elektrárnách. Superkapacity se dělí na tři druhy podle principu jejich fungování. První typ se nazývá kondenzátor na bázi elektrické dvouvrstvy, anglicky: electric double layer capacitor (EDLC). Druhým typem je pseudokapacitor a poslední typ kombinuje vlastnosti předchozích dvou a nazývá se hybridní superkapacitor.

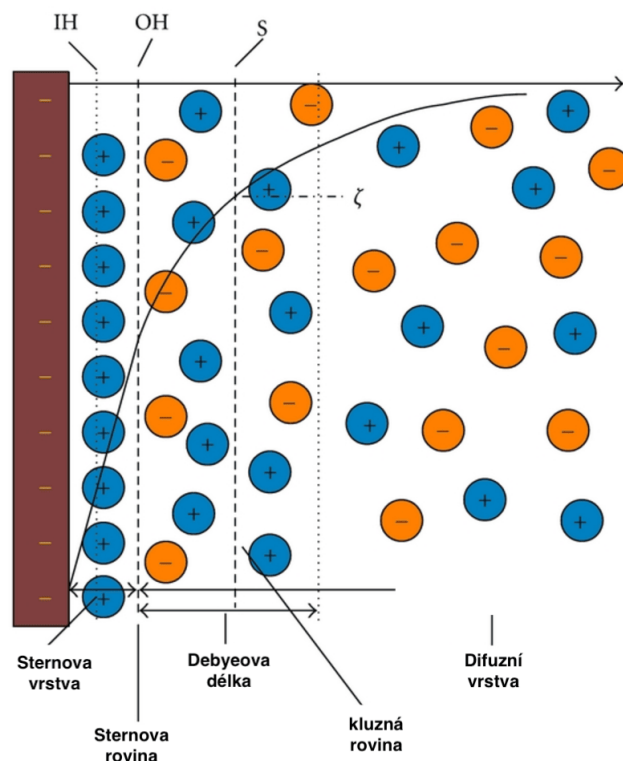


Obrázek 2.2: Schéma superkapacitoru a jeho základních součástí, převzato a upraveno z [16]

EDLC superkapacitor funguje na bázi vytvoření elektrické dvouvrstvy na elektrodě. Tím vznikne potenciálový rozdíl mezi elektrodami. Elektrody EDLC jsou tvořeny především z alotropů uhlíku nebo vodivých polymerů. Výkony EDLC dosahují hodnot až 10 kW/kg, na protě tomu zaostávají ve dlouhodobém skladování energie, okolo 10 Wh/kg.[17]. Ukládání energie v EDLC je reversibilní reakce. Při-

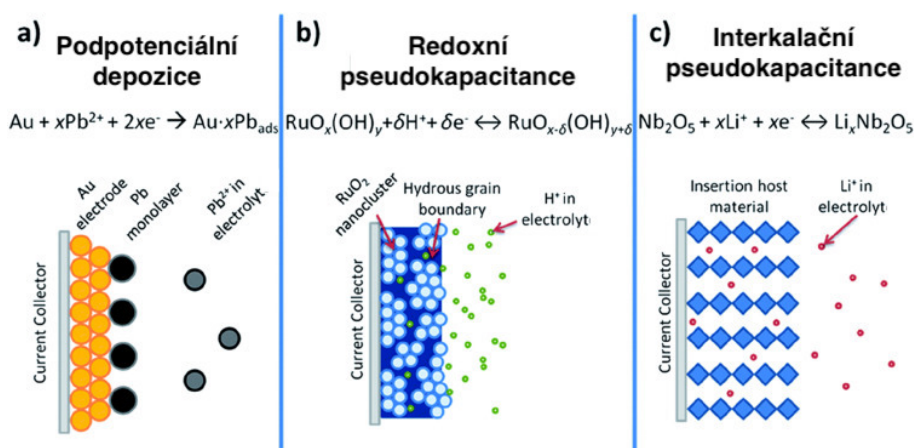
vedením napětí na kondenzátor dojde k polarizaci iontů a vytvoření takzvané elektrické dvouvrstvy, kde se na polarizované elektrodě vytvoří vrstva iontů s opačným nábojem. První s principem elektrické dvouvrstvy přišel Helmholtz, proto se také v literatuře používá název Helmholtzova dvouvrstva. Kapacita Helmholtzovy dvouvrstvy lze vypočítat z plochy elektrod S , vzdálenosti elektrod d , relativní permitivity ϵ_r a permitivity vakua ϵ_0 podle vztahu $C_H = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{S}{d}$. Později byl Helmholtzův model rozšířen Gouyem a Chapmanem. Jejich model bere v potaz difuzi iontů v roztoku a interakci mezi dipóly rozpouštědla a rozpouštěné látky v závislosti na aplikovaném napětí a teplotě roztoku. Velikost potenciálu na elektrodě má exponenciálně klesající závislost čím dál se od elektrody pohybujeme. Stern spojil obě teorie dohromady. Celková kapacita EDLC se skládá z Helmholtzovy a kapacity difuze C_d , neboli celkově platí pro sčítání kapacit: $\frac{1}{C_{DL}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d}$. S současným modelem přišel Graham, který ionty v roztoku dále oddělil na ty obklopené molekulami rozpouštědla spadající do vnější Helmholtzovy vrstvy a volné ionty oproštěné od molekul rozpouštědla spadající do vnitřní Helmholtzovy vrstvy. Vnitřní a vnější Helmholtzova vrstva je rozdělena tzv. Sternovou vrstvou. Poslední vrstvou nejdále od elektrody je vrstva difuzní. Množství energie skladované v kondenzátoru nezávisí pouze na kapacitě elektrod C ale také rozdílů potenciálů ΔU jak ukazuje z rovnice:

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot (\Delta U)^2 \quad (2.1)$$



Obrázek 2.3: Schéma elektrické dvouvrstvy, převzato a upraveno z [18]

Pseudosuperkapacitor prvně objasněn Grahamem, má jiný model skladování energie než EDLC. Pseudokapacitance na rozdíl od EDLC zahrnuje faradaické procesy. Nejvýrazněji se z faradaických procesů projevují oxidačně redukční děje na povrchu elektrod. Elektrody pro pseudokapacitní kondenzátory jsou tvořeny z materiálů jako RuO_2 , IrO_2 a různých vodivých polymerů. Systém uchování energie v pseudokapacitoru připomíná chování baterie, ale vzhledem k akumulaci náboje na elektrodě se jedná o kapacitní chování (někdy je pseudokapacitor přirovnáván k hybridu mezi baterií a kondenzátorem). Nevýhody pseudokapacitorů oproti EDLC jsou nižší rychlost nabíjení a vybíjení. Vzhledem k oxidačně redukčním dějům je životnost a cyklovatelnost pseudokapacitorů výrazně nižší než u EDLC. Jedinou výhodou oproti EDLC je mírně vyšší hustota energie.



Obrázek 2.4: Různé typy pseudokapacitance, upraveno z [19]

Hybridní superkapacitory spojující silné stránky EDLC a pseudokapacitorů. Mají dobrou stabilitu, cyklovatelnost a vysokou hustotu energie. Hybridní superkapacitor kombinuje polarizovatelné elektrody EDLC typu (většinou uhlíkové) s nepolarizovatelnými oxidačně redukčně aktivními elektrodami z pseudokapacitoru. Uhlíkové elektrody zajišťují vysoký měrný povrch, vodivost a stabilitu. Redoxně aktivní elektrody (typicky oxidy kovů, vodivé polymery) přispívají k přebytku volných nosičů náboje a tím vyšší kapacitanci kondenzátoru.

2.1.1 Elektrody

Elektrody pro superkapacitory jsou v současné době ve velké míře vyráběny na základě uhlíkových materiálů. Hlavní požadavky na elektrody jsou vysoký měrný povrch (preferenčně $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, dobrá elektrická vodivost a také vhodná velikost pórů vzhledem k použitému elektrolytu, pro efektivní ukládání/vázání iontů. Velikosti pórů jsou děleny do tří skupin: mikropóry ($d < 2 \text{ nm}$), mezopóry ($d = 2$ až 50 nm) a makropóry (nad 50 nm). Elektrody s ionty menšími než je velikost molekul elektrolytu, nemohou onen elektrolyt navázat, z toho plyne nulový příspěvek do póru do celkové kapacity elektrody. Z toho také plyne, že samotný měrný specifický po-

vrch není proporcionální celkové kapacitě elektrody. Specifická kapacita uhlíkových elektrod se pohybuje okolo 100 Fg^{-1} u organických elektrolytů a 200 Fg^{-1} u vodných elektrolytů. Optimalizace velikosti pórů uhlíkových elektrod je proto velkou výzvou pro posun současných superkapacitorů.

Ve své práci se zaměřuji především na elektrody z uhlíku, přesněji z ligninu. Výhodou uhlíku je především jeho snadná dostupnost a cena. První skupina uhlíkových materiálů pro elektrody jsou aktivované uhlíkové struktury. Prekurzorem pro výrobu těchto elektrod může být jakákoliv organická hmota s vysokým obsahem uhlíku. Aby byla organická hmota co nejvíce očištěna od ostatních prvků kromě uhlíku, je nutné provést sérii kroků. V případě vlákněných vrstev je roztok nejprve elektrostaticky zvlákněn. Poté je vrstvu nutné stabilizovat na nižší teplotu (okolo $300 \text{ }^\circ\text{C}$). Po stabilizaci přichází karbonizace, která dosahuje teplot okolo $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Konkrétní teplotní profil karbonizace závisí na prekurzoru. V některých případech je pro nízkomolekulární prekurzory nutné volit pomalý teplotní profil, což vede k časově a energeticky náročné karbonizaci. Je proto nutné optimalizovat odolnost vlákněných vrstev vůči rychlé karbonizaci, aby mohl být celkový proces úspornější, ekologičtější a škálovatelnější.

2.1.2 Elektrolyty

Rovnice 2.1 poukazuje na důležitost velikosti rozdílu potenciálu ΔU . Aby byl rozdíl ΔU co možná nejvyšší, je důležité pracovat s elektrolyty, který požadovaný rozdíl umožní. Proto je v současném vývoji elektrolytů kladen důraz na stabilitu elektrolytu při maximálním možném ΔU .

Současný stav elektrolytů pro superkapacitory má široký záběr inovativních zlepšení zaměřujících se přednostně na zvýšený výkon superkapacitoru a jeho lepší cyklovatelnost a s tím související životnost. Velký pokrok nastal i ve zlepšení v oblasti bezpečnosti elektrolytů. Nově vyvíjené iontové kapaliny disponují skvělými vlastnostmi. Jsou stabilní ve větším rozpětí napětí, jsou odolné vůči vyšším teplotám.[20] Další velkou skupinou jsou pevnolátkové elektrolyty na bázi PVA: Gely tvořené z PVA mají lepší vlastnosti, co se bezpečnosti týče, neboť jsou obecně nehořlavé. Na konkrétním gelu ve složení PVA/ H_2SO_4 /Glutaraldehydu/ H_2O byla naměřena iontová vodivost 82 mS.cm^{-1} [21], což je velmi vysoká hodnota v porovnání s některými iontovými kapalinami až desetinásobná[22][23]. Zwitterionové gelové elektrolyty jsou dalším odvětvím ve vývoji bezpečných superkapacitorů s vysokou hustotou energie, obecně mají lepší vlastnosti než konvenční gelové elektrolyty, v nedávné studii $66,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ [24]. Další početnou skupinou jsou **organické elektrolyty**. Jsou schopné pracovat za zvýšeného potenciálu okolo $3,5 \text{ V}$. Běžně jsou využívány v průmyslovém odvětví pro zamezení opotřebení a maximalizaci potenciální kapacity. Nejběžněji používané látky pro výrobu organických elektrolytů jsou acetonitril (ACN), propylenkarbonát (PC), tetraethylammonium tetrafluoroboritan (TEA BF_4) a triethylmethylamonium tetrafluoroboritan (TEMA BF_4).[25][26]. Mezi jejich silné stránky patří vysoký přenos energie a výkon, avšak jejich kapacita zaostává za elektrolyty vodného původu. Naopak jejich nevýhodou zůstává vysoká toxicita, nestabilita a především hořlavost.[27]. **Iontové kapaliny** jsou soli roz-

puštěné v kapalném prostředí a zůstávají kapalné i za pokojové teploty. Bod tání iontových kapalin je obecně velmi nízký, v některých případech i pod 0 °C. Iontové kapaliny jsou nepřekonatelné co se týče maximálního napětí v rámci ostatních elektrolytů. Jsou schopné pracovat při napětích až 6 V[28]. Dobře snáší nízké teploty, většina iontových kapalin je tekutá i pod -100 °C, což je vhodné například pro vesmírné aplikace. Jejich nevýhodou je vysoká viskozita a relativně nízká vodivost oproti ostatním elektrolytům.

2.1.3 Separátory

Separátor je velmi důležitou součástí superkapacitoru. Jeho hlavní funkcí je předcházet elektrickému zkratu, čímž mnohonásobně zvyšuje životnost superkapacitoru. Když je superkapacitor nabíjen externím elektrickým polem, jeho elektrody se polarizují a přitahují k sobě opačně nabitě ionty elektrolytu, které jsou poté v elektrodě uschovány. Po nabití ztrácí elektrody svou polarizaci, což vede k volné difuzi iontů zpět do elektrolytu, kde rekombinují a superkapacitor tak přichází o energii. K zabránění procesu difuze slouží právě separátor, který má za úkol, aby ionty zůstaly odseparované od elektrolytu na straně elektrody, čímž předchází samovybíjení.[29]

Mezi vlastnosti dobrého separátoru patří minimální tloušťka pro rychlý pohyb iontů. Separátor by měl být zároveň nevodivý, aby nedocházelo ke zkratu mezi elektrodami. Separátor musí být elektrochemicky stabilní vůči použitému elektrolytu. Musí také umožňovat rychlý přenos iontů neboli vysokou iontovou vodivost mezi elektrodou a elektrolytem. Vývoj v oblasti polymerních separátorů na bázi Polyvinylidenfluoridu (PVDF) a jeho kopolymeru Polyvinylidenfluoridu-co-hexafluoropropenu (PVDF-HFP) umožňuje připravit vrstvy s makro póry, což vede k dobrému průchodu iontů a rychlému nabíjení i vybíjení kondenzátoru. PVDF i PVDF-HFP jsou zároveň velmi odolné polymery díky své chemické struktuře podobné teflonu, což je činí kompatibilní pro organické elektrolyty i většinu ostatních elektrolytů obecně. Nevýhodou polymerních vrstev však zůstává jejich nízká mechanická pevnost a s tím spojená špatná manipulovatelnost při sestavování superkapacitoru (viz praktická část).[30]

3 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie je jednou ze dvou hlavních metod pro měření baterií, kondenzátorů, palivových článků a jiných elektrochemických struktur (Voltametrie bude zmíněna později).

Jedná se o analytickou metodu spadající do oblasti elektrochemie. Princip měření elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) tkví v aplikování střídavého napětí nebo proudu do pevného či kapalného vzorku a následném měření výstupního napětí nebo proudu prošlého skrze vzorek. Z fázového posunu v proudu/napětí měřeném na výstupu lze stanovit elektrochemické chování vzorku a odhadnout jeho parametry jako jsou odpor a kapacita (v některých případech i induktance). Hlavní předností EIS spočívá v širokém rozsahu měřených frekvencí, díky čemuž lze odlišit jednotlivé děje, které se ve vzorku během průchodu elektrického proudu odehrávají. I přesto, že rozsahy měřících přístrojů začínají v řádu μHz , jsou tyto frekvence často opomíjeny vzhledem k časové náročnosti měření ($1 \mu Hz$ odpovídá $10^6 s = 11,57$ dní). Proto je preferován rozsah frekvencí od 0,1 Hz do systémově výhodného maxima. Hlavní elektrochemické procesy pozorované napříč systémy jsou: nabíjení/vybíjení elektrické dvouvrstvy na rozhraní elektrolytu a elektrody, kinetika faradaických/nefaradaických procesů a difuze redoxních částic (iontů, elektronů) z bulku na povrch elektrody. Pro měření EIS je vhodné volit nízké proudy a napětí, jelikož podle voltampérové charakteristiky pak můžeme měřený systém považovat v dané oblasti za lineární (pseudolineární). Většina zařízení pro měření EIS má rozsah v řádu milivoltů právě z důvodu zachování linearity.

3.1 Matematický popis

Impedance Z je definována jako střídavý ekvivalent stejnosměrného odporu R . Lze tedy zapsat vztahem:

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{I_0 \cdot \cos(\omega t)}{U_0 \cdot \cos(\omega t + \varphi)} \quad (3.1)$$

kde U je napětí, I proud, ω fázová rychlost a φ fázový posun. Fázový posun je nezávisle měřená veličina, ze které lze dopočítat ostatní veličiny pomocí Eulerova vztahu 3.2 a komplexní algebry.

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\varphi} = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z' + jZ'' \quad (3.2)$$

kde Z' je reálná část impedance, Z'' komplexní část impedance a $j = \sqrt{-1}$. Absolutní část impedance lze dopočítat jako pomocí Eukleidovi normy ze vztahu 3.3.

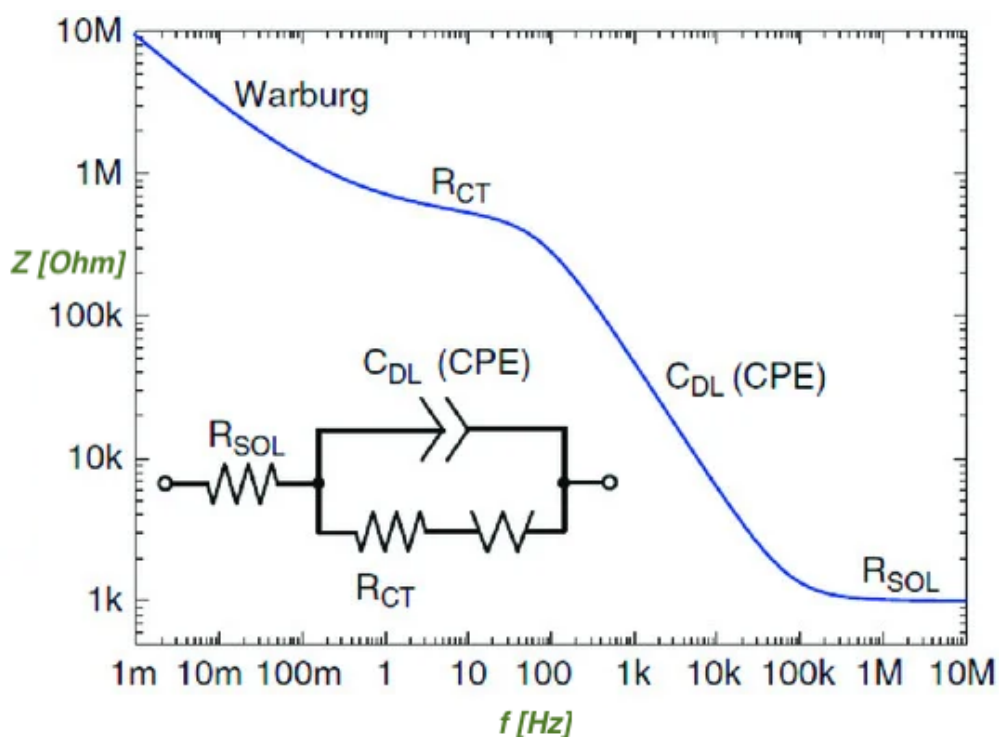
$$Z = \sqrt{|Z'|^2 + |Z''|^2} \quad (3.3)$$

Vztah fázového posunu vůči reálné a komplexní části impedance plyne z komplexní algebry coby tangenta podle vztahu 3.4.

$$\tan(\varphi) = \frac{Z''}{Z'} \quad (3.4)$$

3.2 Interpretace dat

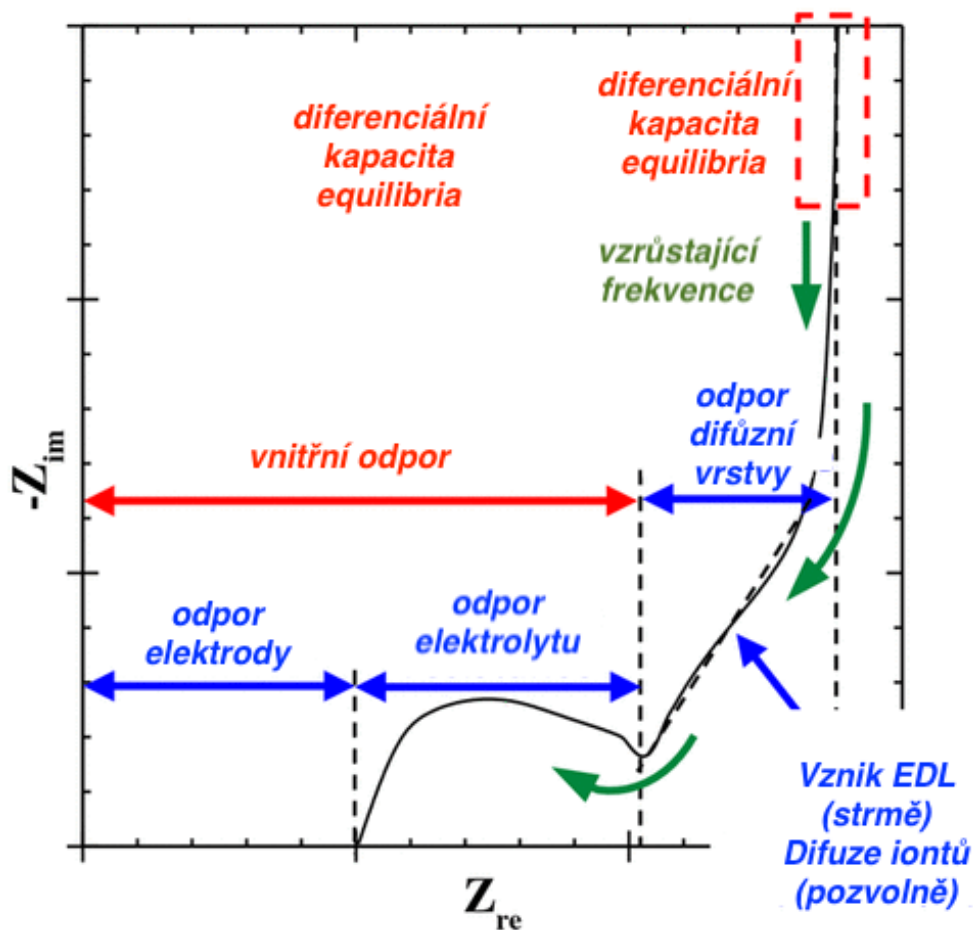
Naměřená data fázového posunu lze přepočítat na reálnou, imaginární a absolutní impedanci, pomocí dříve uvedených vzorců. Nejčastěji se lze setkat s Bodeho grafem, kde je vynesena absolutní impedance popřípadě fázový posun v závislosti na logaritmické frekvenci nebo s Nyquistovým grafem, který reprezentuje závislost imaginární složky impedance na složce reálné. Ze zaběhnuté konvence je imaginární složka vynesena ze záporným znaménkem, jelikož jediný kladný příspěvek bývá spojován s induktancí, která je jen zřídka kdy dominantní.



Obrázek 3.1: Bodeho graf, převzato a upraveno z [31]

Z Bodeho grafu lze dobře pozorovat fázový posun a s ním související chování elektrochemického systému. Fitováním náhradního okruhu pak můžeme přidat elektrické

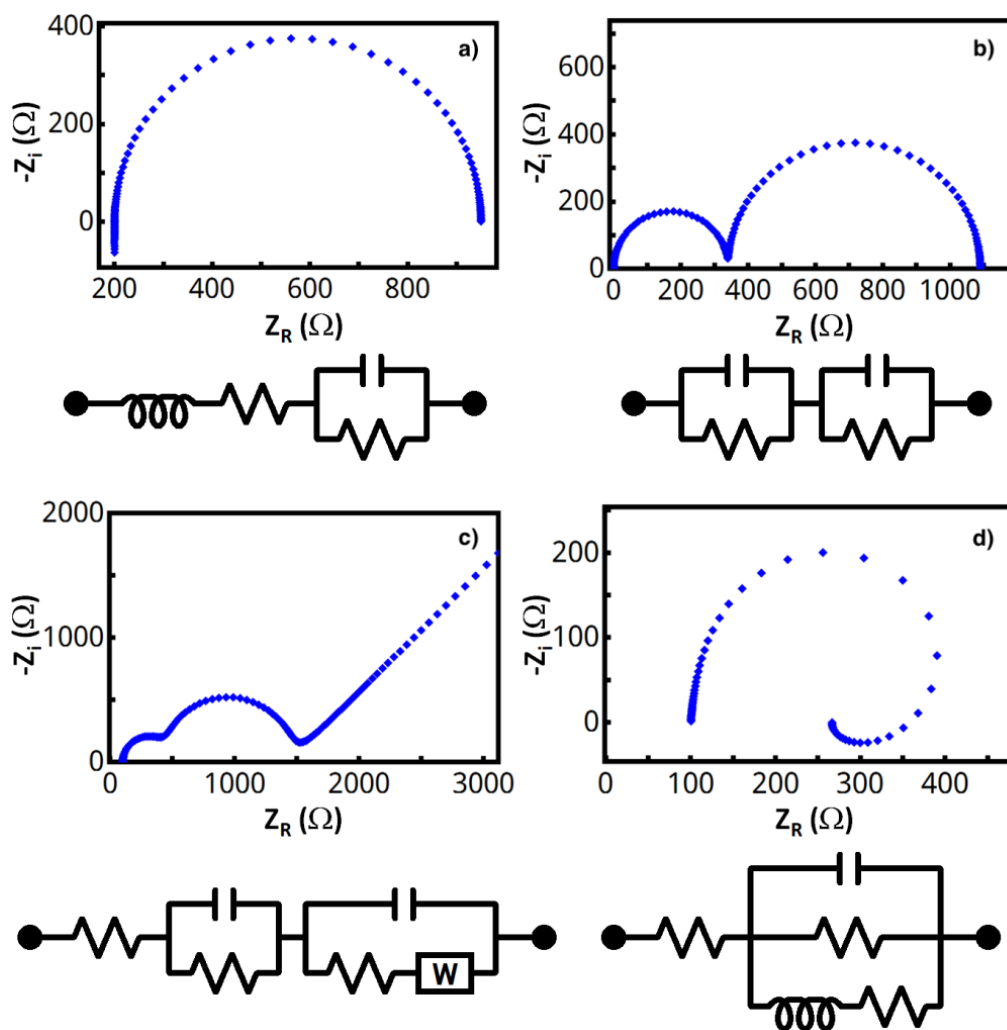
prvky, které chování systému vystihují nejlépe. Proud (elektrony) volí z fyzikálního hlediska cestu nejmenšího odporu. Při vysokých frekvencích je impedance kondenzátoru (projevuje se posunem fáze o -90°) minimální a tudíž skrz něj teče proud. Při nižších frekvencích se kondenzátor nabíjí a jeho impedance roste. Naopak odpor (bez fázového posunu) se lépe pozoruje v Nyquistově grafu, kde posouvá začátek reálné impedance. Odpor se projevuje na vyšších frekvencích, kdy se kondenzátor nabít nestihne.



Obrázek 3.2: Nyquistův graf, převzato a upraveno z [31]

Na obrázku 3.2 lze vidět podrobně popsáný Nyquistův graf popisující nejběžnější elektrochemický model. Graf na ose x nezačíná v počátku, což je v systému reprezentováno vnitřním odporem elektrody. Z délky prvního obrazce (většinou půlkruhu) lze odhadnout velikost odporu elektrolytu. Navazující čára reprezentuje difúzní chování systému. Pokud stoupá přímka pozvolně jedná se o difuzi iontů, stoupá-li přímka strmě, vzniká na elektrodě elektrická dvouvrstva.

Existuje však mnoho dalších elektrochemických systémů s různými projevy. Na obrázku 3.3 jsou uvedeny nejběžněji pozorované výsledky z EIS.



Obrázek 3.3: Nyquistovy grafy napříč systémy, převzato a upraveno z [32]

Na obrázku 3.3a je nejběžněji pozorovaný systém obsahující samostatný půlkruh. Častěji je v praxi při měření tento půlkruh stlačený, což je lépe reprezentováno pomocí CPE namísto zde uvedeného kondenzátoru.

Na obrázku 3.3b je mírně složitější systém obsahující dva navazující půlkruhy, ty jsou reprezentovány separátními paralelně zapojenými RC obvody.

Obrázek 3.3c obsahuje dva půlkruhy a na ně navazující rovnou čáru. Takový systém je reprezentován opět sérií dvou paralelních RC obvodů, s tím rozdílem, že u druhého RC obvodu je navíc u odporu v sérii warburguv difuzní prvek (vysvětlen v následující kapitole), reprezentující onu rovnou čáru.

Na obrázku 3.3d je vidět systém s jedním půlkruhem, na který plynule navazuje obrácený půlkruh většinu menších rozměrů. Výsledný obrazec vypadá jako spirála. Systém je reprezentován paralelním RC obvodem pro půlkruh, avšak navíc mo-

difikovaný o indukční prvek sériově s odporem, projevující se právě oním dolním půlkruhem. Ekvivalentní okruh navíc obsahuje další odpory z nichž první vlevo reprezentuje posun reálných hodnot (začínající na obrázku na hodnotě 100 Ω). Chování tohoto typu vykazují například perovskitové solární panely jak je uvedeno ve článku[33].

3.3 Elektrochemické děje ovlivňující EIS

V elektrochemickém systému jímž prochází proud dochází k mnoha různým dějům v závislosti na aplikované frekvenci. Děje zdokumentované současným poznáním z oblasti EIS jsou rozvedeny v této podkapitole.

Odpor elektrolytu je zapříčiňuje obtížnější průchod proudy z jedné elektrody ke druhé. V Nyquistově grafu se projevuje jako posun od počátku na ose x .

Nabíjení elektrické dvouvrstvy je jev, ke kterému dochází v oblasti nižších frekvencí. Na Nyquistově grafu se projevuje půlobloukem v kombinaci s paralelním odporem přenosu náboje. Elektrická dvouvrstva vzniká na nabitě elektrodě, kde se kumulují ionty opačné polarizace. Na obrázku 2.3 lze vidět jednotlivé úrovně elektrické dvouvrstvy. Debyeova tloušťka může být teoreticky vypočtena podle vztahu 3.5

$$\lambda = \left(\frac{N_A e^2}{\epsilon \epsilon_0 k T} \sum_i z_i^2 c_i \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

,kde N_A je Avogadrova konstanta, e náboj elektronu, ϵ relativní permitivita, ϵ_0 permitivita vakua, k Boltzmanova konstanta, T termodynamická teplota, z atomová hmotnost molekul soli a c koncentrace.

Polarizační odpor odpovídá odporu vytvořeného předešlou vrstvou iontů elektrolytu na elektrodě, která je přepólována a začíná se na ní tvořit vrstva opačně nabitých iontů. Vysoké hodnoty polarizačního odporu korelují s vysokou odolností kovu vůči korozi.

Odpor přenosu náboje značený R_{ct} souvisí s uspořádáním vnitřní struktury měřeného systému. V chemii existuje pojem zvaný komplex přenosu náboje (charge transfer complex) nebo také jinak elektron donor akceptor komplex. Jedná se o uspořádání jednotlivých molekul do takzvané supramolekuly, podobně jako je tomu u proteinu s jejich terciální a kvarterní strukturou. Jak jsou k sobě jednotlivé molekuly vázány ve větším měřítku (nadstruktúře) určuje plynulost přenosu náboje. V Nyquistově grafu se přenos náboje projevuje na velikosti půlkruhu společně s paralelní kapacitou dvouvrstvy. Pro vysoce vodivé elektrolyty je hodnota R_{ct} nízká, pro polární rozpouštědla jako například voda je R_{ct} vyšší.[34]

Difuze je proces migrace částic z oblasti vyšší koncentrace do oblasti s nižší koncentrací dokud nenastane chemická rovnováha. V Nyquistově grafu se difuze projevuje přímkou navazující na půlkruh. V Bodeho grafu absolutní impedance se také jedná o přímkou z jejíž tangenty lze určit hodnotu difuzního koeficientu.

3.4 Ekvivalentní okruh

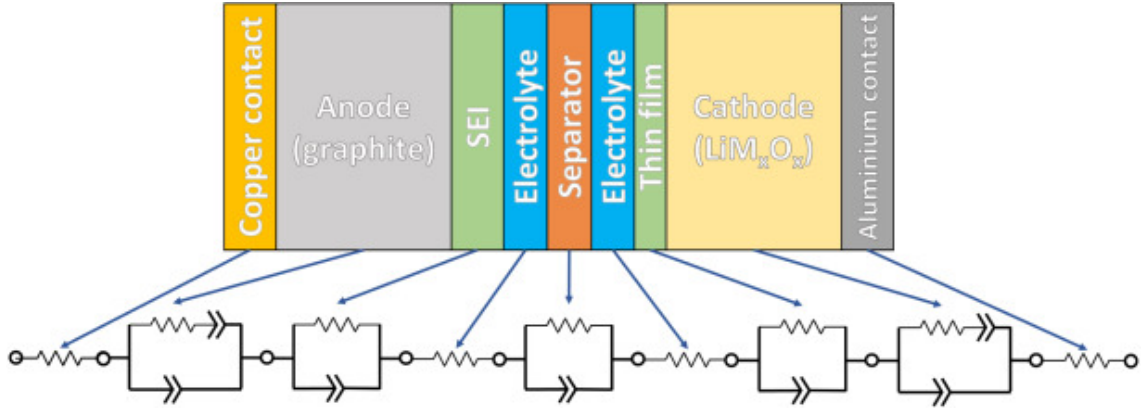
EIS je elektrochemická metoda zkoumající elektrickou odezvu uvnitř zkoumaného vzorku. Z toho důvodu je vhodné analyzovat měřený vzorek pomocí ekvivalentního obvodu. Ekvivalentní obvod je složen z prvků elektrického obvodu typu odpor, kondenzátor a cívka. Kromě běžně používaných elektrických prvků byly navíc vyvinuty speciální prvky popisující složitější děje v systému, které nelze modelovat pomocí žádné kombinace základních elektrických RLC prvků. Konkrétně se z těch častějších jedná o konstantní fázový element (CPE), Warburgův difúzní element (W) a mnoho dalších, které však jsou využívány jen zřídka na specializovaných modelech. Výsledná data jsou poté proložena příslušným obvodem, díky čemuž lze přiblížit procesy odehrávající se uvnitř systému jako například nabíjení/vybíjení elektrické dvouvrstvy reprezentované kondenzátorem. Prvky náhradního obvodu a jejich matematické hodnoty jsou shrnuty v tabulce 3.1. Jednotlivé prvky lze kombinovat pro správné fitování elektrochemického systému, jak lze vidět z obrázku 3.3.

Prvek	Impedance	$\varphi [^\circ]$
R	R	0
L	$j\omega L$	-90
C	$\frac{1}{j\omega C}$	90
CPE	$\frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$	-
Warburg	$\frac{W}{\sqrt{j\omega}}$	-
Gerischer	$\frac{G}{\sqrt{k+j\omega}}$	-

Tabulka 3.1: kde Q, W a G jsou konstantany fitované v rámci ekvivalentního okruhu, k je tangenta elektrické dvouvrstvy viz obr. 3.2 [35]

Na obrázku 3.4 lze vidět relativně složitý systém lithium iontové baterie. Takovýto systém obsahuje mnoho částí, které na sebe vzájemně navazují a sdílejí tak společné rozhraní. Ekvivalentní okruh je pak složen z vícero menších obvodů reprezentujících děje ve všech vrstvách a také na jejich rozhraní. SEI značí rozhraní elektrody a elektrolytu (solid electrolyte interface).

Vybrat správný ekvivalentní obvod může být často obtížné, jelikož neexistuje žádný dostupný program, který by fitoval různé kombinace jednotlivých prvků a jejich velikosti. Pro docílení optimálního výsledku je tedy nutné vybrat si obvod manuálně a nechat software dopočítat jen jejich velikost. Existují základní pravidla typy pro výběr některých prvků v obvodu, zde jsou některé z nich. Je-li Nyquistův graf posunutý na ose x (reálná Z) jedná se o počáteční odpor elektrody. Pro impe-



Obrázek 3.4: Ekvivalentní okruh lithium iontové baterie, převzato z [36]

danční měření zahrnující vysoké frekvence nad 10 kHz je vhodné zařadit do obvodu cívku. Indukční chování lze snadno vyčíst s Nyquistova grafu, neboť cívka je jediný prvek s kladnou imaginární impedancí.

3.5 Distribuce relaxačních časů

V elektrochemickém systému dochází k řadě dějů souvisejících s polarizační ztrátou energie jako jsou iontový transport a kinetika. Většinou analýza dat probíhá fitováním ekvivalentního obvodu založeném na nelineární metodě nejmenších čtverců. Najít ekvivalentní okruh bývá složité a v některých případech i nevhodné. Proto se v současné době pro interpretaci EIS dat začíná čím dál více používat metoda distribuce relaxačních časů (DRT). Metoda DRT je založena na nekonečné řadě paralelních RC obvodů s časovou konstantou $\tau = RC$. Spektrum je transformováno z frekvenční domény do časové domény pomocí různých matematických metod. V této kapitole je rozvedena Tikhonova regularizace vzhledem k jejímu použití v praktické části (integrované do freewaru DearEis). Pro výpočet DRT spektra je nutné vyřešit Fredholmovu integrální rovnici prvního řádu ve tvaru $Z^*(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega)$

$$Z^* = R_\infty + R_p \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(\log(\tau))}{1 + j\omega\tau} d(\log(\tau)) \quad (3.6)$$

kde R_∞ je sériový odpor, R_p celkový polarizační odpor systému, G distribuční funkce, $\tau = RC$ relaxační čas, R efektivní odpor, C efektivní kapacita. Dosazením $\omega = 0$ do rovnice 3.6 dostaneme normalizační podmínku: $Z^* = R_\infty + R_p \int_{-\infty}^{+\infty} G(\log(\tau)) d(\log(\tau)) = 1$ Rozdělením komplexní formy rovnice odseparujeme zvláště reálnou část

$$Z'(\omega) = R_\infty + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\tau)}{1 + \omega^2\tau^2} d(\log(\tau)) \quad (3.7)$$

od části imaginární

$$Z''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\tau)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d(\log(\tau)) \quad (3.8)$$

kde $F(\tau) = R_p \cdot G(\log(\tau))$ je funkce DRT spektra. Výpočet funkce $F(\tau)$ je matematický problém v diskrétní matematice známý pod názvem ill-posed inverse problém. Metod řešení je více, obecně nejrozšířenější a nejpoužívanější je Tikhonova regularizace (TR). Rovnice 3.7 a 3.8 jsou diskretizovány z integrální formy na formu sumy. Dostaneme tudíž Soustavu rovnic. Pro reálnou část

$$\sum_{n=1}^N F_n (1 + \omega_n^2 \tau_n^2)^{-1} h_\tau = Z'(\omega_n) - R_\infty \quad (3.9)$$

a pro komplexní část

$$\sum_{n=1}^N F_n \omega_n \tau_n (1 + \omega_n^2 \tau_n^2)^{-1} h_\tau = Z''(\omega_n) \quad (3.10)$$

kde $h_\tau = d \log(\tau)$. Soustava rovnic je převedena do maticové podoby $Ax = b$, $A \in \mathbb{R}^{m \times n}$, $x \in \mathbb{R}^n$, $b \in \mathbb{R}^m$. TR nahradí řešení minimalizací soustavy rovnic podle vztahu

$$\min_{x \in \mathbb{R}^n} \{ \|Ax - b\|^2 + \lambda^2 \|x\|^2 \} \quad (3.11)$$

Pro uspokojivý výsledek regulačního parametru $\lambda > 0$ má rovnice 3.11 řešení ve tvaru

$$x = (A^T A + \lambda^2 I)^{-1} A^T b \quad (3.12)$$

Pro fyzikálně smysluplný výsledek, je zavedena podmínka pro $x_n \geq 0 \forall n$. Pravá strana soustavy nabývá tvaru

$$b = \begin{bmatrix} Z'(\omega) \\ Z''(\omega) \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

Pro vyhodnocení výsledků DRT je používán numerický software Matlab, který aplikuje předdefinovanou matici A na hledaný vektor x pro změřená data impedance pravé strany b . Software tak řeší maticovou rovnice $Ax = b$. V této práci byl použit volně dostupný software Deareis [37].

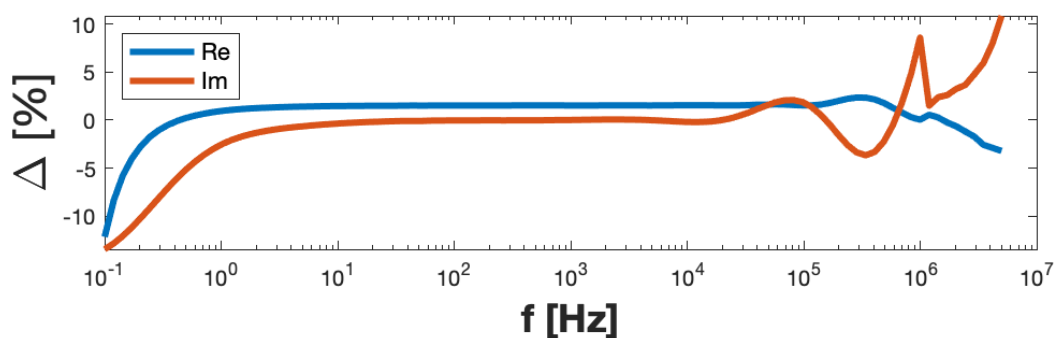
3.6 Kramers-Kronigův test

Kramers-Kronigův (KK) test je matematický vztah popisující závislost nebo také nezávislost komplexní části funkce na její reálné části. Pro ověření správnosti dat se KK test využívá jako běžně implementovaná část softwaru pro impedanční analýzu. Impedanční data by měla plnit podmínky lineariry, kauzality a stability (matematické definice rozvedené v obecné literatuře). Výsledný graf udává rozdíl teoretické a naměřené hodnoty reálné nebo komplexní impedance v závislosti na frekvenci. [38]

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{x Z''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.14)$$

$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.15)$$

Vzájemný vztah je vyjádřen rovnicemi 3.14 pro reálnou složku a 3.15 pro složku komplexní. Z výše uvedených rovnic je patrné, že data nelze změřit pro frekvence blízké se nule a nekonečnu. Proto jsou implementovány numerické techniky typu lineární KK test. Volba správného počtu a hustoty prvků není snadná a výsledná analýza může být velmi odlišná. Komerční software běžně provádí analýzu pro více obvodů a je vybrán ten, který je zatížen nejmenší chybou podle zvoleného testu (většinou jsou komerční softwary předprogramované na chi2 statistiku).



Obrázek 3.5: KK-test 45% roztoku biopiva HMW v 8DMAc:2EtOH

4 Voltametrie

Druhou nejčastější metodou pro měření baterií, superkapacitorů, palivových článků a mnohých dalších elektrochemických zařízení je voltametrie. Pojem voltametrie zahrnuje široké spektrum elektroanalytických metod, kde se na zkoumaný vzorek přivádí proud a měří se odezva v napětí. Přivedením napětí na pracovní vzorek (pracovní elektrodu) dojde k polarizaci elektrody a spuštění oxidačně redukčních reakcí v elektrolytu kolem elektrody. Pro zvýšení polarizace elektrod, je povrch elektrod v řádech milimetrů až mikrometrů čtverečních. Voltametrie je hojně využívána v chemii a biologii ke studiu oxidačně redukčních dějů, katalýzy, adsorpce analytu na elektrodě a mnohých dalších dějů.

Při voltametrickém měření je předpokládána úplná polarizace elektrody vycházející z Nernstovi rovnice 4.1

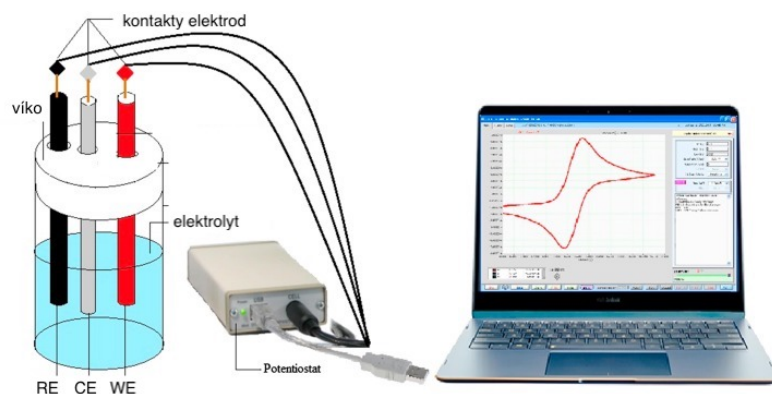
$$E_{red} = E_{red}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (4.1)$$

kde E_{red} je redukční potenciál poloviční cely, E_{red}^{\ominus} standardní redukční potenciál poloviční cely, R univerzální plynová konstanta, T termodynamická teplota, z počet přenesených elektronů z poloviční cely, F Faradayova konstanta, a_{red} chemická aktivita redukováných prvků a a_{ox} chemická aktivita oxidovaných prvků. Poloviční cely se skládá z elektrody a elektrolytu, dvě poloviční cely dohromady dávají celý potenciál.

Podle zvoleného průběhu excitačního signálu rozlišujeme různé druhy voltametrií. Při lineární voltametii se pohybuje napětí od počáteční nastavené hodnoty do koncové lineární rychlosti a jen jednou. Cyklická voltametrie (CV) naopak cykluje signál od počáteční do koncové hodnoty a zpět dle potřeby testu. Při měření lze využít různé skenovací rychlosti, což umožňuje je výhodné především pro pozorování nabíjení a vybíjení baterií a kapacitorů.

4.1 Instrumentace metody

Přístroj používaný pro voltametrická měření se nazývá potenciostat. Ten dokáže měřit a udržovat přesnou hodnotu napětí a zároveň měřit proudovou odezvu zkoumaného vzorku. Dnešní potenciostaty jsou dimenzované na tři elektrodové zapojení, proto dnes standartě vede z potenciostatu šest kabelů. Dva pro pracovní elektrodu, dva pro pomocnou elektrodu, jeden pro referenční elektrodu a jeden pro uzemnění jak lze vidět na obrázku 4.1.

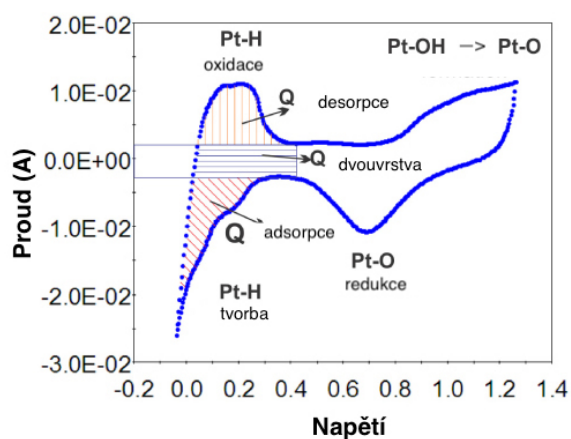


Obrázek 4.1: Experimentální setup tříelektrodevé zapojení pro měření CV, kde WE= pracovní elektroda, CE= pomocná elektroda, RE= referenční elektroda, převzato a upraveno z [39]

Měnicí se potenciál je vztažen k referenční elektrodě, je to tedy potenciál mezi pracovní elektrodou (zkoumaným vzorkem) a referenční elektrodou s pevným potenciálem. Měření proudu probíhá mezi pracovní elektrodou a pomocnou elektrodou.

4.2 Výstupy měření cyklické voltametrie

Cyklická voltametrie měří odezvu proudu v při měnícím se napětí, výstupem je proto voltamogram. Voltametrie funguje jen na elektrochemicky aktivní vzorky, což v praxi znamená vodivou pracovní elektrodu a elektrolyt. Při zvyšování napětí dochází v redoxně aktivních vzorcích k oxidaci, což vede ke zvýšení měřeného proudu. Naopak při zpětném cyklickém snižování proudu dochází ke zpětné reakci a vzorek se redukuje, takové chování lze vidět na obrázku 4.2.

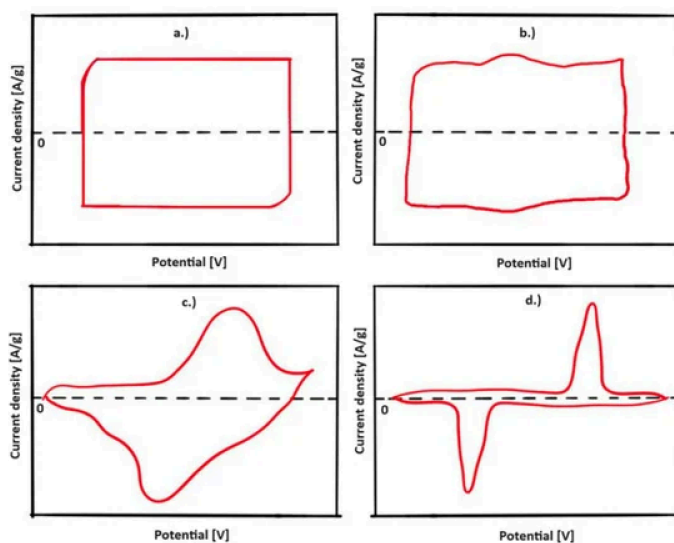


Obrázek 4.2: Katalýza pomocí platiny v elektrolytu 0,5 M H_2SO_4 , převzato a upraveno z[40]

Cyklická voltametrie se také využívá na měření kapacitorů, baterií a palivových článků. Na obrázku 4.3 lze pozorovat různé odezvy proudu podle měřeného systému. Obrázek a) zachycuje ideální EDLC superkapacitor, obrázek b) povrchově aktivní redoxní pseudokapacitanci, obrázek c) Faradaickou pseudokapacitanci a obrázek d) bateriové chování. Specifickou kapacitu kondenzátoru lze vypočítat z voltamogramu podle vztahu

$$C_s = \frac{\int ui du}{2\mu m \Delta U} \quad (4.2)$$

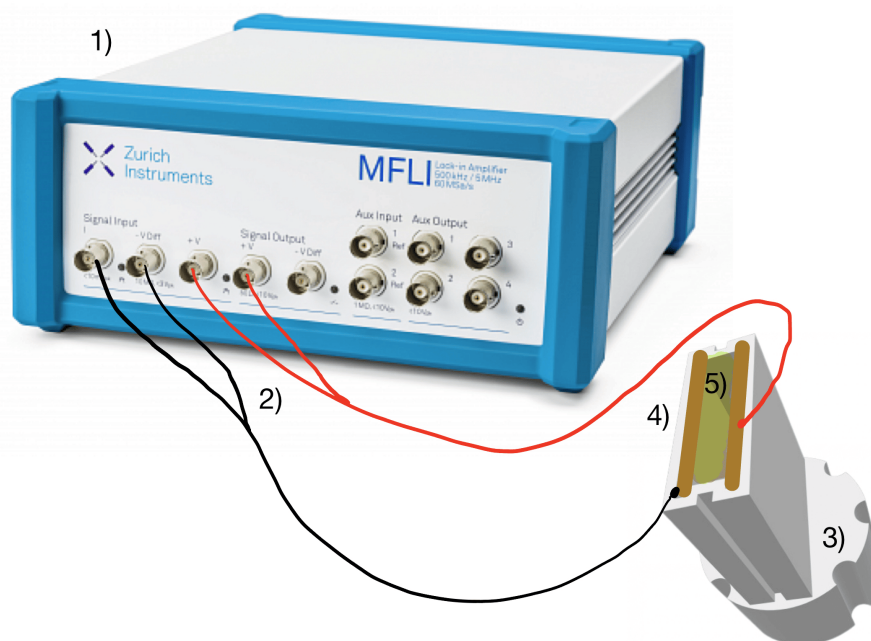
kde u značí napětí, i proud, μ skenovací rychlost, ΔU potenciálový rozsah a m hmotnost měřené elektrody.



Obrázek 4.3: Voltamogram elektrochemických systému pro uchování energie, převzato z [41]

5 Praktická část

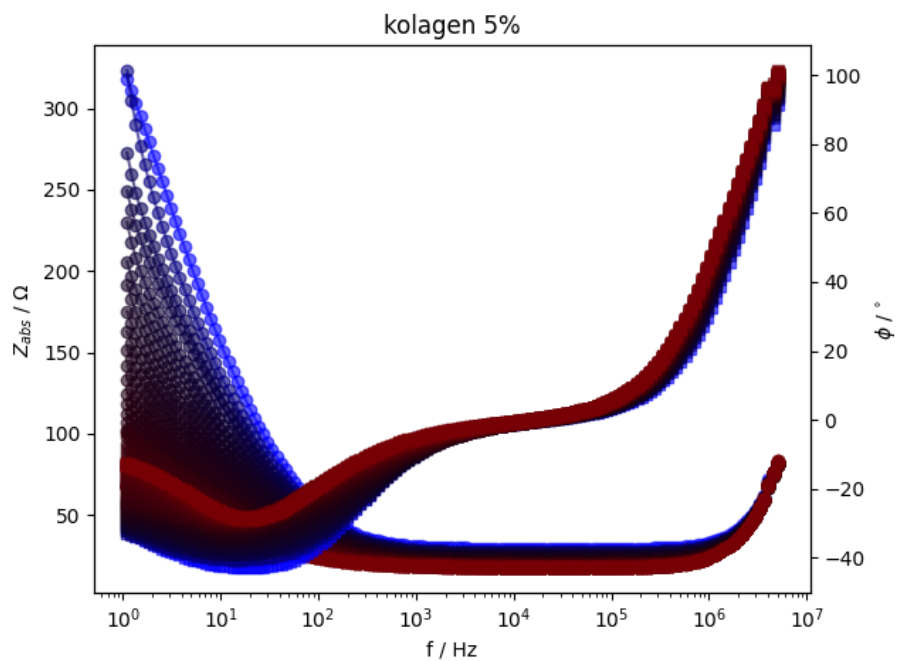
Měření roztoků ligninu probíhalo na zařízení MFLI 5 MHz Lock-in Amplifier od firmy Zurich Instruments s přidaným modulem pro impedanční spektroskopii. Měření probíhalo ve všech případech čtyřvodičovou metodou, která lépe kompenzuje vlastní indukčnost kabelů použitých k měření, díky odseparování proudu a napětí do samostatných větví (je zanedbatelně malý proud teče napětovým drátem a naopak)[42]. Pro roztoky na bázi toxických rozpouštědel byl navrhnout jednorázově použitelný držák viz obrázek 5.1. Držák byl vytištěn z kyseliny polymléčné (PLA), průmyslově se ale dává přednost polyvinylidenfluoridu (PVDF) jakožto inertnímu a stabilnějšímu materiálu. Ten však nelze na dostupné tiskárně vytisknout, proto bylo zvoleno PLA (degradace během měření nebyla pozorována). Pro materiál měřících elektrod byla zvolena měď především pro svou dostupnost (jednorázové měření), relativně vysokou vodivost a nízký měrný odpor. Měděné destičky (vyřezány z plošných spojů) byly zasunuty do protilehlých mezer a prostor mezi nimi byl vyplněn měřeným roztokem.



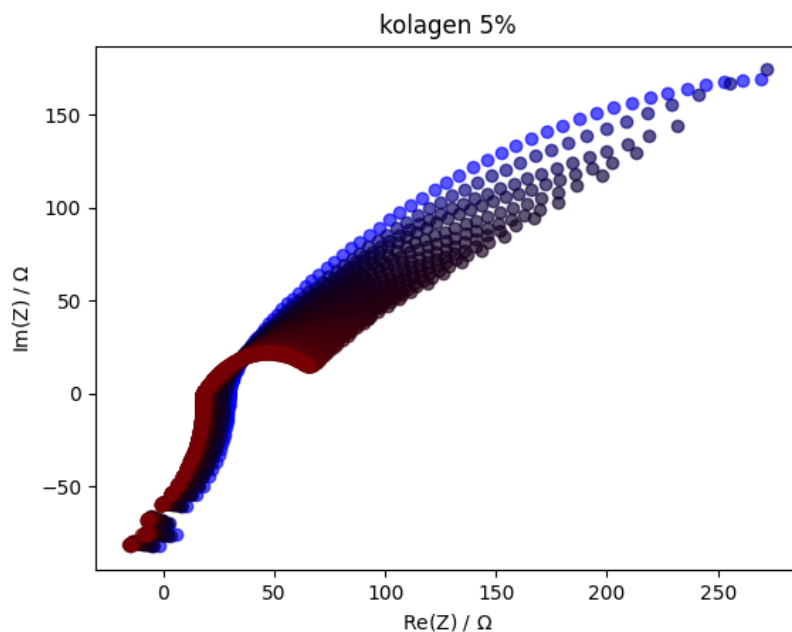
Obrázek 5.1: Experimentální setup, 1) Lock in amplifier, 2) Dvou vodičové kabely, 3) Tištěný jednorázový držák, 4) Elektrody měděné, 5) Měřený roztok

5.1 Testování metody

Metoda impedanční spektroskopie byla prvně otestována na roztoku kolagenu. Ten byl zvolen jelikož je rozpustný ve vodě a mohl tak být proměřen i v komerčním držáku aniž by docházelo k elektrolyze či jinému poškození vlivem toxických nebo redoxně aktivních rozpouštědel. Výsledky měření uvedené na grafech 5.2,5.3 byly opakovatelně měřeny i v komerčním držáku. Tento polymer sloužil k otestování procesu měření a jeho následnou kalibraci.



Obrázek 5.2: Teplotní měření 5% roztoku kolagenu, Bodeho graf



Obrázek 5.3: Teplotní měření 5% roztoku kolagenu, Nyquistův graf

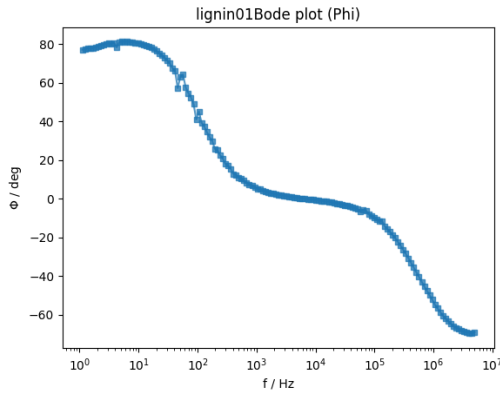
Kolagen je přírodní protein hojně se vyskytující v těle živočichů. Měřený kolagen byl izolován z prasečí kůže. Při zahřívání kolagenu dochází k jeho denaturaci a gelaci. Měření *in situ* bylo provedeno v teplotní komoře (peci) s teplotní rampou 1 °C za 4 minuty (čas potřebný k proměření spektra EIS). Výsledky měření jsou vidět na grafem 5.2,5.3, kde je teplotní gradient znázorněn barevně (modrá - 22 °C až červená 70 °C)

Výsledky měření ukazují snížení impedance se vzrůstající teplotou. Skoky v impedanci jsou pozvolné a bod gelace, tak není prokazatelně vidět. Měření však proběhlo v pořádku, což ověřilo validitu použitého 3D tištěného držáku. Další část práce je soustředěna především na roztoky ligninu, neboť jsou prekurzorem pro výrobu uhlíkových elektrod do superkapacitorů.

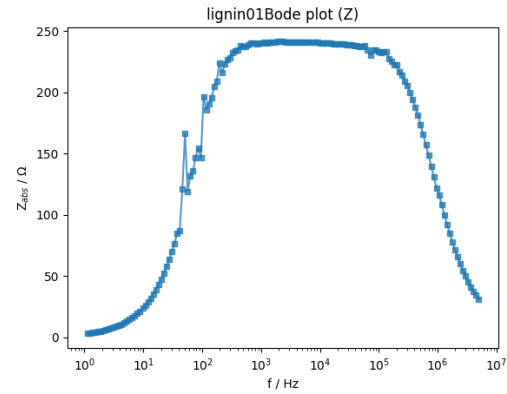
5.2 Měření roztoků ligninu

Pro vývoj elektrod superkapacitorů bylo třeba proměřit jednotlivé roztoky ligninu a analyzovat jejich elektrochemické chování a s ním související zvláknitelnost. Roztok SKL (softwood kraft lignin) ligninu o koncentraci 45% byl připraven v rozpouštědlovém systému 4:1 dimethylacetamid : Methanol. Roztok byl poté změřen impedanční spektroskopii a s pomocí opensource programu deareis byla vypočtena distribuce relaxačních časů.

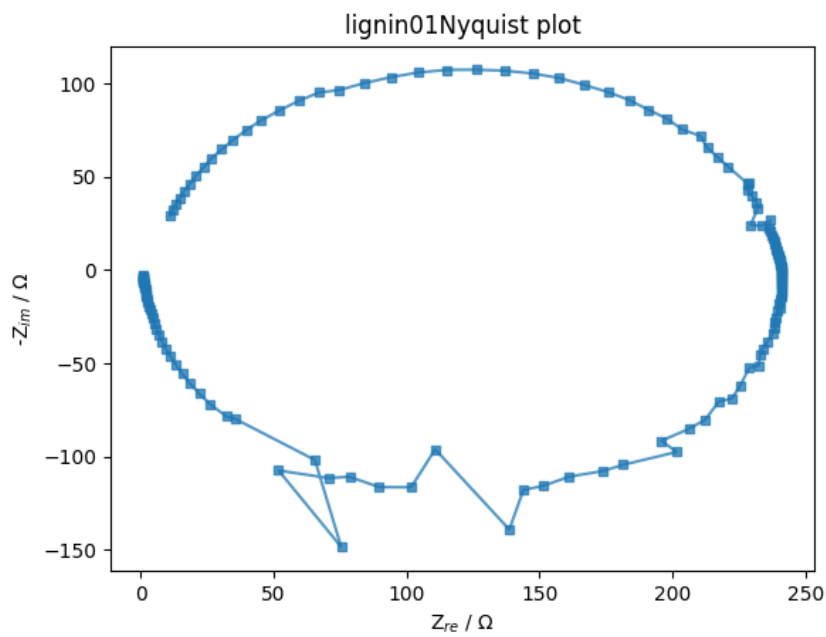
Další měření 45% roztoku SKL ligninu proběhlo v držáku s pozůstatkem polyamidu66. Naměřené hodnoty vykazují symetrické chování jak je vidět na grafech 5.4



(a) Bodeho graf úhlu



(b) Bodeho graf absolutní impedance



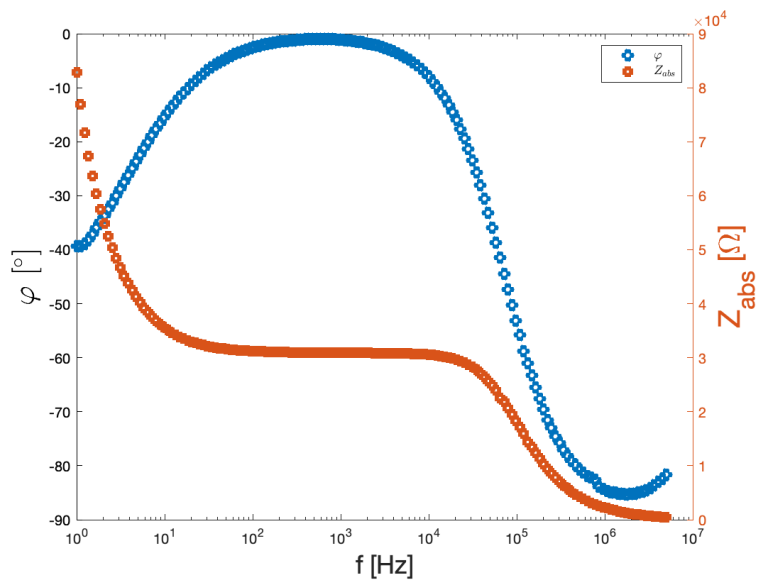
(c) Nyquistův graf

Obrázek 5.4: 45% roztok SKL ligninu v kombinaci s PA66

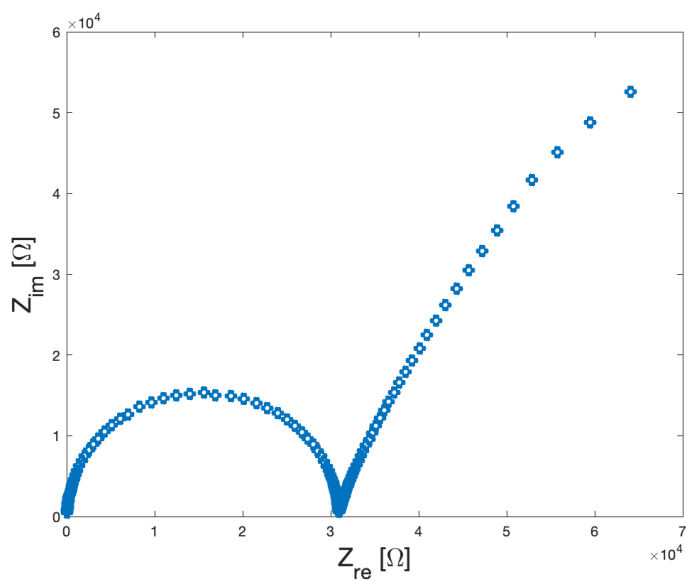
Nyquistův graf 5.4c vykazuje pozoruhodné chování, kombinací kapacitance s induktancí, které jinde v současné literatuře není k nalezení. Chemická struktura ligninu je z převážné složena z polyfenolů, jejich zastoupení záleží na konkrétním zdroji ligninu. Vysvětlení velmi dominantní indukční části v dolní polovině grafu může souviset s reorientací fenolických jader do sandwichové struktury (podobně jako u ferrocenu), což při orientaci více jader nad sebou může vytvořit fyzikálně-chemický ekvivalent cívky a způsobit tak silnou indukční odezvu.

5.3 Rozpouštědlový systém DMAc:MeOH

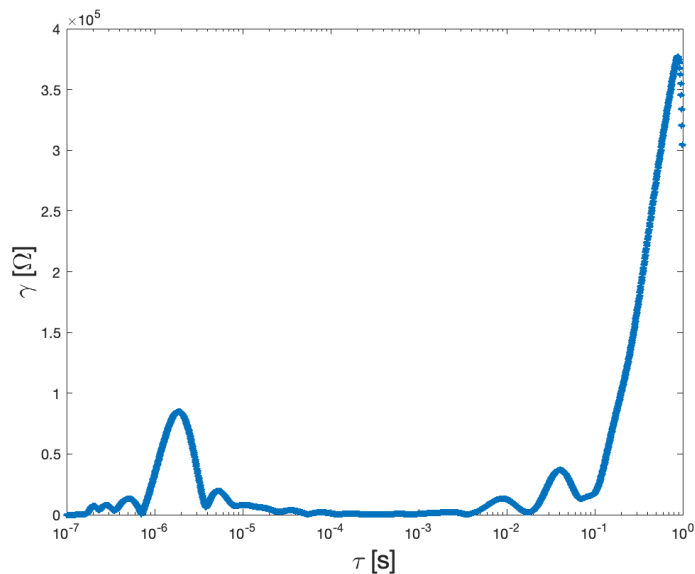
Všechny roztoky ligninu byly rozpuštěny v DMAc:MeOH 8:2. Proto byl tento rozpouštědlový systém změřen samostatně, pro zjištění jeho vlivu na spektrum jednotlivých ligninů.



Obrázek 5.5: DMAc:MeOH Bodeho graf



Obrázek 5.6: DMAc:MeOH Nyquistův graf

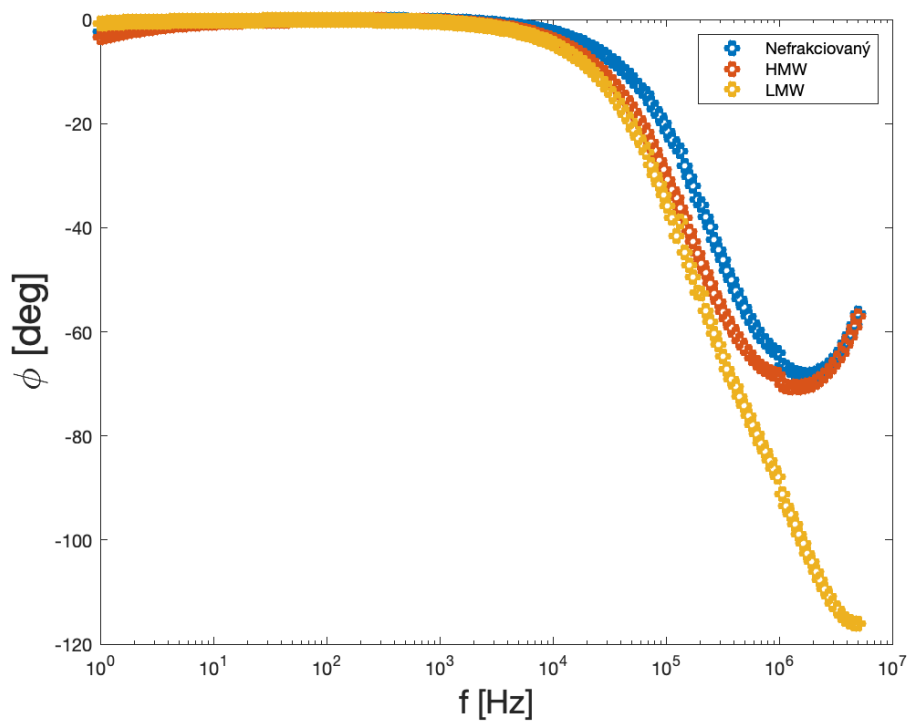


Obrázek 5.7: DRT rozpuštědlového systému DMAc:MeOH 8:2

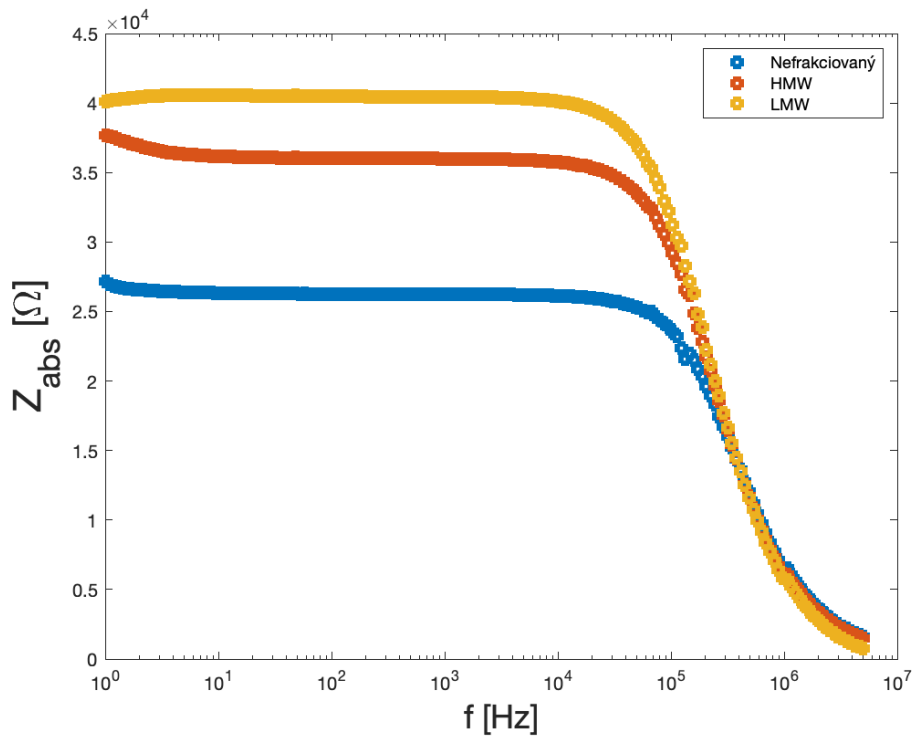
Výsledky absolutní impedance rozpuštědlového systému na obrázku 5.5 vykazují téměř dvojnásobné hodnoty oproti roztokům ligninu měřeným později na obrázcích 5.9 a 5.13 ve frekvenčním pásmu 10 Hz až 10^5 Hz. Nyquistův graf 5.6 rozpuštědlového systému obsahuje zřetelnou difuzní složku, která není pozorována u ostatních roztoků ligninů. DRT analýza 5.7 vyazuje nejvyšší peak v oblasti nízkých frekvencí, což je odlišné od DRT ostatních roztoků ligninu, zároveň se ve spektru nachází peak i v oblasti 10^{-6} , který je pozorován i u roztoků ligninů na obrázcích 5.11 a 5.15.

5.4 Roztoky ligninu Biopiva

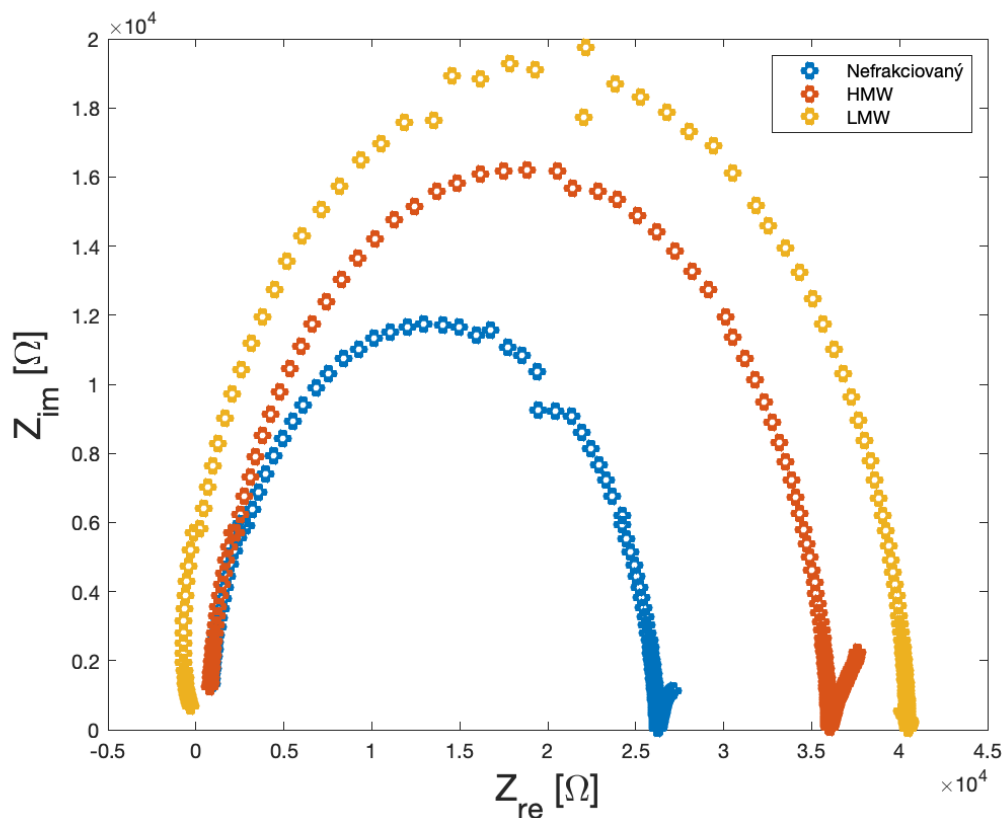
Biopiva lignin je izolován z finské borovice kraft procesem. Roztoky ligninu z Biopivy byly připraveny pro tři různé frakce viz kapitola frakcionace 1.2 . Konkrétně nefrakcionovaná biopiva, nízkomolekulární (LMW) biopiva a vysokomolekulární biopiva (HMW). Připravené roztoky měly různé koncentrace vzhledem k rozdílné povaze frakcí, aby byla zachována viskozita roztoku pro účely zvláknování. Roztok nefrakcionované biopivy byl připraven v koncentraci 50% ve směsném rozpuštědle 8 DMAc : 2 MeOH. Zbylé dva roztoky byly připraveny podobně s rozdílem v koncentracích, konkrétně 45% pro HMW biopivu a 55% pro LMW biopivu. Koncentrace roztoků byla vyselektována na základě zvláknitelnosti pro minimalizaci defektů.



Obrázek 5.8: Biopiva Bodeho graf fázového posunu



Obrázek 5.9: Biopiva Bodeho graf absolutní impedance

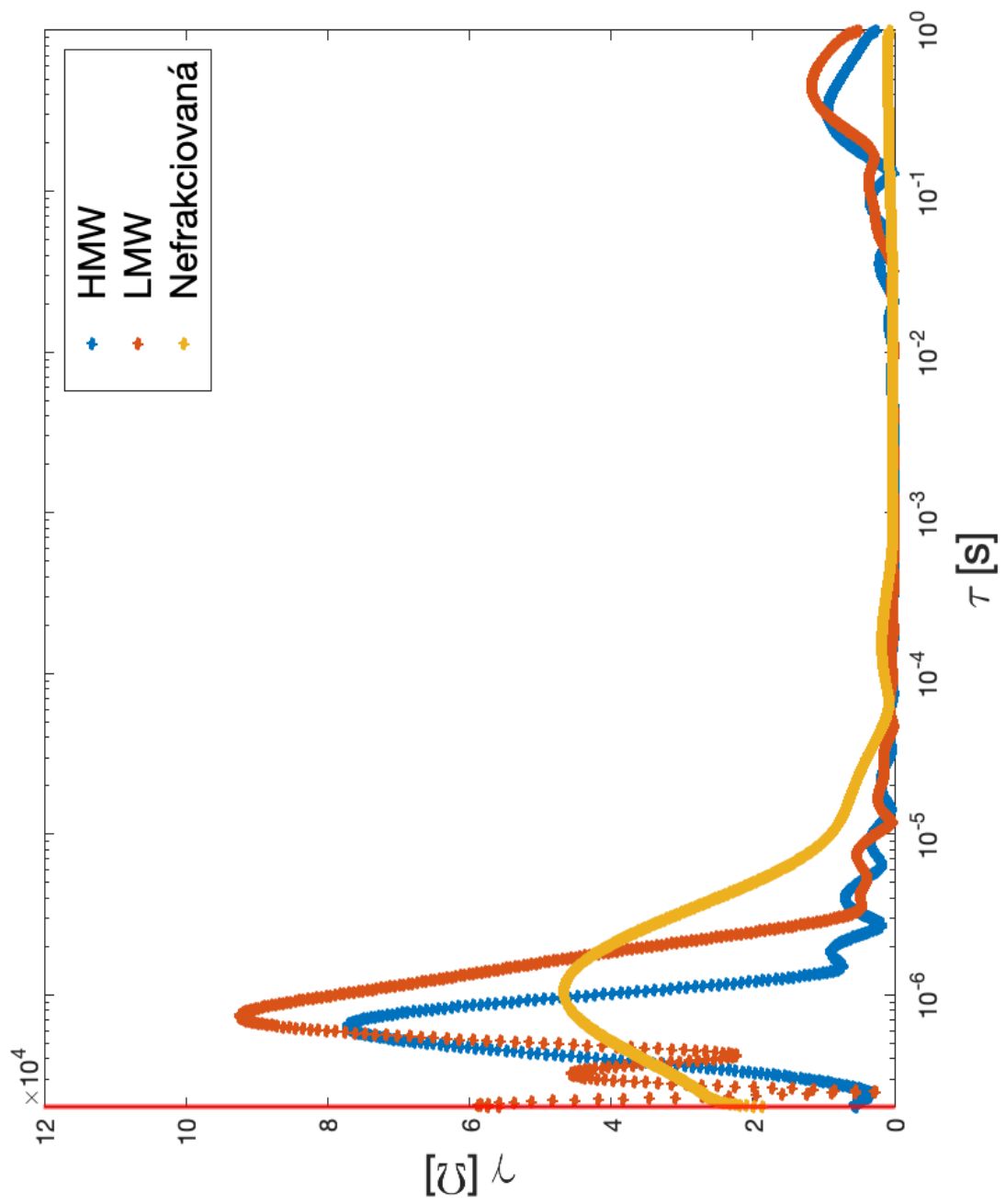


Obrázek 5.10: Biopiva Nyquistův graf

Z obrázku 5.8 lze vidět podobné chování všech roztoků biopivy. Do frekvence 100 kHz se všechny roztoky chovají jako dokonalý odpor s nulovým fázovým posunem. Hlavní rozdíl nastává v případě LMW biopivy, kde fázový posun klesá na téměř dvojnásobnou hodnotu oproti HMW a nefrakciované biopivě.

Na obrázku 5.9 lze vidět opět téměř identický tvar všech roztoků jako u minulého grafu. Hlavní rozdíl mezi roztoky je v jejich absolutní impedanci, která je nejvyšší pro LMW biopivu a nejnižší pro nefrakciovanou biopivu. Nižší impedance a s ní související vyšší vodivost nefrakciované biopivy by mohla být spojena s množstvím přítomných nečistot a to především síry. Vyšší impedance LMW ligninu může být vysvětlena na základě hustšího prostředí roztoku vzhledem ke kratším řetězcům molekul, které vzájemně tvoří pro ionty těžko prostupné prostředí a tím menší proudovou odezvu a vyšší impedanci.

Na Nyquistově grafu 5.10 je vidět stejný průběh u všech roztoků. Jediný rozdíl je opět u LMW biopivy, kdy vpravo dole lze pozorovat zpětné zahnutí půlkruhu naznačující indukční chování, které je pravděpodobně zanedbatelné, přihlídneme-li k průběhu fáze. U LMW také chybí difuzní přímka za půlkruhem, která se vyskytuje u obou zbylých roztoků. Vzhledem k této nízké difúzi je korelace s vyšší impedancí a nižší vodivostí odpovídající.



Obrázek 5.11: Biopiva DRT

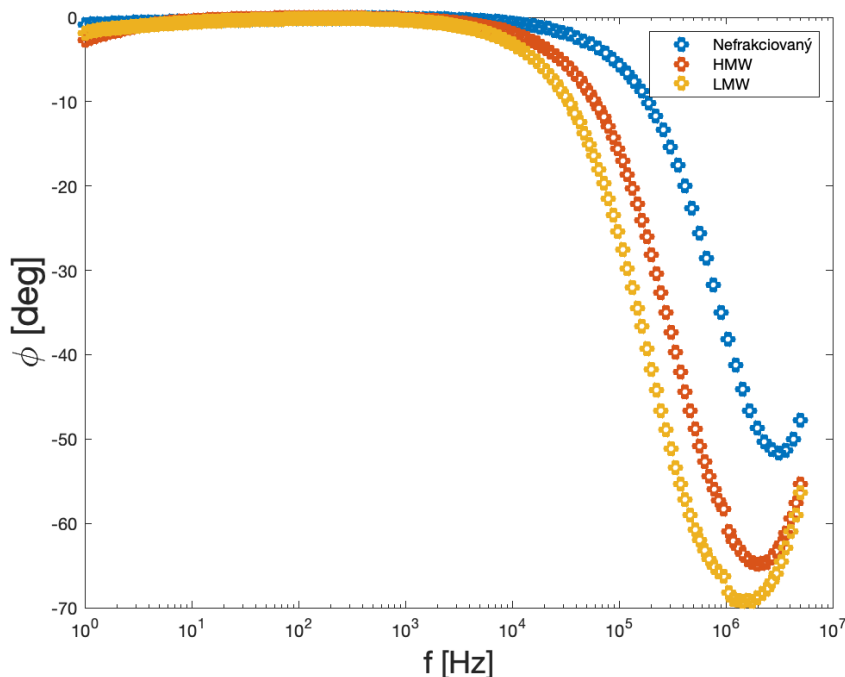
peak	lokace [ns]	šířka [ns]
HMW	635	637
LMW	736	1191
NFR	1049	4090

Tabulka 5.1: Biopiva DRT rozložení peaků

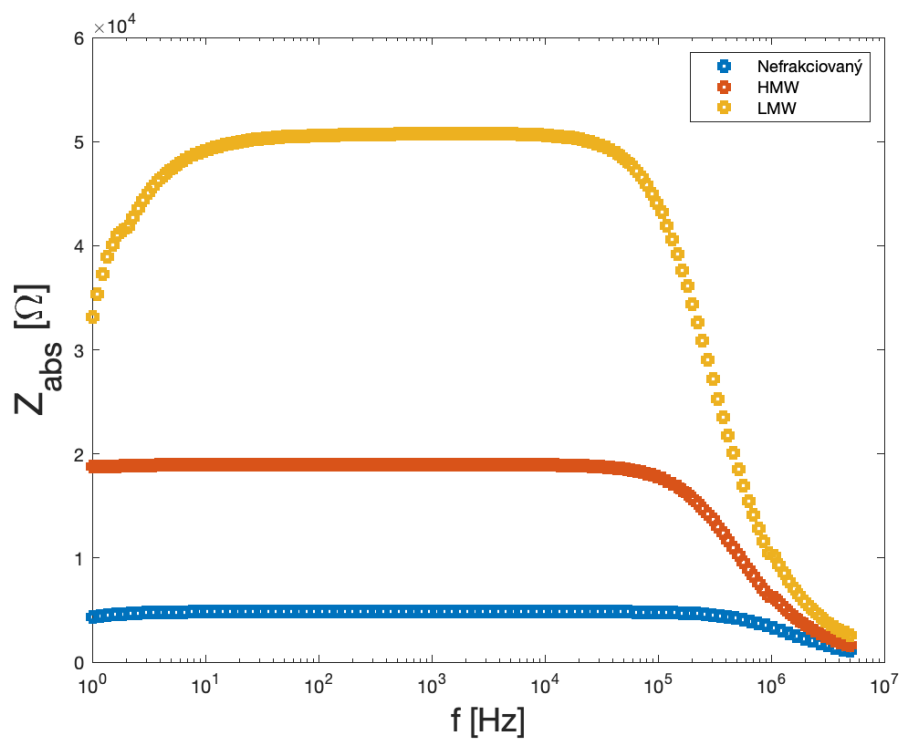
DRT graf na obrázku 5.11 vykazuje relaxační časy v oblasti krátkých časů. Hypotéza zda-li lze DRT využít na klasifikování distribuce hmotností ligninu se zdá být slibná, jak ukazuje tabulka 5.1. Šířka peaku nefrakcionované biopivy zahrnuje zbylé dvě frakce, což vede k domněnce, že funkční skupiny obsažené v jednotlivých frakcích se specifickou rezonanční frekvencí jsou přítomné současně v nefrakcionované biopive, což je důvod širšího peaku. Časová konstanta v elektrickém systému znamená jak rychle se vybije kondenzátor o kapacitě C odporem o hodnotě R . V případě elektrochemického systému jako jsou roztoky by časová konstanta mohla odrážet polarizaci řetězců. Rozdíly časů peaků jsou téměř zanedbatelné, avšak HMW lignin má časovou konstantu největší, poté LMW a nakonec nefrakcionovaná biopiva s nejkratším časem.

5.5 Roztoky ligninu Bäckhammer

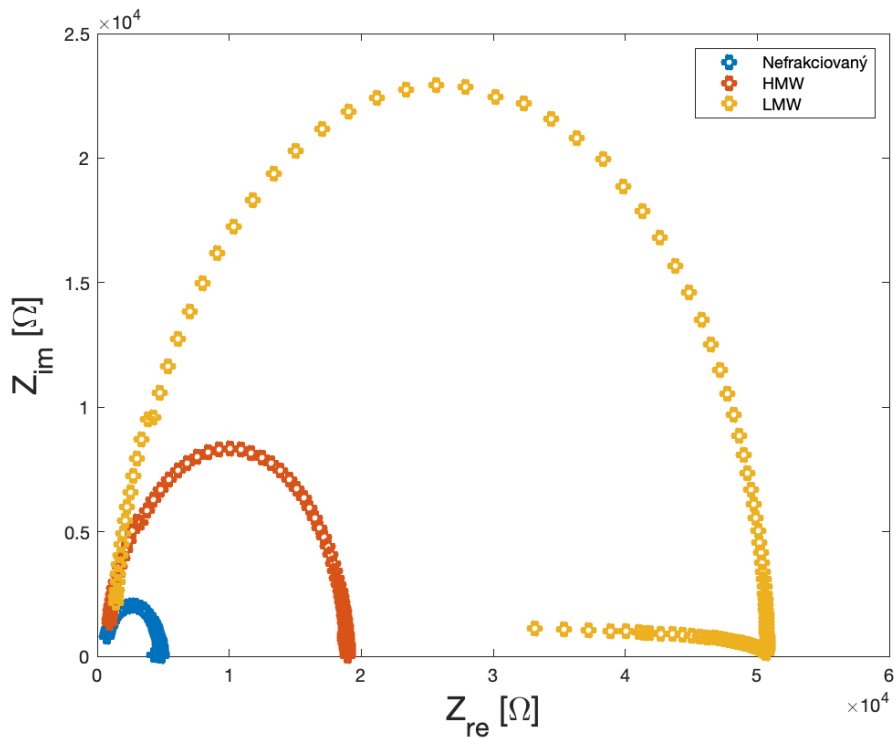
Bäckhammer lignin pochází ze švédských smrků, jedná se o velmi čistý lignin, s pouze stopovým množstvím síry. Roztoky Bäckhammer ligninu byly připraveny stejně jako roztoky Biopivy v koncentracích 45% HMW, 50% nefrakcionovaný a 55% LMW rozpuštěno v 8:2 DMAc:MeOH.



Obrázek 5.12: Bäckhammer Bodeho graf fázového posunu



Obrázek 5.13: Bäckhammer Bodeho graf absolutní impedance



Obrázek 5.14: Bäckhammer Nyquistův graf

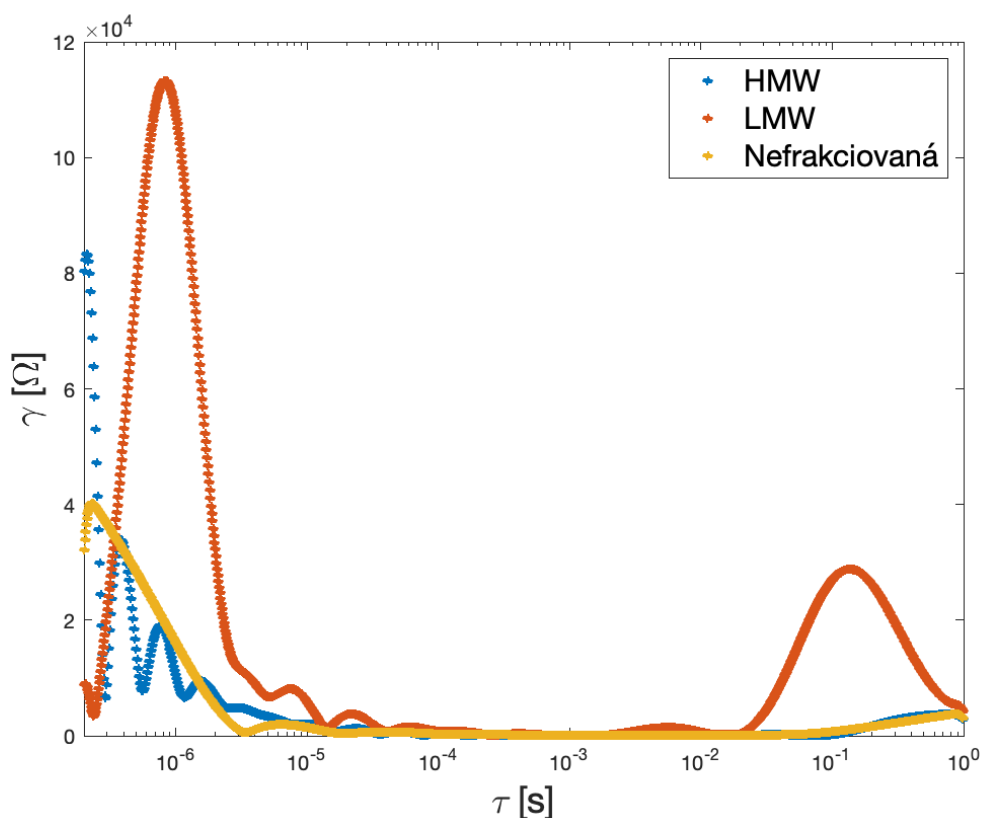
Fázový posun nenastává do hodnoty okolo 10 kHz, poté se fáze klesá, avšak nikde ne natolik, aby se jednalo o čisté kapacitní chování. Průběhy všech roztoků jsou si podobné s prvotním odporovým chováním, které souvisí s nízkou vodivostí.

Absolutní impedance je nejvyšší u LMW Bäckhammeru a nejnižší u nefrakcionovaného Bäckhammeru. Data z Bäckhammeru odpovídají těm naměřeným u Biopivy. I přesto, že se jedná o jiné stromy, mnoho jejich chemických vlastností zůstává podobných.

Nyquistův graf 5.14 ukazuje na relativně vysokou vodivost nefrakcionovaného ligninu, což může znovu ukazovat na vodivé funkční skupiny, které byly procesem frakcionace u zbylých ligninů odstraněny. Ve všech případech zde dochází k mírné induktanci, jak lze vidět přímkou vpravo u oblouku.

Charakterizace peaků u Bäckhammer ligninu nebyla provedena z důvodu nedostatečného rozsahu měřicí aparatury. Peaků u HMW a nefrakcionované frakce jsou částečně přítomny, ale nelze je na tomto rozsahu charakterizovat korektně.

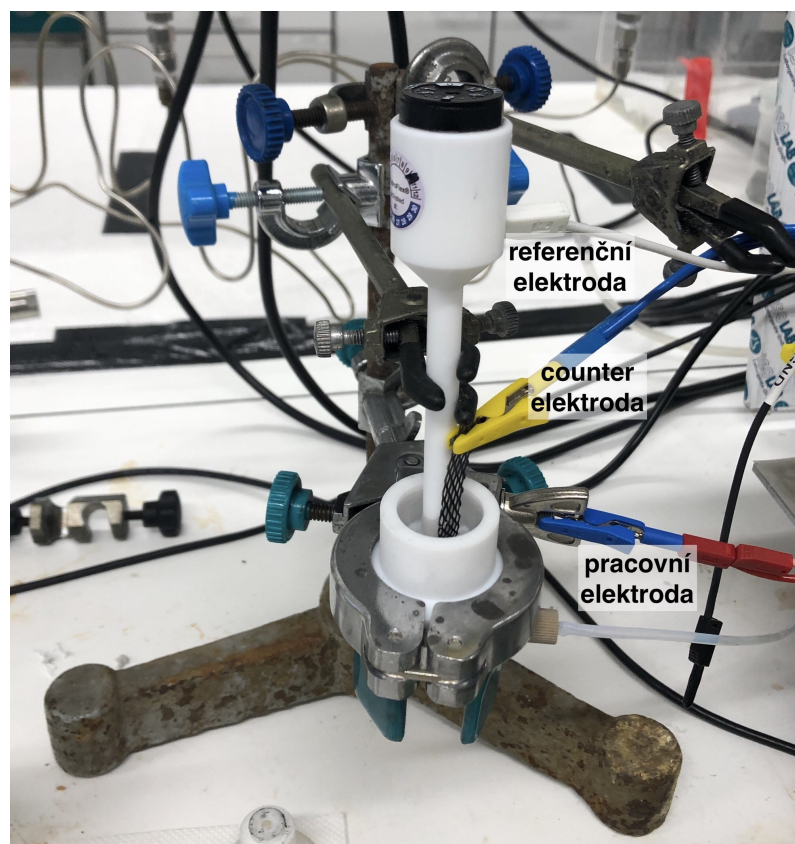
Z grafu DRT 5.15 lze opět vidět frakci HMW s několika peaky. Víceero peaků pravděpodobně naznačuje přítomnost různých funkčních skupin, které reagují na jiné časy. LMW má nejvyšší impedanci okolo 10^{-6} s a další peak má i na 10^{-1} s, což může ukazovat na větší funkční skupinu s pomalou odezvou.



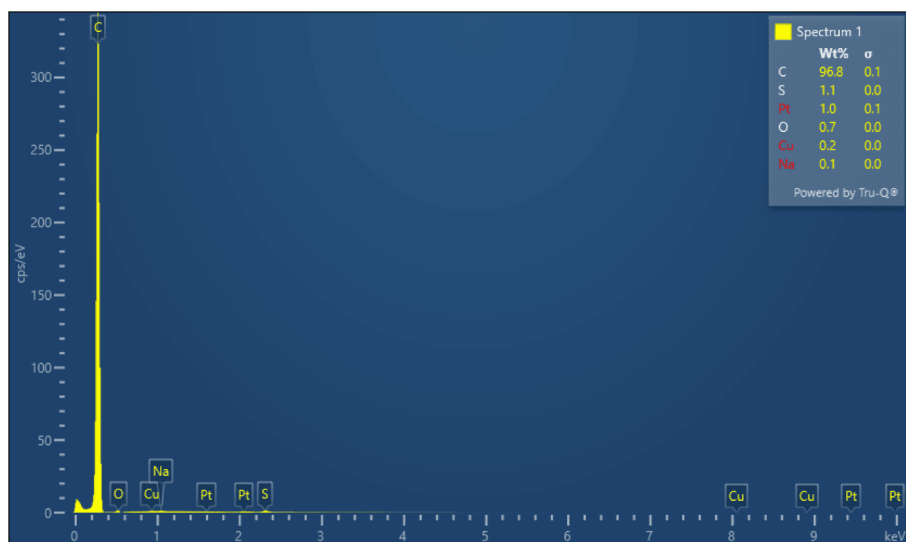
Obrázek 5.15: Bäckhammer DRT

5.6 Superkapacitor s uhlíkovými elektrodami z ligninu

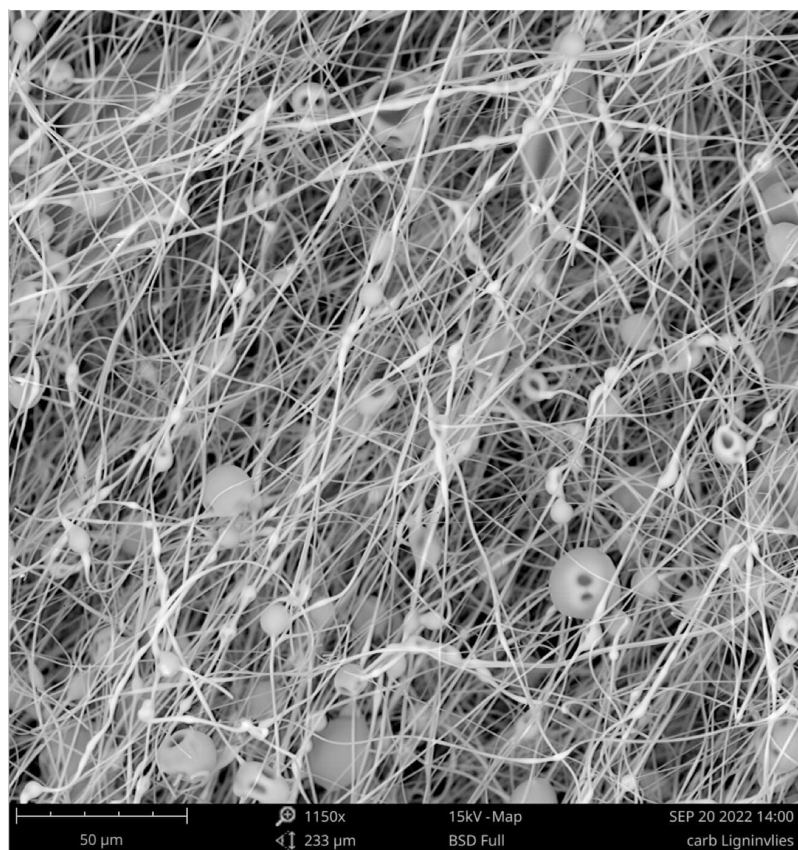
Roztok 45% HMW Bäckhammer ligninu rozpuštěný v 8:2 DMAc:MeOH byl zvlákněn na jehle o průměru 0,8 mm, při napětí 10 kV a frekvenci 30 Hz. Vzniklá vrstva byla stabilizována při 250 °C. Stabilizovaná vrstva byla poté karbonizována v dusíkové atmosféře při 870 °C za rychlosti 10 °C za minutu. Karbonizace probíhala za ochranné atmosféry dusíku. Při stálé teplotě 870 °C byl na vzorek přiveden plyný CO₂ za průtoku 80 litru za hodinu po dobu pěti minut. Vzorek byl poté ochlazen v dusíkové atmosféře. Po vysušení na 110 °C přes noc se ligninová vrstva aktivovaného uhlíku použila jako elektroda pro superkapacitor. Symetrický superkapacitor byl sestaven v inertní atmosféře dusíku, aby se zabránilo interakci elektrolytu se vzduchem. Z karbonizované vrstvy byly vyraženy kolečka o průměru 8 mm a nalepeny na proudový kolektor z hliníkové folie potažené vodivou uhlíkovou vrstvou. Jako elektrolyt byl zvolen TEMA BF₄ s objemem 200 μl a jako separátor byla použita vrstva z polypropylenu. Snímek aktivované vrstvy je vidět na obrázku 5.18. Pro superkapacitor byla následně změřena cyklická voltametrie z níž pak byly dopočteny hodnoty specifické kapacity a výkonu vzhledem k předem naměřené hmotnosti. Aktivovaná vrstva byla také analyzována metodou EDX, která ukázala vysokou čistotu vrstvy s obsahem 96,8% uhlíku. Drobné znečištění vzorku v podobě mědi je způsobeno zvlákněním vrstvy na měděnou pásku pro lepší manipulaci při stabilizaci.



Obrázek 5.16: Experimentální setup pro měření CV



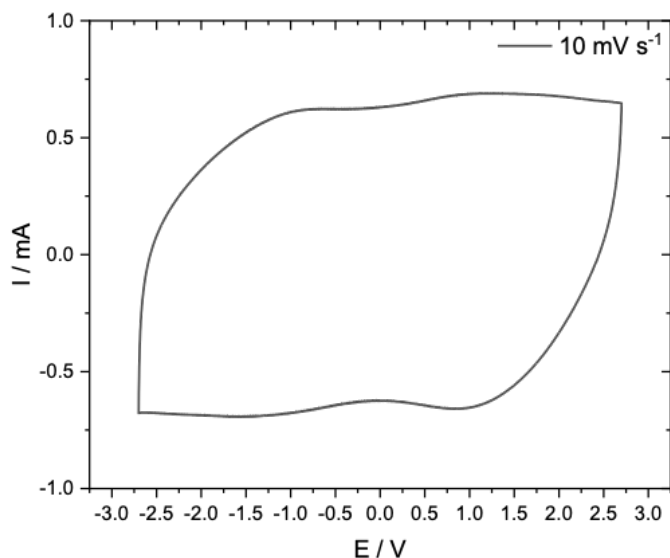
Obrázek 5.17: EDX analýza aktivované vrstvy



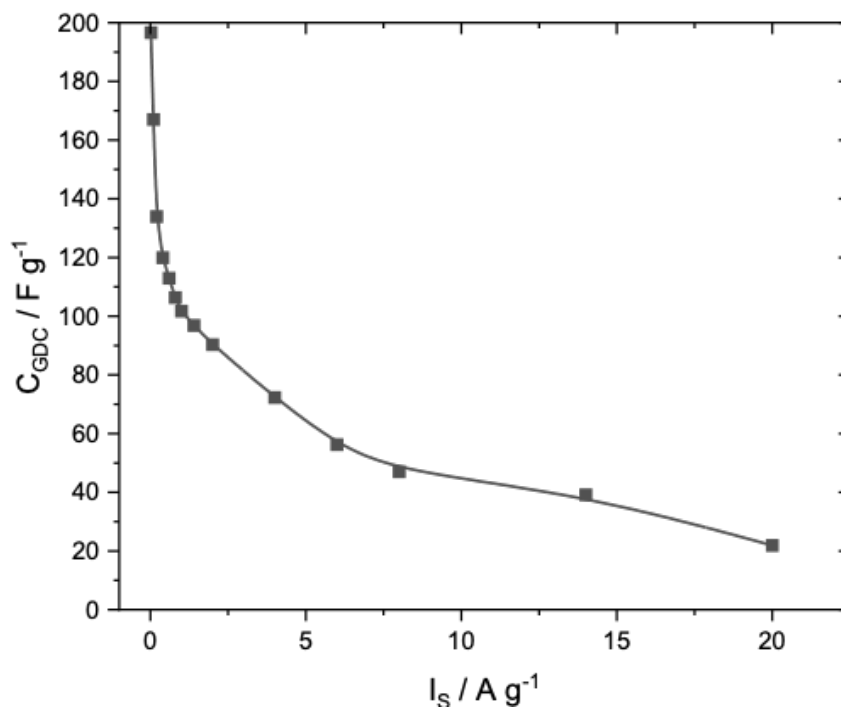
Obrázek 5.18: Aktivovaná vrstva ligninu

Analýza snímků z mikroskopu proběhla pomocí softwaru ImageJ. Střední hodnota průměru vláken vychází $1,58 \mu m \pm 0,57 \mu m$ ze 100 měřených vláken. Tato

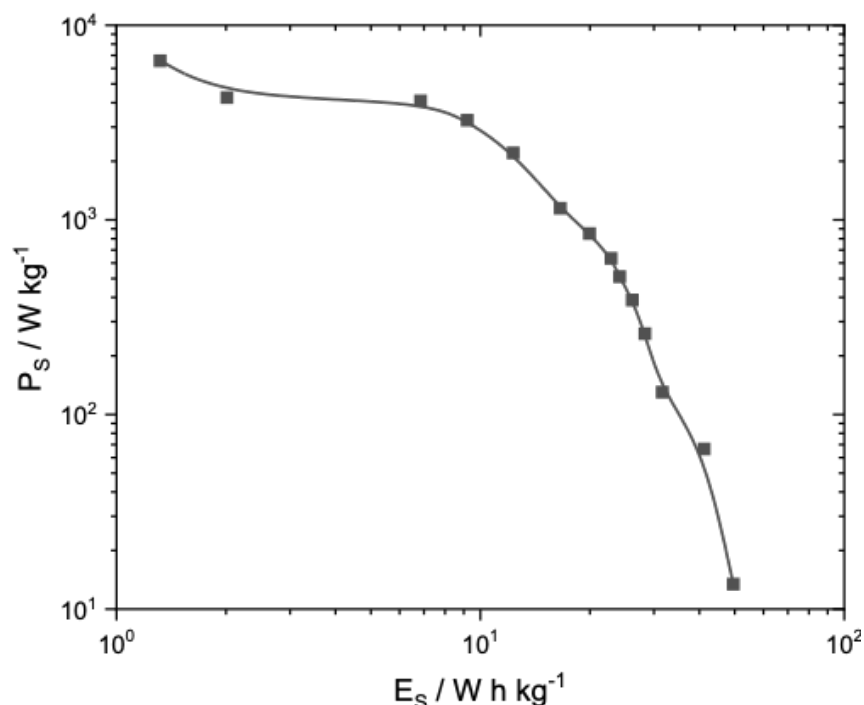
hodnota je relativně nízká oproti nekarbonizované vrstvě pohybující. Snížený průměr vláken umožňuje lepší difuzi elektrolytu a tím zlepšuje vlastnosti elektrod pro využití v superkapacitorech a potenciálně i dalších elektrochemických zařízeních typu baterie a palivové články, kde se difuzní vrstvy uplatňují. Na následujících grafech jsou prezentovány výsledky cyklické voltametrie elektrod z aktivované uhlíkové vrstvy na bázi HMW Bäckhammer ligninu coby součást měření superkapacitoru.



Obrázek 5.19: Závislost proudu na napětí



Obrázek 5.20: Specifická kapacitance vztažená na hmotnost



Obrázek 5.21: Specifický výkon vztažený na hmotnost

Voltamogram na obrázku 5.19 je relativně hladký, což je typické pro EDLC superkapacitor. Ve vrchní a spodní části grafu lze vidět mírné zakřivení připisované pseudokapacitanci způsobené možnou redoxní reakcí elektrolytu na elektrodě. Jedná se však o minimální reakci a to díky sestavení superkapacitoru v inertní atmosféře. Uhlíková vrstva vykazuje vysoké hodnoty specifické kapacity o hodnotě 196 F g^{-1} při velmi nízkém specifickém proudu $0,02 \text{ A g}^{-1}$ jak lze vidět na obrázku 5.20. Při specifickém proudu $0,1 \text{ A g}^{-1}$ se hodnota specifické kapacity stále drží relativně vysoko na hodnotě 167 F g^{-1} . Od vyšších hodnot specifického proudu však dochází k exponenciálnímu poklesu specifické kapacity, což je častý případ EDLC superkapacitorů, i přesto se jedná o rychlý pokles. Hustota energie při $0,02 \text{ A g}^{-1}$ je velmi vysoká o hodnotě $49,5 \text{ W h kg}^{-1}$.

metoda přípravy elektrody	hustota energie [Wh/kg]	článek
aktivovaná vlákenná vrstva	49,5	zde
Tvrdá šablona	92	[43]
Měkká šablona	28,9	[44]
morfologicky upraveno	74	[45]
Samo šablona	90	[46]

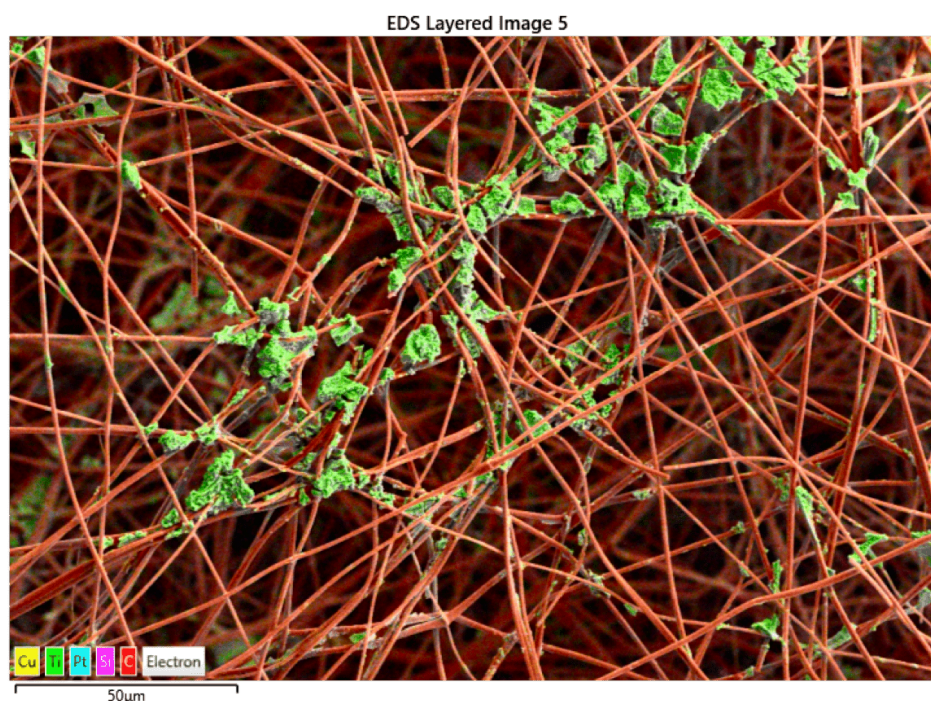
Tabulka 5.2: Přehled hustoty energie uhlíkových superkapacitorů

Srovnání z tabulky 5.2 ukazuje, že superkapacitor na bázi ligninu se v porovnání z konkurenčním výzkumem drží v podobných hodnotách. Aktivace uhlíkové vrstvy však proběhla jen jednokrokově, což vede k domněnce, že by do budoucna

šlo hustotu energie posunout výše, a to vytvořením více pórů navazující aktivací v páře nebo také přidání porézního materiálu jako polyethylen oxid (PEO), který po vypálení nechává ve struktuře póry. Záběr budoucí práce bude soustředěn na optimalizaci energetické hustoty, cyklovatelnosti a specifické kapacity pomocí nové výroby poréznějších vrstev.

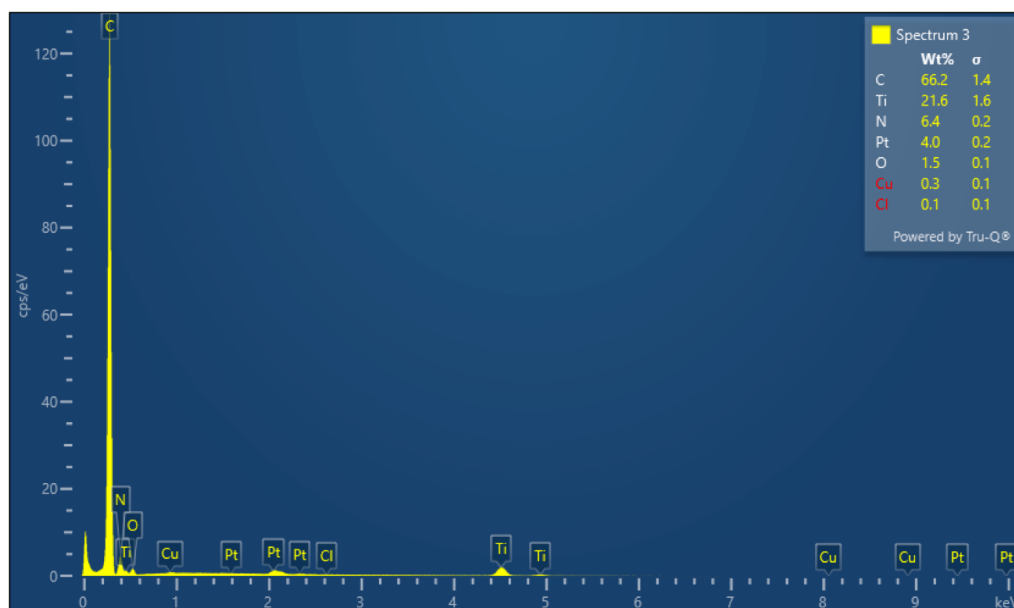
5.7 TiON Pt povrchová úprava elektrod

Ve spolupráci s National Institute of Chemistry v Ljubljani byly vrstvy ligninu podrobeny povrchové úpravě pro využití v oblasti elektrokatalýzy a potencionálně palivových článcích. TiON neboli titanium oxynitride s obecným vzorcem $TiON_x$ byl aplikován jako povrchová úprava vlákenné vrstvy s vysokou stabilitou a dobrou vodivostí. V současné době se hojně využívá jako porézní substrát pro katalyticky aktivní částice jako je Iridium nebo v případě této práce Platina. Jako elektrolyt byl použit roztok 1 M H_2SO_4 pro všechna měření.

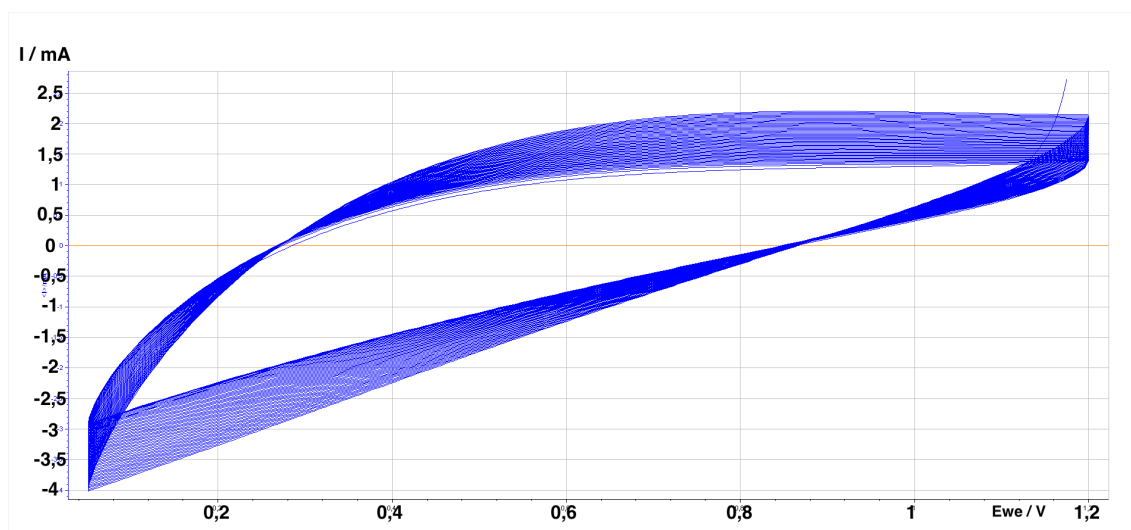


Obrázek 5.22: Snímek SEM TiON vlákenné karbonizované vrstvy s Pt nanočásticemi

Na snímku 5.22 je vidět vlákenná vrstva karbonizovaného ligninu s nanosenou vrstvou TiON. Střední hodnota průměru vláken vychází $1,43 \mu m \pm 0,63 \mu m$ ze 100 proměřených vláken. Analýza EDX na snímku 5.23 ukazuje 66% podíl uhlíku z podkladové vrstvy karbonizovaného ligninu. Ze snímku je zároveň vidět elementární rozložení, kde červeně jsou vyznačena uhlíková vlákna karbonizované vrstvy, zeleně ložiska titanu a v nich drobné množství platinových nanočástic modře. Poměrné zastoupení prvků lze vyčíst z EDX grafu na obrázku 5.23.

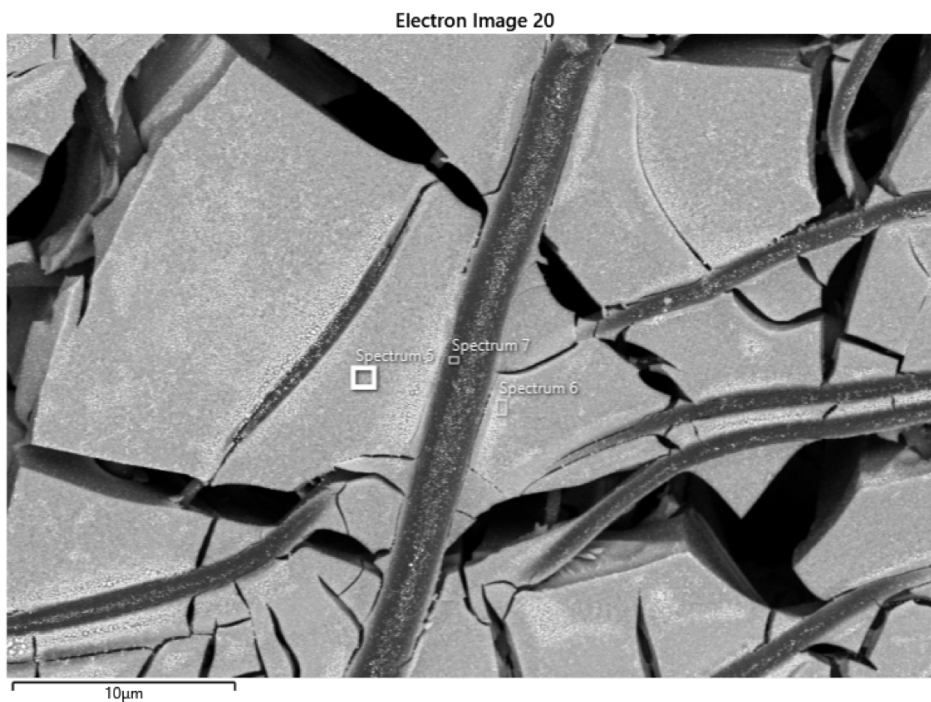


Obrázek 5.23: Spektrum EDX TiON vlákně karbonizované vrstvy s Pt nanočásticemi

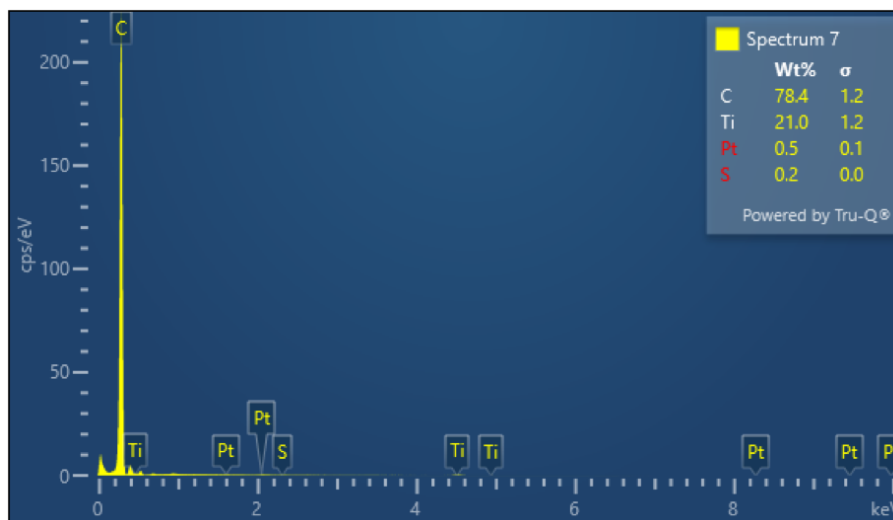


Obrázek 5.24: CV vlákně karbonizované vrstvy TiON s Pt nanočásticemi

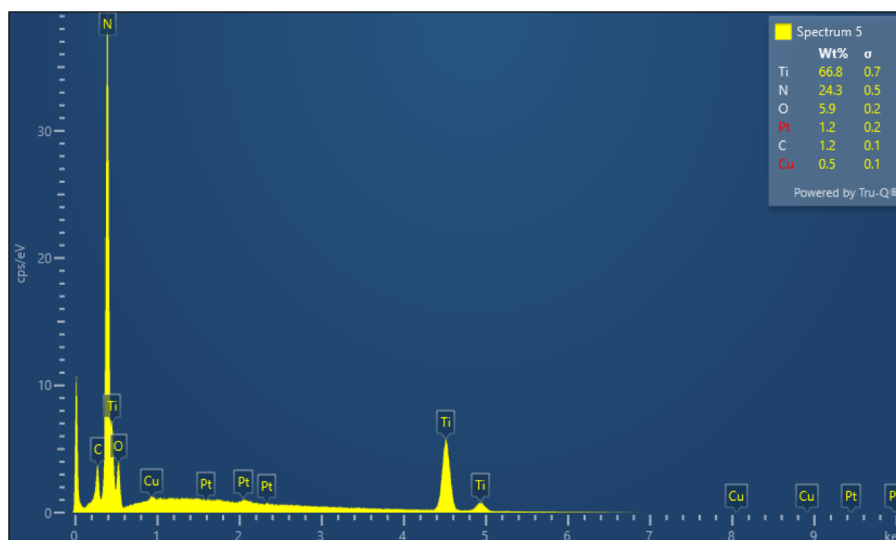
Další měření proběhlo na vzorku nekarbonizované vrstvy ligninu s přídavkem TiON. Snímek vrstvy je vidět na obrázku 5.25. EDX spektra byly pořízeny z oblasti vlákně struktury 5.26 i TiON klastru 5.27. Přítomnost uhlíku v nekarbonizované vrstvě je výrazně nižší, vzhledem k přítomnosti zbylých funkčních skupin a také nově naneseného TiON.



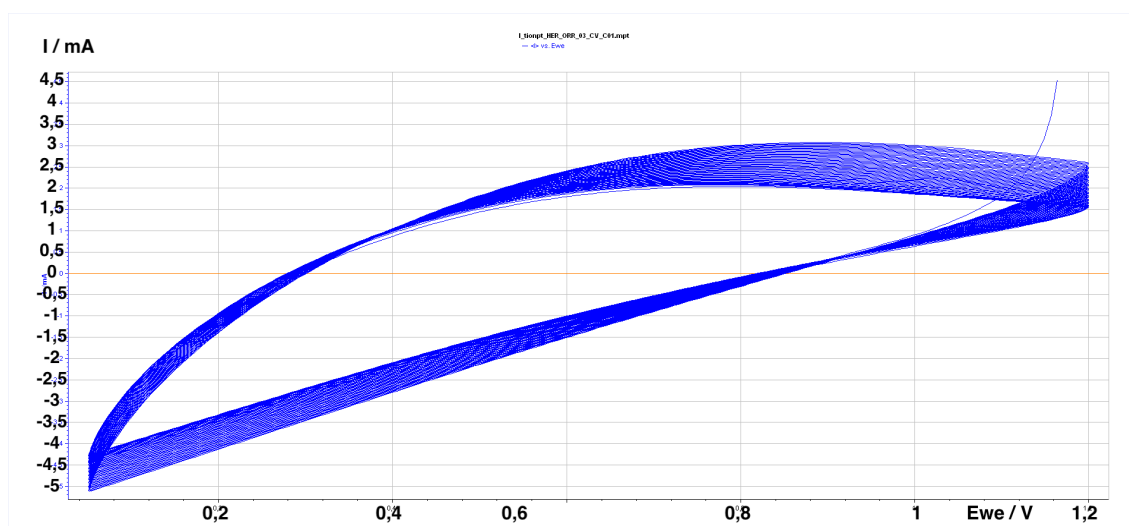
Obrázek 5.25: Snímek SEM TiON vlákenné stabilizované vrstvy s Pt nanočásticemi



Obrázek 5.26: Spektrum vlákna ze stabilizované vrstvy



Obrázek 5.27: Spektrum TiON klastru na vlákně



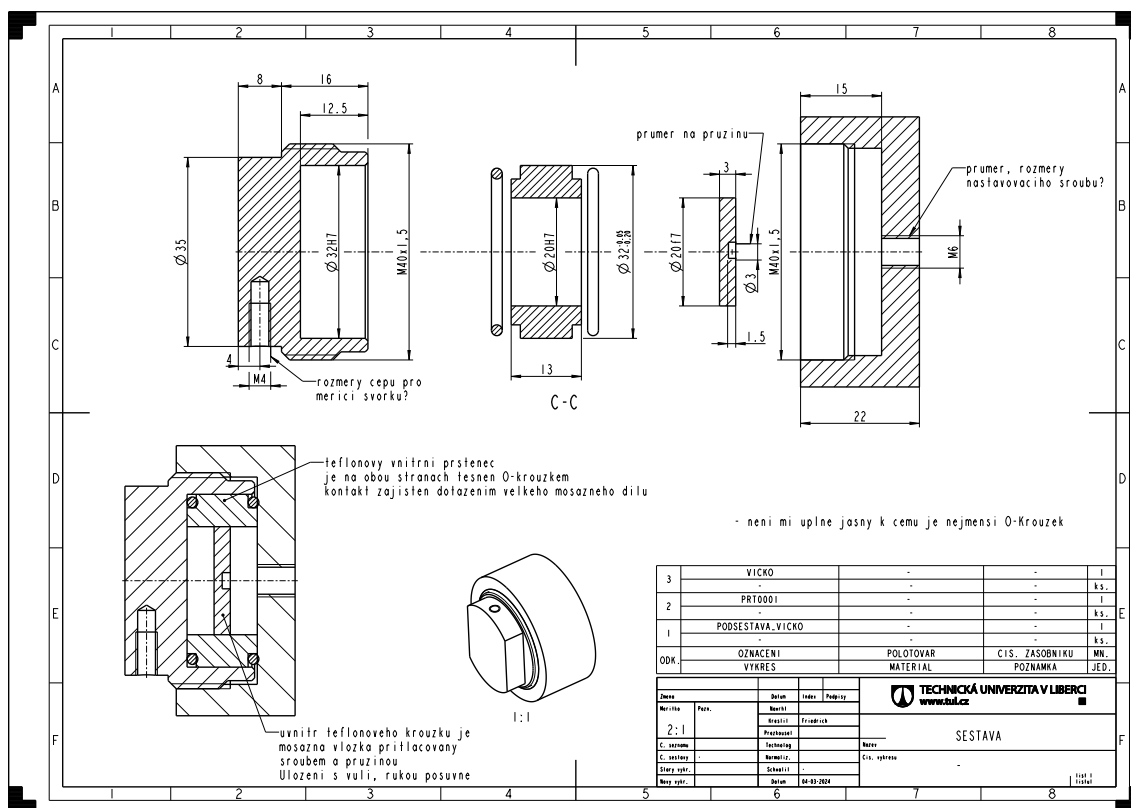
Obrázek 5.28: CV vlákně stabilizované vrstvy TiON s Pt nanočásticemi

Z cyklické voltametrie stabilizované vrstvy TiON s Pt nanočásticemi 5.28 a karbonizované vrstvy TiON s Pt nanočásticemi 5.24 lze vidět hladký průběh voltametrické závislosti. Tento průběh je odlišný od grafu popisující katalytické účinky platiny, který je dlouhodobě dobře zdokumentovaný a ukázaný na obrázku 4.2. Z grafů tedy plyne, že ke katalýze na povrchu vrstev nedochází. I přes relativně vysoký podíl platiny se katalytické chování neprojevuje.

Důvod může být v poréznosti vrstvy, kdy jsou platinové částice chyceny uvnitř a nikoliv na povrchu, kde pak nemohou interagovat s elektrolytem. Ze snímku 5.22 je také vidět klastry TiON nerovnoměrně rozesté po vrstvě namísto celoplošné homogenní vrstvy. Ligninové vrstvy se v tomto případě neprokázali jako vhodný nosič pro katalytické částice.

5.8 Výhledy do budoucna

Pro opakovatelné měření superkapacitorů je potřeba upevnit vzorek mezi dvě vodičové elektrody s odstíněným elektrickým polem uvnitř sestavy. K tomu slouží držák Swagelokova typu. Držák je rozkreslen na obrázku 5.29.



Obrázek 5.29: Držák pro dvuelektrodové měření kapacitorů

Držák byl navržen pro dvuelektrodové měření impedanční spektroskopie podle internetové předlohy. Výkres byl zhotoven na fakultě strojní. K vytvoření držáku nedošlo avšak jednorázový držák na základní měření roztoků postačil. Pro měření superkapacitorů je nutné mít pevněji zafixované elektrody a uzavíratelný držák, aby nedocházelo ke interakci s prostředím.

Dalším krokem bude proměření polymerů jejichž molekulová hmotnost je již předem známá jako je tomu u polystyrenu nebo polyethylen oxidu. Z těchto měření pak vygenerovat DRT a vyhodnotit zda hypotéza o testování rozložení molekulových hmotností je opravdu validní.

Z tabulky 5.2 je vidět, že i přes poměrně vysokou hodnotu E_d je stále možnost zlepšení oproti současnému stavu uhlíkových elektrod. Do budoucna bude na zvlákněnou ligninovou vrstvu navíc nanášena suspenze ligninu, což by mělo vést na poréznější strukturu. Druhý krok vytvoření poréznější elektrody bude přidavek polyethylen oxidu do roztoku ligninu. Polyethylen oxid po vypálení vytváří póry ve struktuře elektrody a zvýší tak měrný povrch, čímž by se měla zároveň zlepšit i E_d .

6 Závěr

Cílem této práce bylo přiblížit využití impedanční spektroskopie pro systémy uchování energie a to konkrétně pro superkapacitory, které jsou konstrukčně nejsnazší a proto byly zvoleny jako prvotní předmět výzkumu. Hlavním cílem práce byla výroba uhlíkových vrstev pro elektrody superkapacitorů a její optimalizace za pomoci impedanční spektroskopie. Materiálem pro výrobu uhlíkových vrstev byl zvolen lignin coby organická makromolekula obsahující velké množství uhlíku. Hlavním parametrem pro úspěšnou karbonizaci ligninu je jeho molekulová hmotnost, kdy vysokomolekulární lignin vykazuje rychlejší karbonizovatelnost. Nízkomolekulární frakce ligninů je používána spíše pro metodu melt spinningu, neboť je coby termoplast lépe tavitelný. Dále se z impedančního měření ukázalo, že teplota hraje významnou v procesu zvlákňování. Roztoky ligninu po vychladnutí zvyšují svou impedanci a stávají se viskóznějšími. Pro zamezení ochlazování roztoku ligninu během zvlákňování se do budoucna plánuje ohřev. Avšak vzhledem k vysokému napětí je nejdříve nutné vhodně odizolovat topné těleso, aby nedocházelo ke zkratu. Roztoky různých frakcí ligninu byly podrobeny impedanční spektroskopii a data přepočítány na DRT spektrum. DRT spektrum změřené u roztoků biopivy vedlo na hypotézu, zda je možné pomocí impedanční spektroskopie měřit molekulové hmotnosti přírodních polymerů. Z grafu 5.11 se ukazuje širší peak relaxačních časů u nefrakcionované biopivy, který zahrnuje peaky obou frakcí z ní vyseparované. U Bäckhammeru se stejná korelace neukázala, což však nutně nevyvrací hypotézu, jak lze vidět na obrázku 1.2, frakce Bäckhammer ligninu jsou zde zastoupeny i mimo spektrum nefrakcionované frakce. Peaky v Bäckhammer DRT spektru se nacházely na hranici možností přístroje, proto je pro ověření hypotézy nutné do budoucna měření provést v rozsahu vyšších frekvencí. Data z DRT analýzy roztoků posloužila k testování střídavého zvlákňování, avšak frekvence peaků se neprokázaly být efektivní. To lze připsat odlišné povaze relaxačních časů zvlákňování od relaxačního času RC obvodu. Reálný systém střídavého zvlákňování se zdá být složitější a vyžaduje fitování důmyslnějšího modelu, pro lepší pochopení samotného procesu. Zvlákňování HMW roztoků ligninu probíhá stále nejlépe okolo relativně nízkých frekvencí 30 Hz, i přesto že v této oblasti se žádné abnormální peaky nenachází. Finální produkt byl superkapacitor ze vlákněné ligninové vrstvy, která byla karbonizována a aktivována pro zlepšení vodivosti a specifického povrchu. Uhlíková elektroda z ligninu dosahuje velmi vysoké hodnoty specifické energie o hodnotě $49,5 \text{ W h kg}^{-1}$. Povrchová úprava elektrod pomocí TiON s Pt nanočásticemi nevedla k měřitelným katalytickým výsledkům i přes relativně vysoký obsah platiny. Z toho lze usuzovat, že do budoucna je potřeba nanášet TiON matici rovnoměrněji, aby se nanočástice Pt uchovaly na povrchu matrice, nikoliv uvnitř vláken, kde nemohou přispět ke katalýze elektrolytu.

Použitá literatura

- [1] TONG, Yao et al. Lignin-derived electrode materials for supercapacitor applications: progress and perspectives. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2023, roč. 11, č. 3, s. 1061–1082 [cit. 2024-04-09]. ISSN 2050-7488, ISSN 2050-7496. Dostupné z DOI: [10.1039/D2TA07203C](https://doi.org/10.1039/D2TA07203C).
- [2] KARUNARATHNA, Menisha S. a Rhett C. SMITH. Valorization of Lignin as a Sustainable Component of Structural Materials and Composites: Advances from 2011 to 2019. *Sustainability* [online]. 2020, roč. 12, č. 2, s. 734 [cit. 2024-04-14]. ISSN 2071-1050. Dostupné z DOI: [10.3390/su12020734](https://doi.org/10.3390/su12020734).
- [3] ERDOCIA, Xabier et al. Lignin extraction and isolation methods. In: *Lignin-Based Materials for Biomedical Applications* [online]. Elsevier, 2021, s. 61–104 [cit. 2024-04-28]. ISBN 978-0-12-820303-3. Dostupné z DOI: [10.1016/B978-0-12-820303-3.00004-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820303-3.00004-7).
- [4] DOHERTY, William O.S., Payam MOUSAVIOUN a Christopher M. FELLOWS. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial Crops and Products*. 2011, roč. 33, č. 2, s. 259–276. ISSN 0926-6690. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.022>.
- [5] VISHTAL, Alexey a Andrzej KRASLAWSKI. Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources*. 2011, roč. 6, s. 3547–3568. Dostupné z DOI: [10.15376/biores.6.3.vishtal](https://doi.org/10.15376/biores.6.3.vishtal).
- [6] GRAVITIS, Janis a Motoyuki SUZUKI. Biomass Refinery -A Way to Produce Value Added Products and Base for Agricultural Zero Emissions System. 2011.
- [7] LANGE, Heiko, Silvia DECINA a Claudia CRESTINI. Oxidative upgrade of lignin – Recent routes reviewed. *European Polymer Journal*. 2013, roč. 49, č. 6, s. 1151–1173. ISSN 0014-3057. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.03.002>.
- [8] ARAÚJO, Luísa Carvalho Pereira et al. Kraft lignin fractionation by organic solvents: Correlation between molar mass and higher heating value. *Biore-source Technology*. 2020, roč. 314, s. 123757. ISSN 0960-8524. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123757>.

- [9] MÖRCK, Roland, Anders REIMANN a Knut P. KRINGSTAD. Fractionation of Kraft Lignin by Successive Extraction with Organic Solvents. III. Fractionation of Kraft Lignin from Birch. *Holzforschung* [online]. 1988, roč. 42, č. 2, s. 111–116 [cit. 2024-05-08]. ISSN 0018-3830, ISSN 1437-434X. Dostupné z DOI: [10.1515/hfsg.1988.42.2.111](https://doi.org/10.1515/hfsg.1988.42.2.111).
- [10] PARIS, C., P. A. OLIVIER a G. BERNHART. Modelling of the thermokinetic behaviour and the phases transitions of a carbon/polymeric composite submitted to high heating rate ramps. *International Journal of Material Forming* [online]. 2010, roč. 3, s. 639–642 [cit. 2024-04-28]. ISSN 1960-6206, ISSN 1960-6214. Dostupné z DOI: [10.1007/s12289-010-0851-8](https://doi.org/10.1007/s12289-010-0851-8).
- [11] EDIE, D.D. The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. *Carbon* [online]. 1998, roč. 36, č. 4, s. 345–362 [cit. 2024-04-28]. ISSN 00086223. Dostupné z DOI: [10.1016/S0008-6223\(97\)00185-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00185-1).
- [12] XU, Wenlong, Binjie XIN a Xue YANG. Carbonization of electrospun polyacrylonitrile (PAN)/cellulose nanofibril (CNF) hybrid membranes and its mechanism. *Cellulose* [online]. 2020, roč. 27, č. 7, s. 3789–3804 [cit. 2024-04-28]. ISSN 0969-0239, ISSN 1572-882X. Dostupné z DOI: [10.1007/s10570-020-03006-y](https://doi.org/10.1007/s10570-020-03006-y).
- [13] RODRIGUEZ-MIRASOL, J., T. CORDERO a J. J. RODRIGUEZ. Activated carbons from carbon dioxide partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy & Fuels* [online]. 1993, roč. 7, č. 1, s. 133–138 [cit. 2024-04-28]. ISSN 0887-0624, ISSN 1520-5029. Dostupné z DOI: [10.1021/ef00037a021](https://doi.org/10.1021/ef00037a021).
- [14] BHATI, Surendra et al. Study on effect of chemical impregnation on the surface and porous characteristics of activated carbon fabric prepared from viscose rayon. *Carbon letters* [online]. 2014, roč. 15, č. 1, s. 45–49 [cit. 2024-04-29]. Dostupné z DOI: [10.5714/CL.2014.15.1.045](https://doi.org/10.5714/CL.2014.15.1.045).
- [15] HÄGGSTRÖM, Fredrik a Jerker DELSING. *Energy Harvesting and Systems*. 2018, roč. 5, č. 3-4, s. 43–51. Dostupné z DOI: [doi:10.1515/ehs-2018-0010](https://doi.org/10.1515/ehs-2018-0010).
- [16] DRUMMOND, R. et al. Overcoming diffusion limitations in supercapacitors using layered electrodes. *Journal of Power Sources*. 2019, roč. 433, s. 126579. Dostupné z DOI: [10.1016/j.jpowsour.2019.04.107](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.107).
- [17] FUNABASHI, Toshihisa. Chapter 1 - Introduction. In: FUNABASHI, Toshihisa (ed.). *Integration of Distributed Energy Resources in Power Systems*. Academic Press, 2016, s. 1–14. ISBN 978-0-12-803212-1. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803212-1.00001-5>.
- [18] SCHOEMAKER, F. et al. Experimental Validation of the Electrokinetic Theory and Development of Seismoelectric Interferometry by Cross-Correlation. *International Journal of Geophysics*. 2012, roč. 2012. Dostupné z DOI: [10.1155/2012/514242](https://doi.org/10.1155/2012/514242).

- [19] AUGUSTYN, Veronica, Patrice SIMON a Bruce DUNN. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science* [online]. 2014, roč. 7, č. 5, s. 1597 [cit. 2024-04-14]. ISSN 1754-5692, ISSN 1754-5706. Dostupné z DOI: [10.1039/c3ee44164d](https://doi.org/10.1039/c3ee44164d).
- [20] PAN, S. et al. Recognition of ionic liquids as high-voltage electrolytes for supercapacitors. *Frontiers in Chemistry*. 2020, roč. 8. Dostupné z DOI: [10.3389/fchem.2020.00261](https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00261).
- [21] ALIPOORI, Saeideh et al. Review of PVA-based gel polymer electrolytes in flexible solid-state supercapacitors: Opportunities and challenges. *Journal of Energy Storage*. 2020, roč. 27, s. 101072. ISSN 2352-152X. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101072>.
- [22] OHNO, H. ELECTROLYTES | Ionic Liquids . In: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier, 2013. ISBN 978-0-12-409547-2. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.01185-9>.
- [23] DENNIS, J. O. et al. A review of current trends on polyvinyl alcohol (pva)-based solid polymer electrolytes. *Molecules*. 2023, roč. 28, s. 1781. Dostupné z DOI: [10.3390/molecules28041781](https://doi.org/10.3390/molecules28041781).
- [24] ZHOU, Tao et al. Poly(ionic liquid) hydrogels exhibiting superior mechanical and electrochemical properties as flexible electrolytes. *J. Mater. Chem. A*. 2016, roč. 4, s. 1112–1118. Dostupné z DOI: [10.1039/C5TA08166A](https://doi.org/10.1039/C5TA08166A).
- [25] RUCH, P.W. et al. Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages. *Electrochimica Acta*. 2010, roč. 55, č. 15, s. 4412–4420. ISSN 0013-4686. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.064>.
- [26] RUCH, P.W. et al. Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages. *Electrochimica Acta*. 2010, roč. 55, č. 15, s. 4412–4420. ISSN 0013-4686. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.064>.
- [27] ABDALLAH, Thamra, Daniel LEMORDANT a Bénédicte CLAUDE-MONTIGNY. Are room temperature ionic liquids able to improve the safety of supercapacitors organic electrolytes without degrading the performances? *Journal of Power Sources*. 2012, roč. 201, s. 353–359. ISSN 0378-7753. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.115>.
- [28] SATO, Takaya, Gen MASUDA a Kentaro TAKAGI. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications. *Electrochimica Acta*. 2004, roč. 49, č. 21, s. 3603–3611. ISSN 0013-4686. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.030>.
- [29] ARORA, Pankaj a Zhengming (John) ZHANG. Battery Separators. *Chemical Reviews*. 2004, roč. 104, č. 10, s. 4419–4462. Dostupné z DOI: [10.1021/cr020738u](https://doi.org/10.1021/cr020738u). PMID: 15669158.

- [30] KARABELLI, D. et al. Poly(vinylidene fluoride)-based macroporous separators for supercapacitors. *Electrochimica Acta* [online]. 2011, roč. 57, s. 98–103 [cit. 2024-04-28]. ISSN 00134686. Dostupné z DOI: [10.1016/j.electacta.2011.03.033](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.033).
- [31] MEI, Bing-Ang et al. Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018, roč. 122, č. 1, s. 194–206. Dostupné z DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b10582](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10582).
- [32] *EIS Data Plotting* [online]. 2023. [cit. 2024-04-19]. Dostupné z: <https://pineresearch.com/shop/kb/theory/eis-theory/eis-data-plotting/>.
- [33] HERNÁNDEZ-BALAGUERA, Enrique et al. Parameterization of the apparent chemical inductance of metal halide perovskite solar cells exhibiting constant-phase-element behavior. *Journal of Power Sources* [online]. 2023, roč. 560, s. 232614 [cit. 2024-04-10]. ISSN 03787753. Dostupné z DOI: [10.1016/j.jpowsour.2022.232614](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232614).
- [34] BERTOK, Tomas et al. Ultrasensitive impedimetric lectin based biosensor for glycoproteins containing sialic acid. *Microchimica Acta* [online]. 2013, roč. 180, č. 1, s. 151–159 [cit. 2024-05-09]. ISSN 0026-3672, ISSN 1436-5073. Dostupné z DOI: [10.1007/s00604-012-0902-6](https://doi.org/10.1007/s00604-012-0902-6).
- [35] LASIA, Andrzej. Modeling of Experimental Data. In: *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York, NY: Springer New York, 2014, s. 301–321. ISBN 978-1-4614-8933-7. Dostupné z DOI: [10.1007/978-1-4614-8933-7_14](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7_14).
- [36] SANTONI, Francesco et al. A guide to equivalent circuit fitting for impedance analysis and battery state estimation. *Journal of Energy Storage*. 2024, roč. 82, s. 110389. ISSN 2352-152X. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110389>.
- [37] YRJÄNÄ, Ville. DearEIS - A GUI program for analyzing impedancespectra. *Journal of Open Source Software* [online]. 2022, roč. 7, č. 80, s. 4808 [cit. 2024-05-02]. ISSN 2475-9066. Dostupné z DOI: [10.21105/joss.04808](https://doi.org/10.21105/joss.04808).
- [38] BOUKAMP, Bernard A. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immitance Data Validation. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1995, roč. 142, č. 6, s. 1885–1894 [cit. 2024-03-22]. ISSN 0013-4651, ISSN 1945-7111. Dostupné z DOI: [10.1149/1.2044210](https://doi.org/10.1149/1.2044210).
- [39] GOMAA, Esam A., Amr NEGM a Reham M. ABU-QARN. Cyclic voltammetry study of the electrochemical behavior of vanadyl sulfate in absence and presence of antibiotic. *Measurement*. 2018, roč. 125, s. 645–650. ISSN 0263-2241. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.05.046>.
- [40] DO, Chi Linh et al. Properties of Pt/C nanoparticle catalysts synthesized by electroless deposition for proton exchange membrane fuel cell. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2013, roč. 4, č. 3, s. 035011 [cit. 2024-05-08]. ISSN 2043-6262. Dostupné z DOI: [10.1088/2043-6262/4/3/035011](https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/3/035011).

- [41] CZAGANY, Mate et al. Supercapacitors: An Efficient Way for Energy Storage Application. *Materials* [online]. 2024, roč. 17, č. 3, s. 702 [cit. 2024-05-08]. ISSN 1996-1944. Dostupné z DOI: [10.3390/ma17030702](https://doi.org/10.3390/ma17030702).
- [42] *Choosing Between 2-Terminal and 4-Terminal Impedance Measurements* [online]. 2023. [cit. 2024-04-19]. Dostupné z: <https://www.zhinst.com/europe/en/blogs/choosing-between-2-terminal-and-4-terminal-impedance-measurements>.
- [43] LI, Jiaming et al. Simple and scalable synthesis of hierarchical porous carbon derived from cornstalk without pith for high capacitance and energy density. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020, roč. 8, č. 3, s. 1469–1479.
- [44] LI, Weizheng et al. Use of Gemini surfactant as emulsion interface microreactor for the synthesis of nitrogen-doped hollow carbon spheres for high-performance supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*. 2020, roč. 384, s. 123309.
- [45] YANG, Binbin, Wei ZHANG a Weitao ZHENG. Unlocking the full energy densities of carbon-based supercapacitors. *Materials Research Letters* [online]. 2023, roč. 11, č. 7, s. 517–546 [cit. 2024-05-09]. ISSN 2166-3831. Dostupné z DOI: [10.1080/21663831.2023.2183783](https://doi.org/10.1080/21663831.2023.2183783).
- [46] DENG, Xiaoyang et al. Boosting the capacitive storage performance of MOF-derived carbon frameworks via structural modulation for supercapacitors. *Energy Storage Materials*. 2019, roč. 23, s. 491–498.
- [47] ZHANG, H. et al. Environmentally friendly and self-healable supercapacitors realized by a nacl-penetrable polyampholyte conductive hydrogel. *ACS Applied Energy Materials*. 2024, roč. 7, s. 499–507. Dostupné z DOI: [10.1021/acsaem.3c02440](https://doi.org/10.1021/acsaem.3c02440).
- [48] XU, P. et al. A zwitterionic gel electrolyte for efficient solid-state supercapacitors. *Nature Communications*. 2016, roč. 7. Dostupné z DOI: [10.1038/ncomms11782](https://doi.org/10.1038/ncomms11782).
- [49] LIU, X. et al. Tough ionogel-in-mask hybrid gel electrolytes in supercapacitors with durable pressure and thermal tolerances. *Energy Technology*. 2016, roč. 5, s. 220–224. Dostupné z DOI: [10.1002/ente.201600251](https://doi.org/10.1002/ente.201600251).