

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



Příprava polymerních nanokompozitů pro skladování elektrické energie

Diplomová práce

| | |
|--------------------------|---------------------------|
| Autor práce: | Bc. Matěj Fadler |
| Studijní program: | Chemie |
| Obor: | Materiálová chemie |
| Forma studia: | Prezenční |
| Vedoucí diplomové práce: | Ing. Vojtěch Kupka, Ph.D. |

Olomouc, 2022

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou prací vypracoval samostatně pod vedením Ing. Vojtěcha Kupky, Ph.D. Veškeré literární prameny a informace použité k vypracování této práce jsou uvedeny v seznamu literatury, který je součástí této práce. Souhlasím se zveřejněním diplomové práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách.

V Olomouci dne.....

Podpis.....

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Vojtěchu Kupkovi, Ph.D. za odborné vedení práce, přínosné konzultace, trpělivost a skvělý přístup. Poděkování patří také Mgr. Ivanu Dědkovi, Mgr. Janu Pauswangovi a Mgr. Veronice Šedajové za pomoc a cenné rady, dále pak Mgr. Janě Stráské za charakterizaci částic pomocí TEM, Mgr. Josefu Kašíkovi, Ph.D. za změření rentgenové difrakce vzorků a Eirini Ioannou, Ph.D. za charakterizaci filmů pomocí SEM. V neposlední řadě bych chtěl moc poděkovat mé snoubence Kateřině Svobodové za neutuchající podporu a trpělivost.

Bibliografická identifikace

| | |
|---------------------|--|
| Autor: | Bc. Matěj Fadler |
| Název práce: | Příprava polymerních nanokompozitů pro skladování elektrické energie |
| Typ práce: | Diplomová práce |
| Pracoviště: | Katedra fyzikální chemie, Univerzita Palackého v Olomouci |
| Vedoucí práce: | Ing. Vojtěch Kupka, Ph.D. |
| Rok obhajoby práce: | 2022 |
| Abstrakt: | <p>Tato diplomová práce se zabývá přípravou samonosných kompozitních filmů složených z PEDOT:PSS a částic oxidu rutheničitého (RuO_2), a to za účelem získání elektrodového materiálu s možným využitím v superkondenzátorech. Částice RuO_2 byly syntetizovány dvěma různými metodami, a to hydrotermální a sol-gel metodou. Tyto částice byly poté za účelem zvýšení specifické kapacity použity jakožto aditivum k přípravě kompozitních filmů s vodivým polymerem PEDOT:PSS. Filmy byly připraveny metodou odlévání do formy a obsahovaly různá množství aditiva. Tyto filmy i samotné částice RuO_2 byly následně podrobeny elektrochemické, strukturní a morfologické charakterizaci. Částice RuO_2 měly podobu agregátů a kýžený amorfní charakter. Samonosné kompozitní filmy vykazovaly zvýšenou specifickou kapacitu ve srovnání s filmy bez příměsi RuO_2 a dobrou cyklickou stabilitu při dlouhodobém testu nabíjení a vybíjení.</p> |
| Klíčová slova: | Vodivý polymer, samonosný film, kompozitní film, částice RuO_2 , PEDOT:PSS, superkondenzátor |
| Počet stran: | 72 |
| Počet příloh: | 0 |
| Jazyk: | Český |

Bibliographical identification

Author: Bc. Matěj Fadler

Title: Preparation of polymer nanocomposites for energy storage applications

Type of thesis: Master's thesis

Department: Department of Physical Chemistry, Palacký University

Supervisor: Ing. Vojtěch Kupka, Ph.D.

Year of presentation: 2022

Abstract: The aim of this thesis is a preparation of free-standing composite films composed of PEDOT:PSS and ruthenium dioxide (RuO_2) in order to obtain electrode material that can be used in supercapacitors. RuO_2 particles were synthesized by two different methods, the hydrothermal and sol-gel method. These particles were then used as an additive for preparation of composite films with conducting polymer PEDOT:PSS in order to increase its specific capacitance. The films were prepared by the drop casting method and contained various amounts of additives. The resulting composite films, as well as RuO_2 particles themselves, were then subjected to electrochemical, structural and morphological characterization. RuO_2 particles were found to be aggregated and amorphous in structure. Free-standing composite films showed an increased specific capacitance compared to RuO_2 -free film and good cyclic stability during long-term charging and discharging tests.

Keywords: Conductive polymer, free-standing film, composite film, RuO_2 particles, PEDOT:PSS, supercapacitor

Number of pages: 72

Number of appendices: 0

Language: Czech

Obsah

| | |
|---|----|
| Úvod..... | 7 |
| 1 Teoretická část..... | 8 |
| 1.1 Vodivé polymery..... | 8 |
| 1.1.1 Vybraní zástupci vodivých polymerů..... | 11 |
| 1.2 Polymer PEDOT:PSS..... | 14 |
| 1.2.1 Disperze polymeru PEDOT:PSS..... | 15 |
| 1.2.2 Tenké filmy PEDOT:PSS..... | 17 |
| 1.2.3 Možnosti využití PEDOT:PSS | 20 |
| 1.3 Nanočástice RuO ₂ | 23 |
| 1.3.1 Metody přípravy nanočástic RuO ₂ | 26 |
| 1.4 Superkondenzátory..... | 33 |
| 2 Experimentální část | 36 |
| 2.1 Přístrojové vybavení..... | 36 |
| 2.2 Chemikálie | 36 |
| 2.3 Příprava částic RuO ₂ | 36 |
| 2.3.1 Sol-gel metoda..... | 36 |
| 2.3.2 Hydrotermální metoda..... | 37 |
| 2.4 Příprava kompozitních filmů..... | 37 |
| 2.5 Příprava elektrod a sestavení cel..... | 39 |
| 2.6 Charakterizace..... | 40 |
| 2.6.1 Zobrazovací techniky | 40 |
| 2.6.2 Rentgenová strukturní analýza | 40 |
| 2.6.3 Měření tloušťky filmů | 40 |
| 2.6.4 Elektrochemická charakterizace..... | 40 |
| 3 Výsledky a diskuze..... | 42 |
| 3.1 Částice RuO ₂ | 42 |
| 3.1.1 Morfologie..... | 42 |
| 3.1.2 Strukturní analýza..... | 45 |
| 3.1.3 Elektrochemická charakterizace..... | 45 |
| 3.2 Kompozitní filmy | 49 |
| 3.2.1 Morfologie a struktura..... | 51 |
| 3.2.2 Elektrochemická charakterizace..... | 54 |
| 4 Závěr..... | 66 |
| 5 Summary..... | 67 |
| Literatura..... | 68 |

Úvod

Téma skladování elektrické energie je čím dál tím více aktuální. V souvislosti s obavami z rostoucího znečištění planety, globálního oteplování nebo také kvůli menším se zásobám fosilních paliv je v současné době velká poptávka po obnovitelných zdrojích energie a způsobech jejího skladování. Vývoj technologií v bateriích nebo třeba palivových článcích pokračuje mílovými kroky, možnosti jejich aplikace jsou ale kvůli jejich malému specifickému výkonu omezené. Velké úsilí proto bylo a je věnováno vývoji superkondenzátorů. Tato zařízení jsou popisována jako jakýsi most mezi bateriemi a klasickými kondenzátory. Vyznačují se především rychlým nabíjením a vybíjením, dlouhou životností a vysokými hodnotami specifického výkonu.

Nejdůležitější roli hraje v superkondenzátoru bezpochyby elektrodový materiál. Je to právě on, na němž probíhají faradaické i nefaradaické procesy a pomocí kterého je tedy skladována energie. Vývoj co nejlepšího materiálu je proto prioritou. Jedním ze zkoumaných materiálů je také vodivý polymer PEDOT:PSS. Ten se od konce 20. století, kdy byl poprvé připraven, vyšvihnul mezi nejčastěji používané vodivé polymery, a to především díky vysoké konduktivitě, dobré stabilitě a skvělé zpracovatelnosti. V superkondenzátorech se ovšem PEDOT:PSS využívá spíše v podobě kompozitu, často v kombinaci s oxidy přechodných kovů, jakým je například oxid rutheničitý (RuO_2). Tento oxid je především v amorfnní hydratované podobě ideálním aditivem, má schopnost pseudokapacitance, malý vnitřní odpor a zlepšuje cyklickou stabilitu kompozitu. Jeho nespornou nevýhodou je ovšem vysoká cena. Tento problém může částečně zmírnit použití asymetrického uspořádání superkondenzátoru, v němž je jen jedna elektroda vyrobena z kompozitu s RuO_2 a druhá z levnějšího materiálu, například uhlíku.

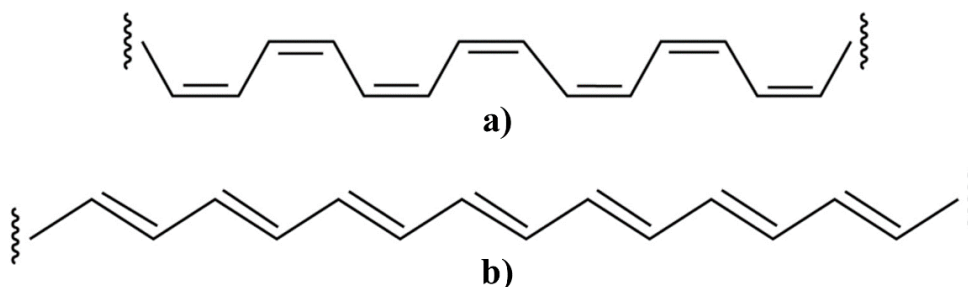
Cílem této diplomové práce je v prvním kroku syntetizovat částice oxidu rutheničitého (RuO_2) pomocí různých metod a ve druhém kroku připravit samonosný kompozitní film složený z vodivého polymeru PEDOT:PSS a připravených částic RuO_2 . Tyto kompozitní filmy mohou posloužit jako elektrodový materiál pro využití v superkondenzátorech. Nedílnou součástí této diplomové práce je také následná elektrochemická a strukturní charakterizace připravených filmů i samotných částic RuO_2 .

1 Teoretická část

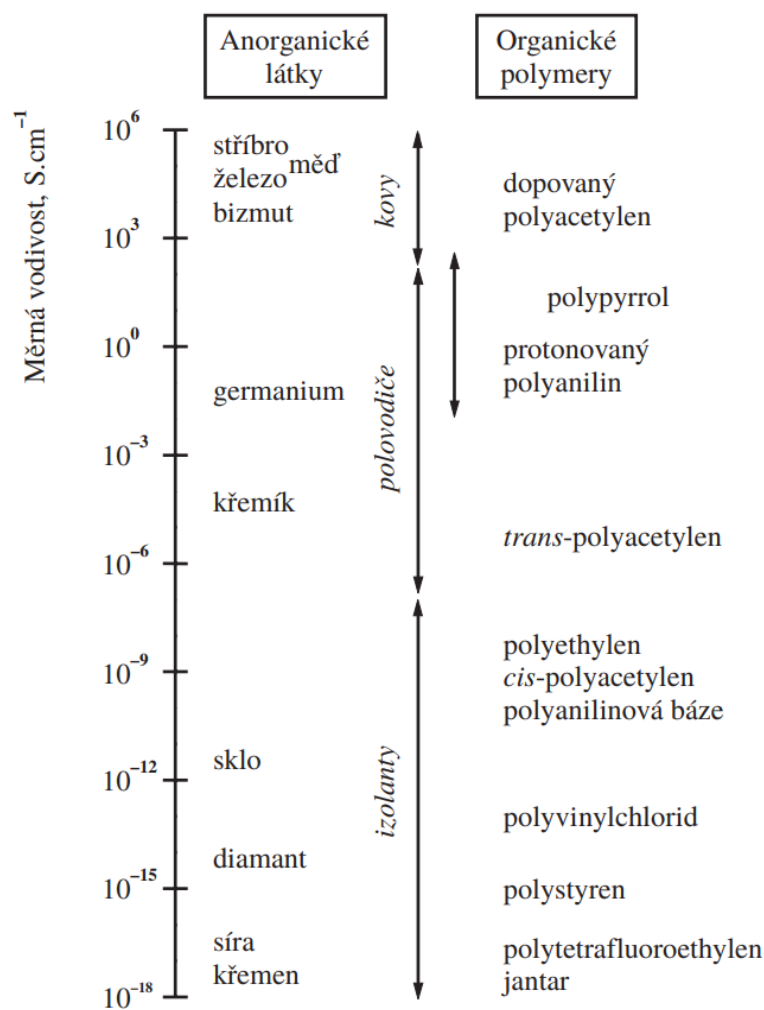
1.1 Vodivé polymery

Polymerní materiály můžeme v dnešní době nalézt prakticky na každém kroku, většinou v podobě plastů, umělých kaučuků, pryží nebo třeba umělých vláken. Využití polymerních materiálů je výhodné zejména díky jejich nízké hmotnosti, odolnosti a dobré zpracovatelnosti, některé výrobky z polymerů mohou být navíc také ohebné, deformovatelné. Většina polymerů nevede elektrický proud a někdy jsou proto používány jako izolační materiály. Na konci 20. století se ovšem začal rozvíjet výzkum nové skupiny polymerů, které elektrický proud vedou a chováním se podobají spíše polovodičům nebo kovům. Tuto skupinu materiálů lze označit termínem vodivé polymery (VP).¹

Přestože například anilinová čerň byla známá už od století devatenáctého, informace o jejích vodivých vlastnostech se objevila až v roce 1965. A ani tehdy nevzbudila ve vědeckých kruzích rozruch. Syntéza dobře definovaného vodivého vysokomolekulárního materiálu se dlouho chemikům nedařila, pozornost se tedy začala ubírat směrem nejjednoduššího polymeru, kterým je polyacetylen (obr. 1). Ten byl dosud připravován v podobě směsi *cis* a *trans* forem. Až japonský chemik Hideki Širakawa vyvinul metody přípravy čistě *trans*-polyacetylenu a *cis*-polyacetylenu v podobě stříbřitého, respektive měděně zbarveného filmu. Vyšší vodivost vykazoval *trans*-acetylen. Širakawa se následně seznámil s chemikem Alanem MacDiarmidem a fyzikem Alanem Heegerem a společně připravili *trans*-polyacetylen dopovaný jodem.² Vodivost polyacetylenu díky dopování vzrostla až o sedm řádů na $38 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, což je hodnota srovnatelná s vodivostí anorganických polovodičů (obr. 2). Na základě tohoto objevu zveřejněného v roce 1977 byla Širakawovi, MacDiarmidovi a Heegerovi udělena Nobelova cena za chemii za rok 2000.¹⁻³



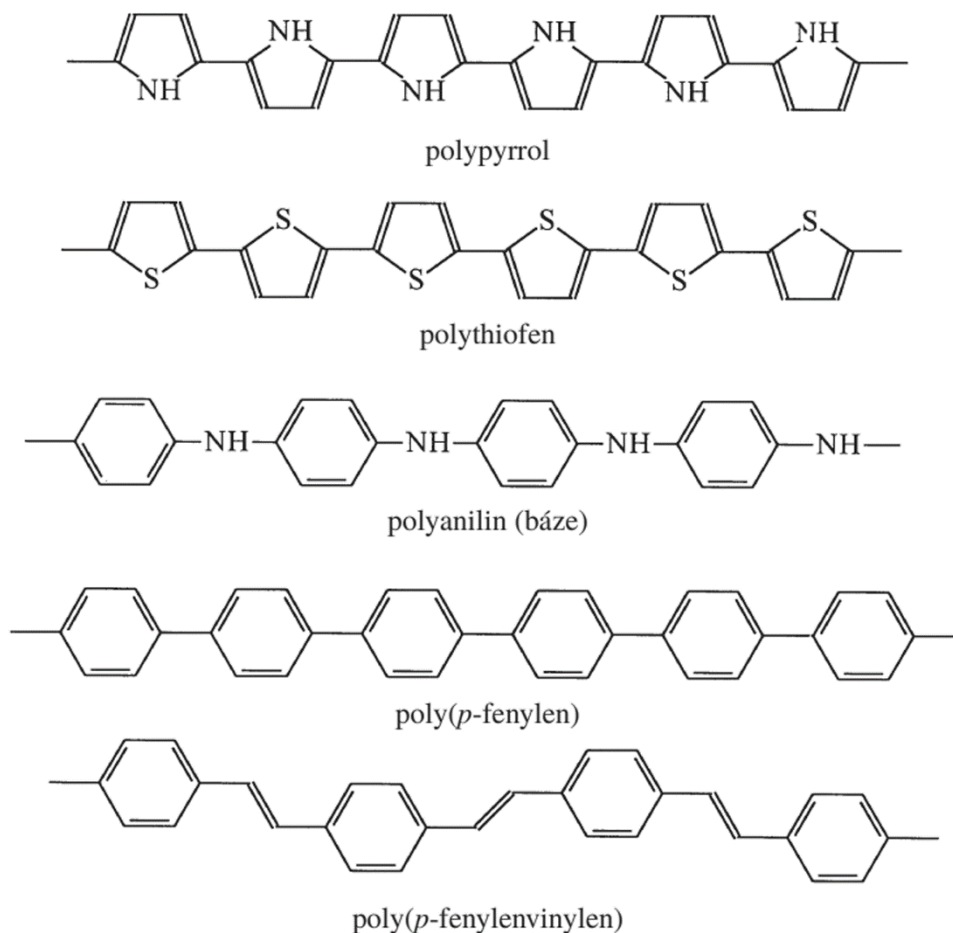
Obr. 1 Struktura polyacetylenu v **a)** *cis*-formě, **b)** *trans*-formě



Obr. 2 Srovnání měrné elektrické vodivosti některých vodivých polymerů s ostatními materiály³

Tato trojice vědců tak odstartovala rychlý vývoj nově vzniklé oblasti vodivých polymerů. Přestože dopovaný polyacetylen vykazuje velmi vysokou vodivost (Naarmann⁴ popsal i orientovaný polyacetylen s vodivostí až $10^5 S \cdot cm^{-1}$), jeho využití je značně omezeno jeho nestabilitou na vzduchu. Pozornost vědců se proto postupně začala přesouvat i k dalším konjugovaným polymerům, jakými jsou například polyanilin, polythiofen, polypyrrol, poly(p-fenylen), poly(p-fenylenvinylen) a další. Strukturu těchto zástupců zobrazuje obr. 3. Přestože polymerní materiály jsou obvykle dobře zpracovatelné, v případě vodivých polymerů to mnohdy neplatí. Nelze je roztavit a nejsou rozpustné v běžně používaných rozpouštědlech. Mezi často využívané VP ve vědeckých pracích i praktických aplikacích patří polyanilin, polypyrrol, a především polythiofen a jeho deriváty, jako například široce rozšířený poly(3,4-ethylendioxythiofen), zkráceně

PEDOT (tabulka 1). Tyto materiály sice nedosahují vodivosti polyacetyleny, jejich přidané vlastnosti jim ovšem zajišťují množství využití.^{1,3,5}



Obr. 3 Struktura vybraných vodivých polymerů³

Tabulka 1 Vodivost, stabilita a zpracovatelnost vybraných dopovaných vodivých polymerů⁵

| Polymer | Vodivost ($S \cdot cm^{-1}$) | Stabilita | Zpracovatelnost |
|----------------------|--------------------------------|-----------|-----------------|
| Polyacetylen | 10^3-10^5 | Špatná | Omezená |
| Polyfenylen | 1000 | Špatná | Omezená |
| Poly(fenylenvinylen) | 1000 | Špatná | Omezená |
| Poly(fenylen sulfid) | 100 | Špatná | Výborná |
| Polypyrrol | 100 | Dobrá | Dobrá |
| Polythiofeny | 100 | Dobrá | Výborná |
| Polyanilin | 10 | Dobrá | Dobrá |

Princip vodivosti

Elektroaktivní polymery lze rozřadit do čtyř základních tříd. První a velmi rozšířenou třídu tvoří kompozity nevodivé polymerní matrice a vodivého plniva, například uhlíku nebo kovu. Tyto materiály lze využít například pro přípravu vodivých spojek, tisknutelných elektrických obvodů, chladičů nebo vodivých adhesiv. Druhou skupinou jsou iontově vodivé polymery, jejichž vodivost zajišťují pohyblivé ionty přítomné v systému. Příkladem může být polyethylenoxid, v němž jsou pohyblivé ionty lithia. Tyto materiály nachází uplatnění v oblasti baterií. Třetí skupinu tvoří redoxní polymery, které obsahují nepohyblivá redoxní centra, mezi kterými přeskakují elektrony a zajišťují tak materiálu vodivost. A konečně čtvrtá třída obsahuje polymery s vnitřní vodivostí, tedy konjugované polymery. V jejich struktuře je podél řetězce přítomen konjugovaný systém dvojných vazeb, pomocí něhož se mohou delokalizované elektrony pohybovat. Pro zvýšení vodivosti je nutné tyto polymery vhodně dopovat.⁵⁻⁷

1.1.1 Vybraní zástupci vodivých polymerů

Ideálním adeptem na praktické využití je takový vodivý polymer, který má samozřejmě dobrou vodivost, ale také musí být stabilní, dobře zpracovatelný, dostupný a v neposlední řadě levný. Výzkum se od velkého nárůstu popularity vodivých polymerů na konci dvacátého století rozvíjí mnoha různými směry a vzniká tak velké množství materiálů s různými strukturami a různými vlastnostmi.

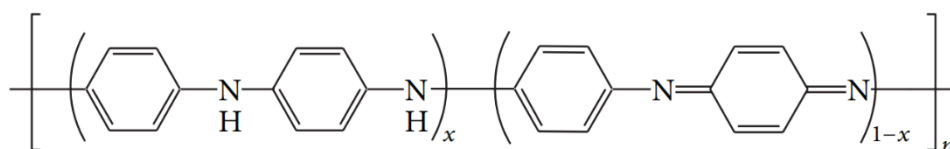
Polyanilin

Asi nejvíce prozkoumaným vodivým polymerem je polyanilin (PANI). Zároveň se jedná pravděpodobně o nejstarší organický polymer, poprvé byl připraven již v 19. století v podobě zeleného oxidačního produktu anilinu. Jeho polymerní povaha ovšem byla prokázána až později. Přestože jeho vodivost ve srovnání s ostatními vodivými polymery není nejvyšší (viz tabulka 1), je PANI hojně využíván, a to především kvůli jeho vysoké stabilitě (jedna z největších mezi VP) a dobré zpracovatelnosti. Jeho výroba je navíc snadná, efektivní a velmi levná. Využívají se při ní běžně dostupné chemikálie, samotná reakce probíhá ve vodném prostředí, při běžné teplotě a netrvá dlouho.^{1,3,5,8}

Polyanilin se vyskytuje v podobě několika různých forem lišících se vedle chemické struktury také zbarvením, stabilitou a elektrochemickými vlastnostmi. Existují tři základní formy, a to pernigranilin, emeraldin a leukoemeraldin. Tyto se vzájemně liší

stupněm oxidace monomerních jednotek. Pernigranilin je zcela oxidovaná nevodivá forma PANI (na obr. 4 struktura při $x=0$) modré nebo fialové barvy, bezbarvý leukoemeraldin je naopak ve zcela redukované formě (na obr. 4 struktura při $x=1$). Částečně oxidovaná forma PANI se nazývá emeraldin a v podobě báze je modrá a nevodivá, jejím dopováním protony (pomocí vhodné kyseliny) je ale možné získat zelenou, dobře vodivou látku známou pod označením polyanilin hydrochlorid.^{1,3,8}

Protože má polyanilin schopnost měnit svou optickou absorpci v závislosti na vloženém napětí, má potenciál využití v zobrazovací technice. PANI navíc absorbuje i v oblasti infračerveného a mikrovlnného záření a lze jej proto využít ve vojenství, kde nacházejí uplatnění maskovací sítě bránící odhalení techniky detekčním zařízením. Využívá se také pro elektromagnetické stínění elektrických zařízení nebo například jako antikoroziní ochrana kovů. Schopnost změny barevnosti PANI v závislosti na vnějších vlivech pak nabízí možnost uplatnění v podobě různých senzorů.^{1,3,9}



Obr. 4 Schematicky znázorněná struktura polyanilinu (báze).
Pernigranilin: $x=0$, leukoemeraldin: $x=1$, emeraldin: $x \approx 0,5$ ¹⁰

Polyacetylen

Jako první dokázal polyacetylen připravit Giulio Natta v podobě černého špatně definovatelného prášku, který byl ovšem nevodivý. Až Hideki Širakawa syntetizoval polyacetylen ve formě stříbritého vodivého filmu, tedy ve formě *trans*-polyacetylen. Konjugovaná struktura polyacetylen je pro jeho vodivé chování dobrým předpokladem, je ovšem nutné do ní přidat nosiče náboje pomocí dopování. Polyacetylen lze dopovat pomocí halogenů, nejlepších výsledků dosahoval materiál ošetřený parami jodu. Zároveň je polyacetylen anizotropním materiálem, jeho vlastnosti jsou v různých směrech rozdílné. Ve směru podél řetězce molekuly je polyacetylen nejen mechanicky odolnější, ale i jeho konduktivita je vyšší než ve směru napříč řetězci, a to přibližně stokrát.^{1,9}

Vodivost dopované formy může dosahovat hodnoty až $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, což je ve srovnání s nejlepšími kovovými vodiči jako stříbro nebo měď (přibližně $5\cdot 10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) velmi dobrý výsledek. Zásadní nevýhoda polyacetylen je ovšem jeho nestabilita na

vzduchu, kvůli které není příliš široce využíván. Na trh se tak jako první dostaly vodivé polymery objevené až později, jako například polypyrrol a polythiofen, které jsou na vzduchu stálé. Tyto polymery ovšem vykazují nižší vodivost (viz tabulka 1).^{1,9}

Polypyrrol

Dalším zástupcem vodivých polymerů je polypyrrol (PPy). Ten je tvořen pyrrolovými jádry vzájemně propojenými v pozicích 2 a 5 a jeho struktura je tak velmi podobná polythiofenu (obr. 3). Využívá se především kvůli vysoké stabilitě, slušné vodivosti a poměrně dobré zpracovatelnosti. Samotný PPy ovšem proud téměř nevede, pro zvýšení jeho konduktivity je proto třeba jej dopovat. Polypyrrol je dražší než například polyanilin a není proto pro mnoho potenciálních využití tak atraktivní.^{3,8,11}

Polypyrrol byl nejprve připraven v podobě polypyrrolové černi, a to pomocí polymerace pyrrolu v kyselém prostředí za přítomnosti H_2O_2 . Přidáním například $FeCl_3$ bylo dosaženo dopování výsledného materiálu anionty Cl^- . Později byla představena dnes široce používaná elektrochemická syntéza PPy, jejíž výhodou je možnost kontrolovat tloušťku a morfologii výsledného filmu pomocí elektrochemických parametrů. Výťažnost této metody je ovšem omezena velikostí plochy použité anody. Pro přípravu PPy ve větším měřítku tak lze použít chemickou polymeraci, například oxidaci pyrrolu peroxydisíranem amonným.^{3,8,12,13}

Využít lze PPy i jako materiál pro přípravu elektrod do pseudokondenzátorů. Samotný polypyrrol ovšem při dlouhodobějším zatížení podléhá opakovanému rozpínání a smršťování, což má za následek postupný rozpad materiálu a zhoršení kapacitních schopností. Proto je nutné PPy vhodně upravit, například jeho potažením uhlíkatou slupkou, která je schopná degradaci významně snížit. Takovýto materiál dosahuje retence specifické kapacity 85 % i po 10 000 cyklech.¹⁴

Polythiofen

Jak už bylo naznačeno, polythiofen (PTh) se strukturou podobá polypyrrolu (viz obr. 3). Tvoří jej thiofenová jádra vzájemně propojená v pozicích 2 a 5, v polohách 3 a 4 pak může být PTh substituován různými alkyly. Polythiofen sám o sobě je v běžných rozpouštědlech nerozpustný, a proto také špatně zpracovatelný. Jeho deriváty s postranními řetězci v pozici 3, které se nazývají poly(3-alkylthiofeny), ovšem vykazují mnohem lepší rozpustnost a zpracovatelnost, což v kombinaci s vynikající stabilitou a dobrou vodivostí nevyhnutelně znamená velké množství využití. Polythiofeny jsou

právě díky možnosti přípravy široké palety různých derivátů s různými vlastnostmi i využitím silně se rozvíjející oblastí vodivých polymerů. V současnosti je široce využívaným vodivým polymerem derivát polythiofenu poly(3,4-ethylendioxythiofen) známý pod zkratkou PEDOT, a to především v kompozitu se sulfonovaným polystyrenem (PSS). Tomuto materiálu je v této práci věnována samostatná kapitola.^{15,16}

V rané fázi výzkumu bylo využití PTh směřováno především na oblast uchovávání elektrické energie, postupem času se výzkum přeorientoval spíše na (bio)elektrochemické senzory a elektrochromní zařízení. V současnosti se dynamicky rozvíjí také vývoj materiálů pro ohebnou nositelnou elektroniku, polymerní LED nebo solární články. Využití nacházejí polythiofeny také v optoelektronice nebo jako antikoroziční vrstvy.^{8,15,17}

1.2 Polymer PEDOT:PSS

Vývoj derivátů polythiofenu spočíval především v pokusech navázat na thiofenová jádra substituenty v pozicích 3 a 4. Tímto se po neúspěšných pokusech o stabilizaci polyacetyleny začali zabývat také vědci z výzkumného oddělení firmy Bayer. Nevýhodu tehdy známých poly(3-alkylthiofenů), náchylnost jejich vysoce vodivé formy na vzdušnou vlhkost, se pokusili vyřešit přípravou bicyklických derivátů thiofenu, a to pomocí uzavření kruhu dvou alkoxy substituentů připojených na thiofenové jádro v pozicích 3 a 4. Nejprve se snažili připravit 3,4-methyldioxythiofen (MDOT) a jeho deriváty, ale s nepříliš uspokojivými výsledky. Pomyslným přidáním jednoho atomu uhlíku do struktury MDOT tak, aby byl vytvořen šestičlenný dioxanový kruh, byl syntetizován 3,4-ethylendioxythiofen (EDOT). Jeho polymerací připravený poly(3,4-ethylendioxythiofen), PEDOT, vykazoval velmi dobrou konduktivitu i kýženou stabilitu v dopovaném stavu. Problematická ale byla jeho zpracovatelnost, PEDOT je totiž nerozpustný ve všech běžně používaných rozpouštědlech.¹⁸

Později dceřiná společnost Bayeru, Agfa-Gevaert, začala hledat nový antistatický materiál pro fotografické filmy jako náhradu za nevyhovující sodnou sůl kyseliny poly(styrenulfonové) (PSS-Na). Výzkumné skupiny těchto dvou společností začaly spolupracovat a připravily kompozit PEDOTu a PSS. Právě PSS v podobě polyaniontu může fungovat jako protiion ke kladně nabitému PEDOTu. Samotný PSS ale nemá oxidativní schopnosti a nemůže proto být dopantem (jak je často mylně uváděno), jen protiiontem. Pro zajištění polymerace EDOT a jeho dopace se proto používají další

chemické látky, jako například peroxodisíran draselný ($K_2S_2O_8$). Polymerace monomeru EDOT probíhá ve vodném prostředí za přítomnosti aniontů PSS a jejím produktem je stabilní mikrodisperze gelových částic PEDOT:PSS, která je velmi snadno zpracovatelná a zajišťuje tak tomuto materiálu velkou popularitu a množství využití.^{15,18}

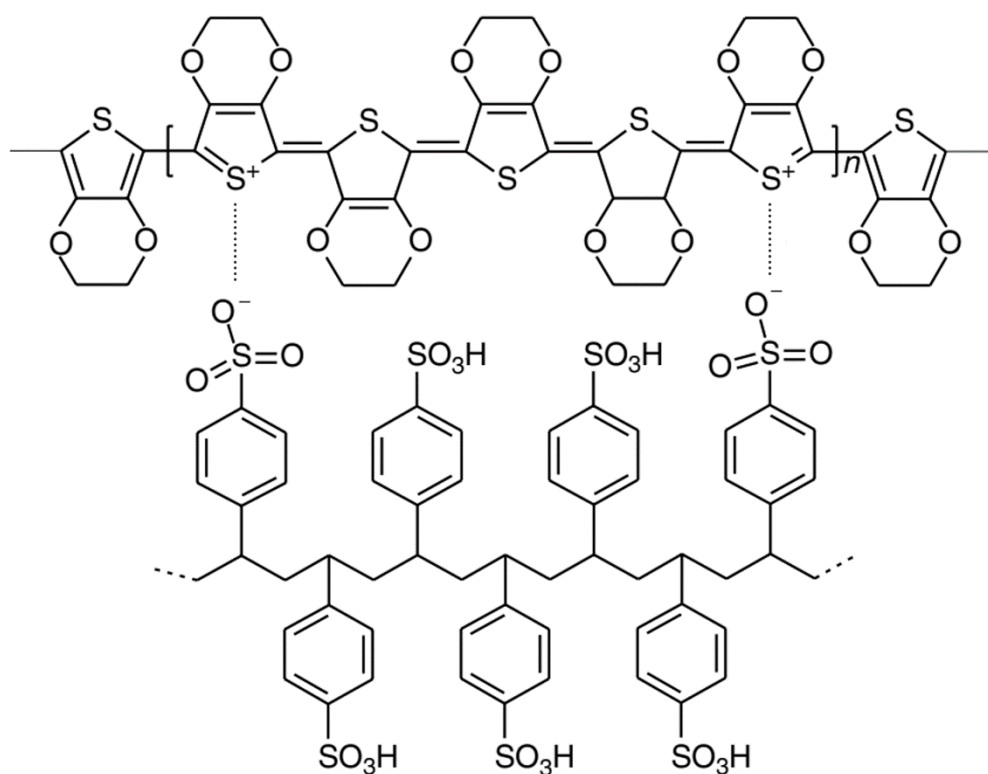
1.2.1 Disperze polymeru PEDOT:PSS

Protože je polymerní PEDOT nerozpustný, je nutné jej připravit až v přítomnosti PSS, který zajišťuje dispergaci výsledného materiálu ve vodě. Polymeraci monomeru EDOT je možné provést několika způsoby, z nichž daleko nejpoužívanější je oxidativní polymerace pomocí peroxodisíranů za přítomnosti železitých solí jako např. $Fe_2(SO_4)_3$. Ty slouží jakožto katalyzátory rozkladu peroxodisíranů. Použit lze peroxodisíran sodný, draselný i amonný. Toto oxidační činidlo má za úkol jednak polymeraci 3,4-ethyldioxythiofenových jednotek a jednak oxidaci vzniklého polymerního řetězce tak, aby obsahoval jeden kladný náboj na tři až čtyři stavební jednotky EDOT. Pro polymeraci EDOT je vhodné nízké pH, což zajišťuje přítomnost PSS. V průběhu reakce navíc pH dále klesá, a to kvůli uvolňování protonů při polymeraci EDOT.^{19–21}

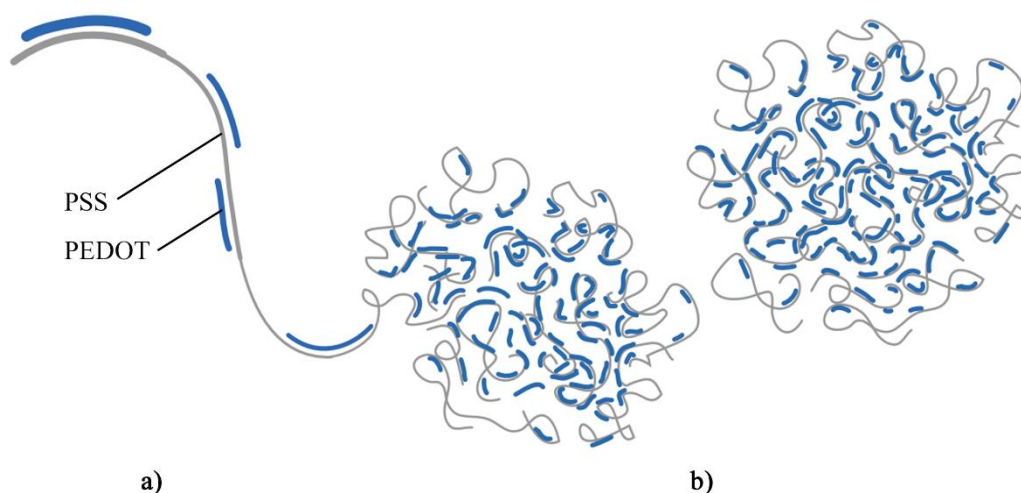
Výsledkem je vodná mikrodisperze gelových částic složených z PEDOT a PSS, tzv. polyelektrolytový komplex (*polyelectrolyte complex*, PEC). Ten bývá tvořen směsí polyaniontů a polykationtů v nestechiometrickém poměru, díky čemuž je rozpustný. Jedna komponenta, ideálně ta s vysokou molekulovou hmotností, je tedy v nadbytku a je označována jako *host polyelectrolyte* (hostitelský polyelektrolyt, HPE). V tomto případě jde o PSS. Druhá komponenta je zastoupena v menším množství a v ideálním případě by měla mít nízkou molekulovou hmotnost. Ta nese označení *guest polyelectrolyte* (hostující polyelektrolyt, GPE) a zde se jedná o PEDOT.²⁰

Chemická struktura polymeru PEDOT:PSS je uvedena na obr. 5. Zdá se, že segmenty PEDOT jsou velmi krátké a jsou elektrostaticky vázány na mnohem delší řetězce PSS (obr. 6a) a tato struktura je dále spletena do již zmíněných kulovitých gelových částic (obr. 6b). Uvnitř těchto částic je poměr PEDOT:PSS prakticky vyrovnaný, na jejich povrchu ale dominuje celkově více zastoupený PSS a tvoří tak jakousi záporně nabitou slupku. Mezi částicemi proto existuje elektrostatická repulze, která zajišťuje stabilitu disperze vůči koagulaci. Samotný PSS také může být přítomný v roztoku volně jakožto polymer.^{15,20,22,23}

Velikost gelových částic lze do jisté míry kontrolovat zvolením vhodného množství soli, které zároveň ovlivňuje i viskozitu vodné disperze. Viskozita také přímo úměrně závisí na koncentraci disperze, z praktických důvodů se proto připravují disperze s obsahem pevné složky maximálně 5 %. Velikost gelových částic se většinou pohybuje v rozmezí od 10 nm do 1 μ m. Komerčně dostupné disperze PEDOT:PSS se mohou lišit velikostí částic, jejich koncentrací v disperzi, viskozitou a také poměru PEDOT ku PSS v materiálu. Ten se běžně pohybuje od 1:2,5 až k 1:20. Čím větší je podíl nevodivého PSS ve směsi, tím je samozřejmě vodivost výsledného materiálu nižší. Vysoce vodivý PEDOT:PSS se používá k přípravě vodivých a antistatických povrchů, méně vodivé formy pak nacházejí uplatnění třeba jako součást OLED displejů.^{15,20}



Obr. 5 Chemická struktura polymeru PEDOT:PSS¹⁵



Obr. 6 a) Sekundární struktura polymeru – dlouhý řetězec PSS (šedá) s vázanými krátkými řetězci PEDOT (modrá); **b)** gelové částice PEDOT:PSS (terciární struktura)²⁴

1.2.2 Tenké filmy PEDOT:PSS

Dostupnost PEDOT:PSS ve formě stabilní vodné disperze umožňuje jeho snadnou depozici pomocí nepřeborného množství technik, jako například odlévání do formy, nanášení pomocí *doctor blade*, odstředivé odlévání, sprejování nebo elektrostatické zvlákňování. Pro přípravu strukturovaných vrstev lze využít také sítotisk nebo inkoustový tisk. Samotná tvorba filmu je ovlivňována několika faktory, mezi něž patří například viskozita a povrchové napětí výchozí disperze a její adheze k substrátu. Aby byl zajištěn hladký průběh přípravy a výsledný film byl kvalitní, je třeba zvolit správný substrát, správnou disperzi z palety komerčně dostupných variant, a nebo upravit disperzi přidáním aditiv (surfaktantů, stabilizátorů, pojiv apod.).^{20,25}

Vysušení disperze PEDOT:PSS nanesené na substrát v požadované formě lze provést za laboratorní teploty, zvýšené teploty v pecích, pomocí infračerveného záření nebo pomocí sníženého tlaku. Je možné využít i teplot přes 100 °C, a to díky velmi dobré termální stabilitě PEDOT:PSS. Až do přibližně 200 °C tento materiál ztrácí pouze vodu a je termálně stabilní, až okolo 250 °C začíná docházet k fragmentaci sulfonátových skupin v PSS a další degradaci materiálu. Deriváty PEDOT ale mohou být náchylné k degradaci na světle za přístupu vzdušného kyslíku (zvláště při zvýšené teplotě), kdy oxidují. Problematické je zvláště záření v UV oblasti, naopak viditelné světlo PEDOT:PSS příliš neabsorbuje (díky tomu mohou být velmi tenké filmy PEDOT:PSS průhledné). Pro zabránění této degradace je tedy nutné filmy uchránit před UV zářením,

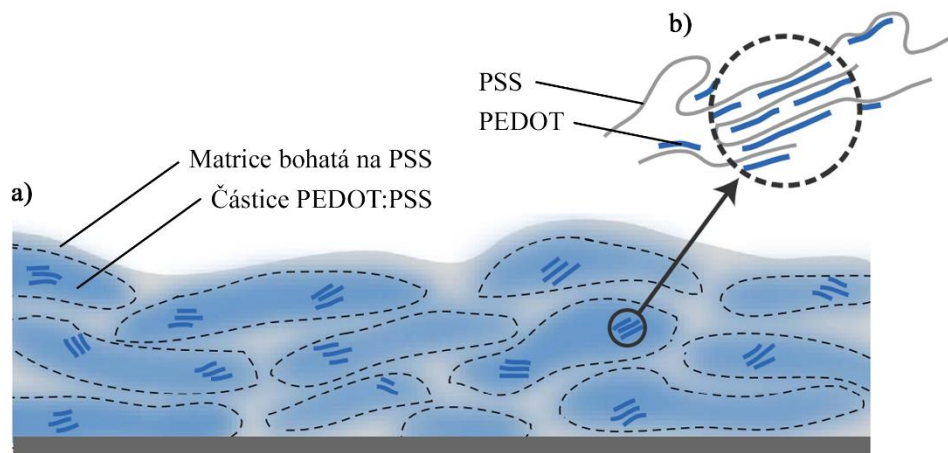
přístupem vzduchu nebo v ideálním případě obojím. K tomu může posloužit například překrytí filmu sklem, vrstvou jiného polymeru nebo přidání stabilizátorů.^{20,26,27}

Působením vzduchu také může docházet k botnání filmů vlivem vzdušné vlhkosti. Vysušený materiál PEDOT:PSS je stejně jako další polymery obsahující sulfonátovou skupinu silně hygroskopický a okamžitě nasává vlhkost z okolního prostředí. Tloušťka filmů PEDOT:PSS může botnáním vzrůst až o 30 %. Množství vody, které je materiál schopen absorbovat, závisí na relativní vzdušné vlhkosti okolí a také podílu PSS v materiálu. Pro zamezení botnání tenkých filmů je tedy nutné systém hermeticky uzavřít. V případě cíleného kontaktu PEDOT:PSS s vodou (například v podobě vodných elektrolytů v superkondenzátorech) je třeba brát botnání filmů v úvahu.²⁰

Mezi největší výhody filmů PEDOT:PSS se řadí jejich flexibilita. Na rozdíl od konkurenčních anorganických materiálů (např. oxidy kovů) je PEDOT:PSS odolný proti praskání při ohybu nebo deformaci. Pevnost samonosných filmů pak silně závisí na již zmíněné relativní vzdušné vlhkosti. Při nízkých hodnotách vlhkosti je materiál tužší – jeho maximální protažení je menší, ale vydrží větší zatížení. Při vyšší vlhkosti film absorbuje vodu, struktura se částečně rozvolní a je pak méně pevný. Maximální protažení těchto filmů je ovšem větší.²⁸

Morfologie a vliv sekundárního dopování

Charakterizace morfologie PEDOT:PSS je do jisté míry komplikovaná, protože tento materiál je zcela amorfní (na rozdíl od samotného PEDOT, který může být krystalicky uspořádaný). Morfologie PEDOT:PSS ve formě filmů pramení ze struktury částic ve výchozí disperzi. Ty jsou tvořeny hustšími hydrofobními jádry s poměrně vyrovnaným poměrem PEDOT a PSS a slupkami bohatými na nevodivý PSS. Při vysychání disperze v průběhu procesu tvorby tenkých filmů dochází ke smrsknutí gelové struktury vlivem ztráty vody, a to především ve vertikálním směru. Z původně kulovitých částic tak vznikají segmenty ve tvaru disků navrstvených na sobě. Pro toto charakteristické uspořádání se v literatuře vžil pojem palačinková struktura. V ní tedy můžeme nalézt oblasti složené z PEDOT:PSS v poměru blízcím se 1:1 a mezi nimi jakousi maticí bohatou na PSS (obr. 7a). Uvnitř disků může být struktura i částečně uspořádaná, dochází v ní k tzv. π -stackingu střídajících se vrstev PEDOT a PSS (obr. 7b). Konduktivita PEDOT:PSS v podobě této palačinkové struktury je silně anizotropní, v horizontálním směru (podél dobře vodivých disků) je o dva řády větší než ve směru horizontálním.^{20,22,24,29}



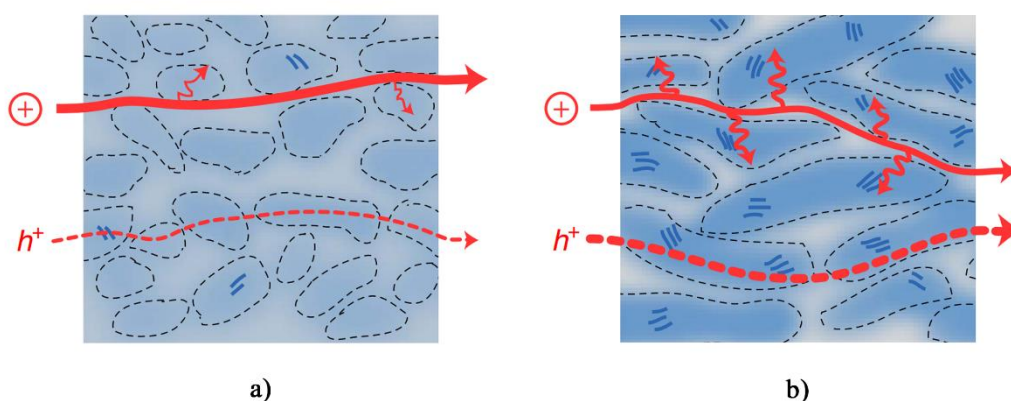
Obr. 7 Morfologie filmů PEDOT:PSS: **a)** palačinková struktura filmu s vyobrazenými částicemi PEDOT:PSS (modrá) a maticí bohatou na PSS (šedá); **b)** detail uspořádané struktury střídajících se vrstev PEDOT a PSS²⁴

Konduktivitu vodivých filmů je možné zvýšit sekundárním dopováním. Jedná se o přidání dalšího aditiva do již dopovaného polymeru právě za účelem zvýšení konduktivity materiálu. Na rozdíl od primárního dopování, které má reverzibilní efekt, je sekundární dopování většinou permanentní – nezmizí ani po odstranění tohoto aditiva. Tato aditiva jsou nejčastěji organická rozpouštědla s vysokou teplotou varu mísitelná s vodou, která se přidávají ještě do výchozí disperze PEDOT:PSS. Používá se například dimethylsulfoxid (DMSO), tetrahydrofuran (THF), dimethylformamid (DMF) nebo třeba ethylenglykol (EG). V disperzi nemusí být koncentrace sekundárního dopantu nikterak vysoká, v průběhu vysychání se totiž odpařuje pomaleji než voda a jeho koncentrace roste. Efekt sekundárního dopantu vzniká právě při procesu vysychání solventu, kdy dochází k formování filmu. Sekundární dopant nemusí být ve výsledném filmu vůbec přítomen, jeho úkolem je totiž změnit morfologii materiálu při jeho vzniku.^{20,24,30}

V případě PEDOT:PSS lze jako sekundární dopant použít již zmíněný ethylenglykol. I s jeho přidávkem vzniká film s palačinkovou strukturou, v níž ovšem nastávají drobné změny. Předně dochází k větší fázové separaci PEDOT a PSS, v matici bohaté na PSS tak ubývá podílu PEDOT, a naopak v částicích ubývá podílu PSS ve prospěch PEDOT až k vyrovnanému poměru 1:1. Uvnitř částic tak dochází k ještě těsnějšímu π -stackingu a větší uspořádanosti (ovšem krystalická fáze nevzniká). Dobře vodivé částice mají v sekundárně dopovaném systému větší velikost a jsou také nejspíš blíže u sebe. To otevírá dveře snadnějším přeskokům nosičů náboje mezi vodivými

částicemi PEDOT:PSS, a tedy i vyšší děrové vodivosti (obr. 8). Například přidáním 5 obj. % EG do disperze PEDOT:PSS lze zvýšit vodivost ze $6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na $800 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.²⁴

Důležitým aspektem je ale vedle děrové vodivosti také iontová vodivost materiálu. Ta má po přidavku opačný trend než děrová vodivost (obr. 8). Transport iontů totiž pravděpodobně probíhá naopak ve špatně vodivých oblastech bohatých na PSS, jejichž síť je přidavkem EG omezena. Mobilita iontů je také omezena jejich difuzí do hustších částic PEDOT:PSS, která v případě materiálu ošetřeného EG probíhá častěji. Obecně lze říci, že pro děrovou vodivost je vhodná pevná uspořádaná struktura ideálně s π -stackovanými krystalinitami, zatímco pro iontový transport nejlépe poslouží otevřená struktura s propojenými hydratovanými regiony. Aby byla výkonnost filmů PEDOT:PSS co nejlepší, je proto nutné nalézt vyváženou strukturu, která bude využívat zvýšené děrové vodivosti přidáním sekundárního dopantu, ale která si zároveň zachová dobrou prostupnost pro mobilní ionty.²⁴



Obr. 8 Schéma struktury filmu PEDOT:PSS s vyobrazenými cestičkami pro děrovou vodivost (h^+) a iontovou vodivost (+) **a)** bez sekundární dopace (mobilita iontů je větší, děrová vodivost horší); **b)** po úpravě sekundárním dopantem (výrazně zvýšená děrová vodivost na úkor iontové vodivosti)²⁴

1.2.3 Možnosti využití PEDOT:PSS

Antistatické vrstvy

Díky vysoké stabilitě a konduktivitě, dobré dostupnosti a snadné zpracovatelnosti je materiál PEDOT:PSS využíván v mnoha průmyslových oblastech. Úplně první aplikací (a také důvodem, proč byl PEDOT:PSS původně vyvinut) byly antistatické vrstvy, konkrétně antistatické vrstvy pro úpravu fotografických filmů. Vznik nežádoucího elektrostatického náboje například na polymerních materiálech v důsledku tření může

způsobovat komplikace. Problematický bývá tento elektrostatický náboj například v elektronice, kde může docházet ke zkratům a poškozením integrovaných obvodů. Tento elektrostatický náboj je proto nutno odstranit, právě například pomocí vrstviček vodivých polymerů.³¹

Náhrada transparentních vodivých oxidů

Kombinace optické transparentnosti a elektrické vodivosti (případně schopnosti stínění elektromagnetického záření) činí z vodivých oxidů široce využitelné elektrodové materiály například v solárních článcích, plochých displejích, dotykových panelech, antistatických vrstvách nebo jako povrch skel stínící elektromagnetické záření. Nejvíce se používají *indium-tin oxide* (ITO), *antimony-tin oxide* (ATO) nebo *aluminum-zinc oxide* (AZO). Jejich typickými vlastnostmi jsou široký zakázaný pás (přes 3,1 eV), vysoká úroveň dopování a vysoká mobilita elektronů/děr. Využívají se především proto, že jsou transparentní, dobře vodivé a lze z nich vyrobit tenké linky pomocí fotolitografie, což je dobře kompatibilní s výrobními procesy polovodičových součástek. Zásadní nevýhodou, kvůli které dochází v poslední době k náhradě těchto materiálů, jsou vysoké náklady na jejich depozici. Náhradou by měly být materiály, které lze snadno aplikovat z roztoku nebo disperze. Příkladem mohou být polymery s vnitřní vodivostí, mimo jiné také PEDOT:PSS. Ty jsou navíc flexibilní a jejich povrch je hladší.^{31–33}

Organické světlo emitující diody (OLED)

Některé organické pevné látky jsou schopné v elektrickém poli emitovat fotony a mohou tak být použity při výrobě diod emitujících světlo. Dnes jsou OLED jednou z nejnávštěvnějších a nejvíce využívaných technologií v oblasti výroby displejů. OLED se typicky skládají ze tří vrstev. Základem je vrstva organického materiálu, na kterou z jedné strany přiléhá kovová katoda a ze druhé strany transparentní anoda. V diodě elektrody a díry migrují z katody a anody na protielektrodu skrz organickou vrstvu, kde vznikají páry elektron-díra. Vzniklé excitony pak mohou rekombinovat buď neradiačním přechodem, nebo za vyzáření fluorescenčního nebo fosforescenčního světla. Anoda OLED může být vyrobena z již zmíněného ITO, ale také třeba z vhodných vodivých polymerů, mezi něž lze zařadit i PEDOT:PSS. Druhým a častějším využitím PEDOT:PSS v OLED je ovšem tvorba mezivrstvy mezi anodou a organickou vrstvou. Ta má za úkol jednak usnadnit pronikání děr z anody do organické vrstvy a jednak vytvořit hladší povrch anody za účelem snížení degradace materiálu díky lepší distribuci náboje. Pro

tento účel postačuje méně vodivý PEDOT:PSS a využívá se proto směs bohatší na nevodivou složku, tedy PSS.^{31,33,34}

Organický polem řízený tranzistor (OFET)

Tyto typy tranzistorů byly vyvinuty jako levné součástky integrovaných obvodů pro jakoukoliv elektroniku. Jejich výhodou je kromě ceny také možná flexibilita. Základní pilíř OFET tvoří organický polovodič, který je v kontaktu s elektrodami *source* a *drain*. Od elektrody *gate* je organický polovodič oddělen vrstvičkou dielektrika. PEDOT:PSS sice není příliš vhodný materiál pro přípravu samotné aktivní polovodičové vrstvy, je ale využíván jako mezivrstva (stejně jako v OLED) mezi elektrodou a polovodičem za účelem zlepšení přechodu děr mezi těmito dvěma vrstvami a snížení odporu tohoto rozhraní. Především je ale PEDOT:PSS používán pro přípravu samotných elektrod. Opět je zde cílem najít levnější cestu, protože depozice kovových elektrod je nákladná. PEDOT:PSS dostupný v disperzi je navíc vhodný pro přímý tisk elektrod na substrát.³¹

Superkondenzátory

Vedle baterií a palivových článků lze pro skladování elektrické energie použít také superkondenzátory. Superkondenzátory (nebo také ultrakondenzátory, elektrochemické superkondenzátory) se vyznačují především dlouhou životností, rychlým procesem nabíjení a vybíjení a vysokými hodnotami specifického výkonu. Představují jakýsi most mezi klasickými kapacitami a bateriemi nebo palivovými články. Baterie a palivové články dokážou pojmout velké množství energie (mají vysoké hodnoty specifické energie), ale doručují ji pomalu (mají nízký specifický výkon), zatímco klasické kapacity pojmu jen málo energie, ale za to jsou schopny ji poskytnout prakticky okamžitě. Superkondenzátory by tak měly být schopny pojmout velké množství energie a zároveň ji rychle doručit. Právě specifická energie a specifický výkon (tedy energie a výkon na jednotku hmotnosti) jsou dva základní parametry superkondenzátoru. Bližšímu popisu superkondenzátorů je v této práci dále věnována samostatná kapitola.^{35,36}

Jako elektrodový materiál superkondenzátorů mohou posloužit právě vodivé polymery, často v podobě kompozitu s dalšími materiály. Mezi možnými aditivami jsou také oxidy kovů, jako například NiO,³⁷ Co₃O₄,³⁸ MnO₂³⁹ a především RuO₂.⁴⁰ Vedle větší cyklické stability se vyznačují velkou specifickou kapacitou a malým vnitřním odporem.

Mohou ukládat energii jak v elektrické dvojvrstvě, tak i pomocí faradaických procesů. Žádoucí proto je, aby takový materiál nabýval dvou nebo více oxidačních stavů, které se v daném potenciálovém okně překrývají, a zároveň aby ionty mohly interkalovat do objemu materiálu. Proto se například v případě RuO_2 používá k přípravě elektrod amorfni hydratovaná forma, která na rozdíl od krystalické formy pronikání iontů do objemu materiálu umožňuje. RuO_2 poskytuje tři oxidační stavy v rámci potenciálového okna 1,2 V, vysokou stabilitu (termální i elektrochemickou) i specifickou kapacitu a poměrně velkou vodivost. Díky výhodným vlastnostem je proto široce zkoumaným elektrodovým materiálem, jehož širší využití ale brzdí především vysoká cena ruthenia.^{35,36}

1.3 Nanočástice RuO_2

Oxid rutheničitý, RuO_2 , je sloučenina kyslíku s rutheniem, což je ušlechtilý kov s protonovým číslem 44 patřící do triády lehkých platinových kovů. Samotný oxid je pak nejběžnější sloučeninou nepříliš reaktivního ruthenia. Využívá se zejména v elektrochemii například jako materiál korozivzdorných elektrod pro elektrokatalytickou přípravu chloru,⁴¹ kyslíku⁴² nebo vodíku,⁴³ dále pak jako součást elektrod v methanolových palivových článcích⁴⁴ a v neposlední řadě v podobě nanočástic jako pseudokapacitní příměs elektrodového materiálu superkondenzátorů, například v kombinaci s vodivým polymerem PEDOT:PSS.⁴⁵

Nanočástice RuO_2 lze připravit několika různými přístupy, které jsou povětšinou navrženy a upraveny tak, aby výsledný produkt svými vlastnostmi vyhovoval účelu, pro který je připraven. Pokud mají být nanočástice RuO_2 využity v systémech pro uchovávání elektrické energie, musejí vykazovat co možná největší hodnoty specifické elektrické kapacity, tedy musejí být schopné pojmout co největší možný náboj na jednotku hmotnosti. Je tedy nutné zvolit takovou metodu přípravy, která poskytne nanočástice s kýženými vlastnostmi.

Mnoho autorů pro tento účel zvolilo přípravu amorfnihydrátů nanočástic oxidu rutheničitého, jehož vzorec lze zapsat jako $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.^{40,46-48} Jak uvádí J. P. Zheng a kol., elektrochemické vlastnosti nanočástic silně závisí na krystalické struktuře materiálu. Vysoké hodnoty specifické kapacity vykazují pouze částice amorfni. Tento fakt prisuzuje Zheng a kol. snadnému pronikání protonů do amorfni fáze $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, nikoliv však do fáze krystalické. Zároveň uvádí termickou analýzu připraveného práškového materiálu $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, která poodhaluje děje probíhající při žíhání tohoto

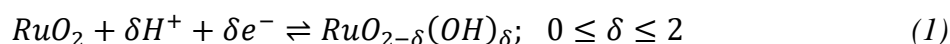
meziproduktu. V derivačním spektru termické analýzy jsou patrné dva píky. První okolo hodnoty 100 °C, kde $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ztrácí část molekul vázané vody za tvorby $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, což potvrzuje i Hu a kol., a druhý okolo hodnoty 300 °C, kde se tvoří bezvodá struktura RuO_2 . Diferenční skenovací kalorimetrie navíc odhaluje exotermický pík v oblasti 280 °C, jenž patří vzniku krystalické fáze. Z grafu DSC je ovšem možné rozpoznat počátek krystalizace už okolo teploty 230 °C. Pokud je tedy cílem syntézy příprava nanočástic $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ v amorfnní hydratované formě, je nutné omezit teplotu žíhání například na 200 °C, což je v literatuře zcela běžně používaná teplota.^{46,48,49} Amorfnní struktura byla při této teplotě prokázána pomocí XRD (Hu a kol.), i když Zheng a kol. uvádí jako nejvyšší možnou teplotu 150 °C. Vyšší teplota žíhání podle těchto autorů už způsobuje alespoň částečnou krystalizaci materiálu. Stejně tak i Foelske a kol. objevili ve svých vzorcích žíhaných při teplotě 200 °C krystalickou fází, amorfnní jsou podle jejich zjištění vzorky žíhané při teplotě maximálně 175 °C.^{40,46,50}

S rostoucí teplotou žíhání tedy roste podíl krystalické fáze v $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Teplota žíhání má ovšem zásadní vliv také na množství vázané vody v tomto materiálu. Foelske a kol. k prozkoumání této závislosti použili dekonvoluci části XPS spekter obsahujících O 1s signály. Ve spektrech bylo možné rozeznat tři formy, ve kterých byl kyslík ve vzorku přítomen, a to H_2O , O^{2-} a OH^- . Jak se meziprodukt $\text{Ru}(\text{OH})_3$ s rostoucí teplotou žíhání mění na výsledný oxid RuO_2 , slábne signál kyslíku ve formě OH^- a sílí signál kyslíku ve formě O^{2-} . Ve vzorku žíhaném při teplotě 175 °C, který vykazoval největší specifickou kapacitu, bylo kyslíku ve formě O^{2-} přibližně 60 %. Materiál s nejlepšími elektrochemickými vlastnostmi by tedy tuto hodnotu ideálně neměl překročit. Zbylé formy kyslíku v tomto vzorku byly zastoupeny ze 30 % formou OH^- a z 10 % kyslíkem v chemicky vázané vodě (H_2O), jejíž množství rovněž s rostoucí teplotou žíhání klesá.⁵⁰

Kromě chemicky vázané vody je ovšem (při teplotách nižších, než je teplota fázového přechodu do krystalické fáze) v materiálu přítomna i voda zachycená v pórech materiálu, kterou metoda XPS, při níž jsou vzorky podrobeny ultra vysokému vakuu, nemůže odhalit. K určení celkového množství vody, včetně vody v pórech materiálu, byla proto autory použita termogravimetrická analýza. Podle ní klesalo množství vody od 1,7 mol ($\text{RuO}_2 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$) v případě nežíhaného vzorku až k 0,1 mol ($\text{RuO}_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$) v případě vzorku žíhaného při teplotě 300 °C. Vzorek s největší specifickou kapacitou žíhaný při teplotě 175 °C vykazoval obsah vody přibližně 0,3 mol, což lze vnímat jako ideální množství vody v materiálu $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Zheng a Jow ve své další práci dosáhli

nejlepších hodnot specifické kapacity u vzorku žíhaného při teplotě jen 150 °C a obsah vody byl tedy vyšší, složení materiálu odpovídalo spíše zápisu $\text{RuO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Stejně množství vody vyhodnotili jako nejvhodnější i Sugimoto a kol.⁵⁰⁻⁵²

Existence hydratovaných regionů v RuO_2 je důležitá zejména kvůli protonové vodivosti. Materiál RuO_2 může být reverzibilně oxidován a redukován podle následující rovnice elektrochemické protonace (rovnice 1)



Valenční stav Ru se tak mění od $\text{Ru}^{2+}(\text{OH})_2$ při 0 V až po Ru^{4+}O_2 při 1,4 V. V případě bezvodého RuO_2 ovšem dochází k protonaci pouze povrchové vrstvy materiálu, protože ionty H^+ nejsou schopny proniknout dovnitř do objemu krystalické struktury. Ionické procesy jsou tak omezeny jen na povrch zrn RuO_2 a specifická kapacita je proto nízká (a závislá na velikosti plochy povrchu). Amorfni hydratovaný RuO_2 naopak umožňuje iontům H^+ pronikat do celého objemu materiálu a do reakce se tak zapojují i vnitřní Ru ionty. Specifická kapacita je tedy ve srovnání s bezvodým RuO_2 násobně větší a nezávisí na velikosti plochy povrchu. To je pravděpodobně způsobeno tím, že krystalická struktura je pevná a nedovolí iontům H^+ pronikat dovnitř. Naproti tomu amorfni struktura hydratované formy je poddajná a přijetím protonů se snadno pozmění. Ionty tak mohou snadno pronikat dovnitř materiálu a pohybovat se v něm. Tento pohyb napříč materiálem se děje pomocí přeskoků z jednoho Ru atomu na druhý (sousední) atom. Proto závisí protonová vodivost také na vzdálenosti sousedních atomů ruthenia, se zvětšující se vzdáleností je přeskok H^+ iontů méně častý. Na vzdálenost Ru-Ru má značný vliv již zmíněný obsah vázané vody. Čím více jí ve struktuře je, tím jsou sousední Ru atomy dále od sebe. Ideální je tedy z tohoto pohledu vzorek žíhaný při takové teplotě, při které ještě zůstává amorfni a hydratovaný, ale zároveň už neobsahuje velké množství vody, které by rozpínalo Ru-Ru vzdálenosti. I když má $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ větší energetickou hustotu než bezvodý RuO_2 díky lepší protonové vodivosti, elektronová vodivost je naopak horší. Proto bývají materiály na bázi oxidů ruthenia často kombinovány s uhlíkovými strukturami nebo vodivými polymery, které elektronovou vodivost výsledného hybridního materiálu zlepšují.⁵¹⁻⁵³

Přestože příliš vysoká teplota žíhání negativně ovlivňuje schopnost materiálu skladovat elektrickou energii, Hu a kol. zdůrazňují také pozitivní vlivy žíhání, pokud je teplota zvolena správně. Jedná se především o významný nárůst specifické kapacity nanočástic $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ po vyžíhání ve srovnání s nežíhaným meziproduktem. Autoři dále

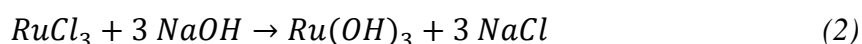
uvádí důležitost žihání v souvislosti se stabilitou připravených nanočástic $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v prostředí H_2SO_4 . Nežihané nanočástice totiž vykazují mírnou rozpustnost v tomto elektrolytu při testování cyklickou voltametrií v oblasti napětí širší než 0-1 V. Naopak na elektrodě s nanočásticemi prošlými žiháním není tento jev pozorovatelný, z čehož lze vyvodit, že žihání má na stabilitu nanočástic v prostředí H_2SO_4 pozitivní vliv.⁴⁶

To je ovšem stabilita vůči rozpouštění. Stabilita vůči agregaci nanočástic, jejich spojování ve větší celky, je ve světě nanomateriálů hojně skloňované téma. Agregace nanočástic má totiž za následek snížení jejich jinak ohromné plochy povrchu, čímž nanočástice přicházejí o jednu ze svých unikátních vlastností. V případě $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ovšem, zdá se, agregace nanočástic není zásadním problémem. Mnoho autorů problematiku shlukování nanočástic neřeší vůbec,^{40,46,54} a i tak jimi připravené nanočástice (v podobě agregátů) vykazují velmi dobré výsledky v oblasti uchování elektrické energie. Nanočástice oxidu rutheničitého jsou ovšem velmi často připravovány také v kompozitu s různými uhlíkovými materiály, například s grafenovými plátkami,⁴⁷ uhlíkovými nanotrubičkami⁵⁵ nebo porézním uhlíkem.⁵⁶ Nanočástice jsou pak většinou rovnoměrně distribuovány na povrchu těchto uhlíkových struktur a ke shlukování částic nedochází. Dalšími látkami použitými ke stabilizaci nanočástic oxidu rutheničitého jsou například polyvinylpyrrolidon,⁵⁷ Li_2CO_3 ,⁴⁹ kyselina olejová a myristová, dodecylamin, oleylamin nebo třeba pyridin.⁵⁸

1.3.1 Metody přípravy nanočástic RuO_2

Sol-gel metoda s využitím NaOH

Nanočástice RuO_2 jsou často připravovány sol-gel metodou s využitím NaOH. Prekurzorem ruthenia je zde zpravidla RuCl_3 , který s NaOH reaguje podle následující rovnice:



Vznikají tak pevné tmavé částice Ru(OH)_3 , zatímco NaCl zůstává v čirém roztoku. Výsledné částice jsou pak odděleny od matečného louhu filtrací nebo centrifugací, promyty, vysušeny a konečně žihány za vzniku částic $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Teploty žihání přitom bývají zvoleny tak, aby výsledný produkt byl amorfni, nejčastěji proto autoři volí 150 nebo 200 °C. Délka žihání se napříč publikacemi značně liší, nejčastěji se ovšem autoři přiklánějí ke 2 hodinám. Při přípravě podle rovnice 1 hraje důležitou roli pH výsledné

směsi. Je vhodné, aby bylo dosaženo pH rovno 7, tedy aby bylo přidáno množství NaOH ekvivalentní s množstvím RuCl_3 . Při pH nižším než 7 nedochází k dokonalému spotřebování prekursoru RuCl_3 , naopak při pH vyšším než 7 se některé přebytečné ionty Na^+ začleňují do struktury vznikajícího $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a způsobují tak snížení jeho specifické kapacity.^{40,59,60}

Někteří autoři tuto sol-gel metodu částečně modifikovali. Například Hu a kol. použili místo vodného roztoku RuCl_3 roztok RuCl_3 ve směsi methanol/voda v objemovém poměru 1:1. Připravené částice byly navíc před žiháním ještě redispergovány v roztoku NH_3 a po dobu 2 hodin protřepávány při teplotě 60 °C. Wu a kol. při přípravě kompozitů grafenu a RuO_2 nejprve smíchali disperzi grafenových plátků ve směsi ethanolu a vody s roztokem RuCl_3 a následně už pokračovali standardním způsobem. Stejně postupoval i Leng a kol., jen místo grafenu smíchal s roztokem RuCl_3 disperzi plátků grafenoxidu (GO). Po přidání NaOH (do pH rovno 7) byla navíc celá směs podrobena ještě hydrotermální úpravě, při které se v autoklávu během 20 hodin při teplotě 180 °C GO redukoval na redukovaný GO s ukotvenými nanočásticemi RuO_2 . Až pak přišla na řadu centrifugace směsi a žihání. Chen a kol. modifikovali sol-gel metodu přidáním polyvinylpyrrolidonu (PVP) za účelem zabránění agregaci vznikajících nanočástic. Přestože PVP nezabránilo shlukování nanočástic zcela, v disperzi vznikly i samostatné nanočástice o velikosti asi 1 nm. Takto připravené vzorky vykazovaly výrazně vyšší specifickou kapacitu než vzorky RuO_2 připravené bez použití PVP ($469 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ oproti $320 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$).^{46-48,57}

Hydrotermální metoda

Autoklávu a vysokých teplot lze ostatně využít i při přípravě samotných nanočástic RuO_2 , při tzv. hydrotermální metodě. Při ní se jednoduše roztok prekursoru, zpravidla RuCl_3 , umístí do nerezového autoklávu s teflonovou vložkou, kde je zahříván na určitou teplotu. Po uplynutí stanoveného reakčního času se nechá směs v autoklávu vychladnout, následně je zfiltrována nebo centrifugována, promyta vodou či ethanolem a vysušena. Většina autorů volí pro reakci teplotu 180 °C a čas 24 hodin. Samotný hydrotermální proces tak lze díky vysoké reakční teplotě považovat zároveň za jakési hydrotermální žihání. Není proto nutné výsledné nanočástice žihat ještě na vzduchu, jako je tomu například u sol-gel metody s využitím NaOH.^{45,54,61}

Efektu hydrotermálního žihání se ve své publikaci věnuje i Chang a kol. Podle něj má čas hydrotermálního žihání významný vliv na krystalinitu připravovaných nanočástic

$\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a tím i na jejich vlastnosti. Samotná reakce, při které z RuCl_3 vzniká $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, probíhá totiž poměrně rychle, v brzké fázi hydrotermálního procesu. Už při reakčním čase 1,5 h ($T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$) spolehlivě dochází ke vzniku hydratovaného oxidu rutheničitého, dokonce v částečně krystalické formě. S rostoucím reakčním časem pak už můžeme pozorovat růstu krystalické fáze a částečně i úbytek chemicky vázané vody. S rostoucím časem „žihání“ také roste velikost připravovaných částic. Nanočástice připravované hydrotermální metodou jsou tak v drtivé většině případů krystalické, což má sice pozitivní efekt na jejich elektrickou vodivost, jejich specifická kapacita ale s rostoucím časem hydrotermálního žihání (a tedy s růstem krystalické fáze) klesá. Nejvyšší specifickou kapacitu vykazují nanočástice už při reakčním čase 1,5 h, a to $540 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.⁶²

Metody využívající mikrovlny

Mikrovlenné záření je při přípravě nanočástic RuO_2 vítaným pomocníkem. Autoři jej využívají především pro významnou úsporu času. Například Kim a kol. uvádí přípravu nanočástic RuO_2 na uhlíkových nanotrubicích pomocí mikrovlenné polyolové metody. Médiem je zde organický diethylenglykol, v němž jsou rozptýleny uhlíkové nanotrubičky. Do této disperze je následně přidán $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a octan sodný. Po jejich rozpuštění je ještě přidáno malé množství vody, to je nutné k tzv. nucené hydrolyze ruthenia v roztoku. Směs je poté v uzavřené teflonové nádobě podrobena působení mikrovln o výkonu 1600 W, čímž se zahřeje na $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Po pouhých 10 minutách je směs prudce zchlazena, filtrována, promyta ethanolem a vysušena. Mikrovlenný polyolový proces v kombinaci s nucenou hydrolyzou poskytuje efektivní přeměnu Ru^{III} na Ru^{IV} a není tak nutné nanočástice ještě žíhat. Diethylenglykol plní v reakci roli chelatačního činidla, s jehož pomocí dochází k již zmíněné nucené hydrolyze RuCl_3 a tedy tvorbě $\text{Ru}(\text{OH})_3$. Výsledné nanočástice $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ jsou krystalické a jejich velikost je přibližně 2 nm.⁵⁵

Devadas a kol. rovněž použili mikrovlenné záření k přípravě nanočástic RuO_2 . Na rozdíl od předchozí metody tato syntéza neprobíhá v prostředí polyolu, nýbrž v prostředí vodném. Roztok RuCl_3 je nejprve smíchán s roztokem Li_2CO_3 tak, aby pH směsi bylo mezi hodnotami 9 a 10, a výsledná směs je pak podrobena mikrovlennému záření o výkonu 400 W po dobu 20 minut. Teplota přitom nepřekračuje $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Po skončení reakce je produkt z disperze oddělen centrifugací, promyt směsí vody a ethanolu a vysušen. Následuje žihání na vzduchu při různých teplotách po dobu 1 hodiny.

Výsledné nanočástice $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ jsou částečně krystalické a je patrná jejich agregace. Agregáty jsou složeny z kulovitých nanočástic velkých 1,7 nm. Přidávaný Li_2CO_3 zde zajišťuje tvorbu uniformních nanočástic, adsorbuje se na jejich povrch a zabraňuje jejich dalšímu růstu. Nejlepších výsledků v měření specifické kapacity dosahují nanočástice žíhané při teplotě 200 °C, se zvyšující se teplotou žíhání se pak hodnoty této veličiny významně snižují.⁴⁹

Mikrovlnné záření použili pro syntézu částic RuO_2 i Šekularac a kol. K roztoku RuCl_3 je nejprve přidána kyselina chlorovodíková, která slouží k úpravě pH na hodnotu 2,5. Směs je poté v uzavřené nádobě podrobena mikrovlnnému záření, díky němuž stoupne teplota reakční směsi na 200 °C. K rychlému zahřátí je použit krátký pulz o výkonu 850 W, zatímco k udržování požadované teploty slouží pulzy o výkonu 100-120 W opakované každých asi 30 sekund. Po 5 minutách je již ve směsi vysrážena pevná fáze, kterou lze redispergovat pomocí ultrasonikace. Vzorek je poté podroben opakované centrifugaci a promývání a na závěr vysušení při teplotě 80 °C po dobu 24 hodin. Výsledkem syntézy jsou zrna RuO_2 o velikosti 50-350 nm složená z drobných, rovnoměrně uspořádaných kulovitých nanočástic, jejichž velikost se pohybuje v řádu jednotek nanometrů. Tato zrna obsahují krystalické domény, a to zejména v jejich jádře, zatímco slupky zrn jsou převážně amorfni.⁶³

Další metody

Lin a kol. připravili RuO_2 dvoufázovou termální metodou. V organické fázi toluenu je nejprve rozpuštěn oleylamin a také rutheniumstearát, který je předpřipraven reakcí stearátu sodného s $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. K organické fázi umístěné v nerezovém autoklávu s teflonovou vložkou je následně bez míchání přidána vodná fáze – roztok *tert*-butylaminu. Autokláv je poté uzavřen a vytemperován na teplotu 180 °C. Po uběhnutí reakčního času je autokláv zchlazen a pomocí nadbytku methanolu jsou z reakční směsi vysráženy surové nanočástice. Ty jsou poté ze směsi odděleny centrifugací a dekantací. Takto připravené nanočástice lze redispergovat v nepolárních organických rozpouštědlech. V polárních organických rozpouštědlech je možné redispergovat nanočástice pokryté například pyridinem. Ty lze připravit jednoduchým smícháním nanočástic s pyridinem a následným zahřátím směsi na 50 °C po dobu 10 hodin.⁵⁸

K zásadnímu procesu tvorby nanočástic RuO_2 , hydroxylaci Ru prekurzoru, dochází v případě této metody na fázovém rozhraní organické a vodné fáze. Ve vodné fázi *tert*-butylamin generuje OH^- ionty, zatímco v organické fázi se nacházejí koloidní

částice ruthenia vzniklé samouspořádáním rutheniumstearátu. Na fázovém rozhraní pak dochází k reakci těchto dvou entit za tvorby částic $\text{Ru}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, z nichž pak vznikají kýžené nanočástice $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Vše důležité se tedy odehrává výhradně na fázovém rozhraní, kde nanočástice vznikají a nadále rostou. Výsledné nanočástice $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ jsou amorfni a díky stabilizaci různými organickými molekulami nedochází k jejich shlukování. Jejich velikost se tak pohybuje v řádu jednotek nanometrů a společně s tvarem nanočástic ji lze ovlivnit změnou reakčního času, teploty nebo koncentrací prekurzorů. Svou roli hraje i délka uhlíkatého řetězce stabilizátoru, čím je delší, tím menší a kulovitější nanočástice jsou. Zároveň se ale s rostoucí délkou řetězce zhoršuje přístup vodných elektrolytů k nanočástici, což může být nežádoucí.⁵⁸

Nguyen a kol. přišli s přípravou nanočástic RuO_2 v organickém prostředí ethylenglykolu. Při této přípravě je nejprve smíchán $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, polyvinylpyrrolidon (PVP) a ethylenglykol (EG). Vzniklá směs je poté zahřáta na teplotu $120\text{ }^\circ\text{C}$ a míchána po dobu 20 minut, čímž dojde k odpaření stop vody a kompletnímu rozpuštění reaktantů. Následně je teplota zvýšena na $195\text{ }^\circ\text{C}$, při které po dobu hodiny probíhá chemická reakce. EG zde má roli redukčního činidla, zatímco PVP funguje jako stabilizátor. Výsledkem této syntézy jsou tedy nanočástice kovového ruthenia pokryté PVP, který zajišťuje jejich malou velikost. Malá velikost kovových nanočástic je nutným předpokladem k získání rovněž malých nanočástic RuO_2 . Ty lze získat oxidací kovových Ru nanočástic při vysokých teplotách ($>350\text{ }^\circ\text{C}$), tedy žíháním po dobu jedné hodiny. Právě teplotou žíhání lze ovládat velikost RuO_2 nanočástic, s rostoucí teplotou velikost roste. Výsledkem jsou tedy nanočástice RuO_2 krystalického charakteru, jejichž velikost se pohybuje mezi 10 a 20 nm. Tato syntéza je ovšem zaměřena především na přípravu nanočástic vhodných pro *oxygen evolution reaction (OER)*, tedy reakci vývoje kyslíku. Jejich vhodnost pro účely skladování elektrické energie by tak musela být ještě prozkoumána. Ovšem krystalický bezvodý charakter nanočástic naznačuje, že pro tyto účely pravděpodobně příliš vhodné nejsou.⁶⁴

Přípravu v pevné fázi zvolili Liang a kol. jako cestu k získání nanočástic $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Tato metoda je vlastně obdobou sol-gel metody s využitím NaOH představené výše, jen bez použití rozpouštědel. Prekurzorem Ru je zde opět $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, který je nejprve po dobu 5 minut roztírán v achátové třecí misce a poté smíchán s NaOH. Po dalším roztírání v třecí misce a odstátí směsi je černý produkt opakovaně promýván vodou a alkoholem a centrifugován. Následuje žíhání na vzduchu po dobu 3 hodin při

teplotách od 100 °C do 400 °C. Vzorky žíhané při 100 °C a 150 °C jsou amorfní, zatímco vzorky žíhané při 175 °C a více již v XRD spektrech vykazují rostoucí píky poukazující na krystalickou strukturu. Největší specifické kapacity dosahuje vzorek žíhaný při 150 °C, a to $655 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Tento vzorek byl také podroben zátěžovému testu nabíjení a vybíjení. Po 1000 cyklech poklesla specifická kapacita jen asi o 10 %. I v případě této práce se potvrdilo, že rostoucí teplota žíhání znamená rostoucí podíl krystalické fáze ve vzorku a tedy prudký propad specifické kapacity vzorku.⁶⁵

Zelená syntéza (z angl. *green synthesis*) nanočástic s využitím výtažků z různých rostlin je v poslední době mezi vědeckými skupinami populární. Redukčních účinků extraktu z rostliny Akarkara (*Anacyclus pyrethrum*) využili k přípravě nanočástic RuO_2 Nisha a kol.. Při této metodě je k roztoku RuCl_3 jednoduše přikapán extrakt z rostliny, čímž dojde k vysrážení produktu, který je následně od matečného louhu oddělen centrifugací. Po vysušení je následně žíhán při teplotě 600 °C po dobu 3 hodin. Tento postup pochopitelně znamená vznik nanočástic v krystalické podobě a maximální dosažená specifická kapacita proto není nikterak vysoká. Z plochy CV při skenovací rychlosti $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ vzešla hodnota $209 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, což je ve srovnání s předchozími publikacemi o poznání horší výsledek. Je ovšem vysoce pravděpodobné, že při snížení teploty žíhání na úroveň přibližně 150 °C by specifická kapacita takto připravených nanočástic byla významně vyšší. Tento materiál sice nemá příliš vysokou specifickou kapacitu, je ale schopen si ji dlouhodobě udržet. Zátěžový test galvanostatického nabíjení a vybíjení ukázal po 1000 cyklech pokles specifické kapacity o pouhé 2 %.⁶⁶

Tabulka 2 Souhrn vlastností nanočástic RuO₂ publikovaných v odborné literatuře

| Metoda syntézy | Teplota a doba žihání | Struktura | Elektrodotový systém, elektrolyt | Specifická kapacita | Metoda | Retence spec. kapacity* | Ref. |
|--|---------------------------|----------------------------|---|-----------------------|-------------------------------|-------------------------|------|
| Sol-gel | 150 °C, 12 h | Amorfní | Třiel., 1M H ₂ SO ₄ | 967 F·g ⁻¹ | GCD (0,5 A·g ⁻¹) | 48,5 % | 59 |
| Sol-gel | 150 °C, 12 h | Amorfní | Třiel., 1M H ₂ SO ₄ | 606 F·g ⁻¹ | CV (1 mV·s ⁻¹) | 42 % | 47 |
| Sol-gel | 150 °C, 2 h | Neuvedeno | Třiel., 1M H ₂ SO ₄ | 345 F·g ⁻¹ | GCD (15 A·g ⁻¹) | Neuvedeno | 60 |
| Sol-gel + stabilizace PVP | 150 °C, 2 h | Amorfní | Třiel., 1M H ₂ SO ₄ | 597 F·g ⁻¹ | GCD (0,2 A·g ⁻¹) | 100 % | 57 |
| Sol-gel | 150 °C, 17 h | Amorfní | Třiel., 0,5M H ₂ SO ₄ | 720 F·g ⁻¹ | CV (2 mV·s ⁻¹) | Neuvedeno | 40 |
| Sol-gel + úprava NH ₃ | 200 °C, 2 h | Amorfní | Třiel., 0,1M H ₂ SO ₄ | 542 F·g ⁻¹ | CV (25 mV·s ⁻¹) | Neuvedeno | 46 |
| Sol-gel + hydrotermální | 200 °C, 2 h | Amorfní | Třiel., 1M H ₂ SO ₄ | 125 F·g ⁻¹ | GCD (1 A·g ⁻¹) | 100 % | 48 |
| Hydrotermální | V autoklávu, 180 °C, 24 h | Krystalická | Třiel., 0,5M H ₂ SO ₄ | 410 F·g ⁻¹ | CV (2-10 mV·s ⁻¹) | Neuvedeno | 54 |
| Hydrotermální + kys. citronová | V autoklávu, 180 °C, 24 h | Krystalická | Třiel., 1M Na ₂ SO ₄ | 226 F·g ⁻¹ | GCD (0,1 A·g ⁻¹) | Neuvedeno | 61 |
| Mikrovltná + stabilizace Li ₂ CO ₃ | 200 °C, 1 h | Amorfní | Třiel., 0,5M H ₂ SO ₄ | 737 F·g ⁻¹ | CV (2 mV·s ⁻¹) | Neuvedeno | 49 |
| Mikrovltná hydrotermální | V reaktoru, 200 °C, 5 min | Kryst. jádro, amorfní obal | Třiel., 1M H ₂ SO ₄ | 800 F·g ⁻¹ | CV (5 mV·s ⁻¹) | Neuvedeno | 63 |
| V pevné fázi | 150 °C, 3 h | Amorfní | Třiel., 0,5M H ₂ SO ₄ | 655 F·g ⁻¹ | GCD (1 mA·cm ⁻²) | 90 % | 65 |
| Zelená syntéza | 600 °C, 3 h | Krystalické | Třiel., 0,5M H ₂ SO ₄ | 209 F·g ⁻¹ | CV (5 mV·s ⁻¹) | 98 % | 66 |

*Velikost specifické kapacity po 1000 cyklech zátěžového testu galvanostatického vybíjení a nabíjení vyjádřené v % původní hodnoty

1.4 Superkondenzátory

Superkondenzátory jsou složeny ze dvou elektrod, které jsou v kontaktu s elektrolytem a které odděluje separátor propustný pro ionty elektrolytu. Existují dva základní typy superkondenzátorů. Prvním z nich je kapacitor s elektrickou dvojvrstvou (*electric double layer capacitor*, EDLC). Ten ukládá energii pouze prostřednictvím adsorpce iontů elektrolytu na povrch opačně nabitě elektrody, čímž vzniká elektrická dvojvrstva. Náboj je tedy akumulován pouze elektrostatickými, nefaradaickými procesy, které jsou zcela reverzibilní. Pro EDLC je typické, že rozhraním elektrolyt-elektroda neprochází žádný ion ani náboj a koncentrace elektrolytu je tak stále stejná. Elektrodovým materiálem bývají v případě EDLC různé uhlíkové struktury vyznačující se obrovskou plochou povrchu, která tak může sloužit k uchování velkého množství nábojů.^{35,36}

Druhým typem superkondenzátorů jsou tzv. pseudokondenzátory (faradaické superkondenzátory). Ty mohou ukládat energii pomocí vratných elektrochemických (faradaických) procesů. Mezi tyto procesy patří elektrosorpce iontů na povrch elektrod, interkalace iontů do materiálu elektrod, a především redoxní reakce elektroaktivních substancí na povrchu elektrod. Tyto faradaické procesy nemusí probíhat jen na povrchu elektrod, ale i v objemu materiálu. Pro pseudokapacitory je tedy typické, že při nabíjení a vybíjení dochází k pronikání náboje skrz rozhraní elektroda-elektrolyt. Ve srovnání s EDLC mají pseudokapacitory asi desetkrát až stokrát vyšší specifickou kapacitu, za to ale trpí menším specifickým výkonem, protože faradaické procesy jsou pomalejší než prostá tvorba dvojvrstvy v případě EDLC. Materiály vhodné k přípravě elektrod pseudokapacitorů jsou vodivé polymery, a tedy i PEDOT:PSS, nebo oxidy přechodných kovů, jako například RuO_2 , které vykazují pseudokapacitanci.^{35,36,67}

Pokud jsou obě elektrody superkondenzátoru stejné, jedná se o symetrické zařízení. Jestliže má ale jedna elektroda schopnost pseudokapacitance (vodivý polymer, oxidy kovů) a druhá pouze dvojvrstvé kapacitance (typicky uhlík), vzniká asymetrický (hybridní) superkondenzátor. Ten kombinuje faradaické i nefaradaické procesy za účelem zlepšení výkonnostních charakteristik zařízení. Cílem je skloubit vysokou specifickou energii pseudokondenzátoru s vysokým specifickým výkonem a dlouhou životností superkondenzátoru s elektrickou dvojvrstvou.³⁵

Jak už bylo zmíněno, dvěma důležitými parametry superkondenzátorů jsou specifická energie (nebo také *energy density*) a specifický výkon (*power density*). Ty lze spočítat podle následujících rovnic:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{QV}{2} \quad (3)$$

$$P = \frac{1}{4R_S} V^2 \quad (4)$$

Kde E je specifická energie, P je specifický výkon, C je elektrická kapacita, Q je celkový náboj uložený na elektrodách, V je napětí a R_S je ekvivalent vnitřního odporu superkondenzátoru. Pro dosažení co nejlepších vlastností superkondenzátoru je tak důležité snažit se přiblížit vnitřní odpor superkondenzátoru R_S co nejblíže zanedbatelnému odporu klasického deskového kapacitoru volbou vhodných materiálů a elektrolytů. Naopak maximalizovat je třeba elektrickou kapacitu C , a to opět volbou vhodného materiálu a také jeho struktury. Velký vliv (s druhou mocninou) má také hodnota maximálního napětí V , které na superkondenzátor lze vložit. Tato hodnota se odvíjí především od použitého elektrolytu.^{36,68}

Požadavků na elektrolyty používané v superkondenzátorech je mnoho. Kromě širokého potenciálového okna jde také o elektrochemickou stabilitu, vysokou koncentraci dobře mobilních iontů a s tím související nízkou viskozitu a vnitřní odpor, ale také nízkou toxicitu, cenu, dobrou dostupnost nebo třeba vysokou čistotu. Vodné elektrolyty, tedy roztoky kyselin, zásad a solí, vynikají především vysokou iontovou koncentrací, malým odporem a také snadnou přípravou a manipulací. Velkým omezením je ale úzké potenciálové okno (přibližně 1,2 V), které je limitováno rozkladným napětím vody. Typickým příkladem vodných elektrolytů jsou roztoky H_2SO_4 , Li_2SO_4 , NH_4Cl , KOH nebo Na_2SO_4 .^{36,68}

Problém s úzkým potenciálovým oknem vodných elektrolytů řeší elektrolyty organické, které zvládnou i napětí až 3,5 V. Jsou ale náročnější na manipulaci, čistotu a mohou být toxické. Typickými organickými rozpouštědly vhodnými pro přípravu organických elektrolytů jsou acetonitril a propylenkarbonát. V nich jsou rozpuštěny organické vodivé soli. Ještě větší potenciálové okno (běžně 4,5 V) mohou mít iontové kapaliny, tedy roztavené soli. Kromě toho je jejich výhodou i vysoká chemická a termální stabilita a také absence solvatačního obalu iontů. Iontových kapalin coby elektrolytů je

velké množství a hodně se liší svými vlastnostmi. Ideální iontová kapalina by měla mít široké potenciálové okno, vysokou konduktivitu a také široké teplotní pracovní okno.³⁶

Hojně používanými elektrodovými materiály v případě pseudokapacitorů jsou právě vodivé polymery, jako například PANI,¹⁴ PPy,¹⁴ PTh⁶⁹ a jejich deriváty včetně PEDOT:PSS.⁷⁰ Disponují totiž velkým množstvím výhodných vlastností, mezi něž patří nízká cena, poměrně vysoká specifická kapacita, vysoká konduktivita v dopovaném stavu a sní související vysoký specifický výkon, často velká porozita a nízký odpor oproti uhlíkovým strukturám. Vodivé polymery ukládají a uvolňují náboj pomocí redoxních procesů, při nichž se ionty přesouvají z elektrolytu do objemu polymeru (oxidace), nebo opačným směrem (redukce). Nevýhodou vodivých polymerů je ovšem horší cyklická stabilita. V průběhu nabíjení a vybíjení jsou totiž vystaveny mechanickému namáhání vlivem interkalace a deinterkalace iontů elektrolytu do a ze struktury vodivého polymeru. Opakovaným botnáním a smršťováním dochází k degradaci materiálu a postupnému zhoršování elektrochemických vlastností. Tomu může částečně zabránit přidání aditiv do vodivého polymeru za vzniku kompozitu.^{35,36}

2 Experimentální část

2.1 Přístrojové vybavení

Laboratorní magnetická míchačka (SI Analytics), orbitální třepačka (IKA MS 3 basic), centrifuga (Sigma 6-16K), ultrazvuková lázeň (Bandelin Sonorex Digitec), sušárna (Memmert UFE 400), hydraulický lis (Trystom h-62), digitální mikrometr 0-25 mm, multikanálový tester a cykler baterií (Biologic BCS-810).

2.2 Chemikálie

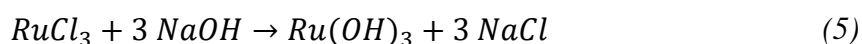
Poly(3,4-ethyldioxythiofen):poly(styrensulofnát) (PEDOT:PSS, 1% disperze ve vodě, Sigma-Aldrich), hydrát chloridu ruthenitého ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Merck), hydroxid sodný (NaOH, perly, Lach-Ner), polytetrafluorethylen (PTFE, 60% disperze ve vodě, Sigma-Aldrich), aktivní uhlík (YP-80F, Kuraray).

2.3 Příprava částic RuO_2

Pro získání aditiv do vodivého polymeru PEDOT:PSS, částic RuO_2 , byly zvoleny tři metody přípravy, a to sol-gel metoda podle Cho a kol.,⁵⁹ upravená hydrotermální metoda podle Chang a kol.⁶² a mikrovlnná metoda podle Devadas a kol.⁴⁹ Kvůli malým výtěžkům bylo ale od mikrovlnné metody po počátečních pokusech upuštěno.

2.3.1 Sol-gel metoda

Do 100 ml roztoku $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ byl za stálého míchání přikapáván roztok NaOH o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, dokud nebylo dosaženo $\text{pH}=7$. Vzniklá směs byla poté míchána ještě 18 hodin. Cílem bylo provést chemickou reakci podle následující rovnice:



Vzniklá disperze byla následně opakovaně centrifugována (13500 rpm, 10 min) a promývána destilovanou vodou za účelem odstranění vedlejšího produktu, a to celkem třikrát. Pro kompletní rozmíchání částic usazených centrifugací byla využita orbitální třepačka (vortex) a ultrazvuková lázeň.

Výsledné částice poté byly přemístěny na Petriho misku a vyžihány na vzduchu v laboratorní sušárně při teplotě 150 °C po dobu 12 hodin, čímž došlo k oxidaci $\text{Ru}(\text{OH})_3$ na kýžený produkt, hydratovaný $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Vysušené částice pak byly rozetřeny v achátové třecí misce a uskladněny. Pro další využití pak mohly být jednoduše redispergovány v destilované vodě v požadované koncentraci. Tyto částice byly označeny jako $\text{RuO}_2\text{-S}$.

2.3.2 Hydrotermální metoda

Do nerezového autoklávu s teflonovou vložkou bylo nejprve nalito 15 ml roztoku $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Autokláv byl následně uzavřen a vložen do laboratorní sušárny. Zde byla reakční směs vystavena teplotě 180 °C po dobu 1,5 hodiny, při níž proběhla samotná syntéza částic včetně tzv. hydrotermálního žihání. Po vychladnutí autoklávu byl produkt centrifugován a promýván destilovanou vodou stejně jako v případě sol-gel metody, tedy 10 minut při otáčkách 13500 rpm, a to celkem třikrát. Pro lepší rozmíchání částic usazených centrifugací byla použita orbitální třepačka (vortex) a také ultrazvuková lázeň.

Protože proces žihání proběhl již během syntézy částic, stačilo je po promytí jen vysušit na Petriho misce na vzduchu při teplotě 80 °C po dobu 18 hodin. Poté už jen stačilo suchý materiál rozetřít v achátové třecí misce a uskladnit jej. Stejně jako v případě částic připravených sol-gel metodou i zde mohly být tyto jednoduše redispergovány v destilované vodě.

Kvůli objemu autoklávu omezenému na pouhých 15 ml nebyl výtěžek výše uvedené reakce dostačující. Bylo proto přistoupeno ke zvýšení koncentrace výchozího roztoku $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ desetkrát, tedy na hodnotu $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tato úprava syntézy byla úspěšná, a právě tyto částice připravené ve větší koncentraci byly poté využívány pro všechny potřebné úkony a charakterizace uvedené v této práci. Tyto částice byly označeny jako $\text{RuO}_2\text{-H}$.

2.4 Příprava kompozitních filmů

Kompozitní filmy z vodivého polymeru PEDOT:PSS s příměsí částic RuO_2 byly připraveny metodou odlévání do formy, která spočívá v nakápnutí připravené směsi do formy a následném vyschnutí materiálu. Forma pro tento účel byla sestrojena

z polyoxymethylenové (POM) podložní destičky, na níž byla pomocí silikonového tuku nalepena silikonová folie s dvěma vyříznutými okénky o velikosti $2,5 \times 7,5$ cm. Ze dvou filmů o této velikosti lze totiž pohodlně vyrazit tři páry kruhových elektrod o průměru 18 mm.

V kádince byla připravena směs PEDOT:PSS a RuO₂ smícháním 1,1 ml disperze částic RuO₂ o požadované koncentraci a 3,96 ml 1% disperze PEDOT:PSS. Po důkladném promíchání bylo do obou okének připravené formy pomocí pipety nakápnuto vždy 2,3 ml směsi. Směs byla poté rovnoměrně rozprostřena po celé ploše formy a zbavena nežádoucích bublin. Forma byla následně vložena do sušárny vyhřáté na teplotu 60 °C, v průběhu 3 hodin směs vyschla a vznikly tak kompozitní filmy.

Koncentrace disperze RuO₂ byla zvolena tak, aby RuO₂ tvořilo 10, 30 a 50 % hmotnosti výsledného filmu. Vzorčky filmů s obsahem 50 % RuO₂ byly ale příliš křehké a nebylo možné z nich připravit elektrody. Pro srovnání byly připraveny i filmy z čistého PEDOT:PSS podobným postupem, jaký je uveden výše, jen místo disperze RuO₂ byla disperze PEDOT:PSS smíchána s destilovanou vodou. Souhrn připravených filmů je uveden v tabulce níže.

Tabulka 3 Přehled připravených filmů PEDOT:PSS s aditivou RuO₂

| Vzorek filmu | Metoda přípravy RuO ₂ | Obsah RuO ₂ (hm. %) | Použito pro superkondenzátor |
|------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 10_RuO ₂ -H | Hydrotermální | 10 | Ano |
| 30_RuO ₂ -H | Hydrotermální | 30 | Ano |
| 50_RuO ₂ -H | Hydrotermální | 50 | Ne |
| 10_RuO ₂ -S | Sol-gel | 10 | Ano |
| 30_RuO ₂ -S | Sol-gel | 30 | Ano |
| 50_RuO ₂ -S | Sol-gel | 50 | Ne |
| PEDOT:PSS | - | 0 | Ano |

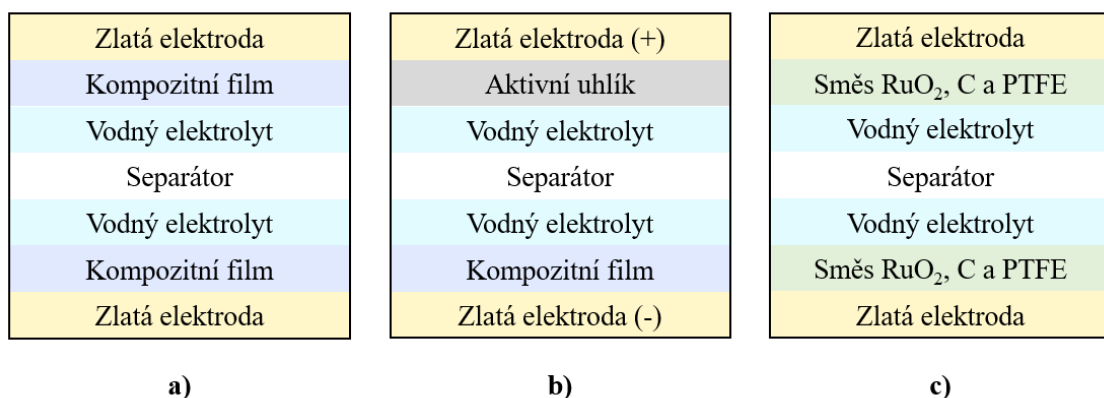
2.5 Příprava elektrod a sestavení cel

Z připravených filmů byly pomocí raznice a hydraulického lisu vyraženy kruhové elektrody o průměru 18 mm. Ty posloužily pro sestavení dvouelektrodoových cel v symetrickém a asymetrickém uspořádání.

Materiálem pro druhou elektrodu v asymetrickém uspořádání byl zvolen aktivní uhlík. Ten je schopen ukládat elektrický náboj pouze prostřednictvím nefaradaických procesů, zatímco elektrody připravené z filmů využívají také procesů faradaických. Uhlíková elektroda byla připravena nakápnutím zvoleného množství disperze aktivního uhlíku v ultračisté vodě na zlatý sběrač proudu a následným vysušením tohoto materiálu v evakuovaném exsikátoru.

Byly připraveny také elektrody ze směsi částic RuO₂, aktivního uhlíku a PTFE za účelem charakterizace elektrochemických vlastností připravených částic RuO₂. Nejprve byla připravena disperze této směsi o celkové koncentraci 10 g·dm⁻³ a ta byla následně nakápnuta na zlaté sběrače proudu. Směs byla poté vysušena ponecháním na vzduchu za pokojové teploty. Směs byla složena ze 40 % RuO₂, 55 % aktivního uhlíku a 5 % PTFE coby pojiva.

Cely pro měření ve dvouelektrodoovém systému byly složeny podle schémat na obr. 9. Elektrody z daného materiálu jsou v takové cele odděleny separátorem ze skelných vláken (Whatman), který je propustný pro ionty, ale nevede elektrony. Mezi elektrodami v separátoru je přítomen vodný elektrolyt, a to roztok H₂SO₄, nebo roztok Li₂SO₄, oba o koncentraci 1 mol·dm⁻³ a objemu 100 μl. Z druhé strany na elektrody přiléhá zlatý sběrač proudu, který zajišťuje připojení elektrod do elektrického obvodu.



Obr. 9 Schéma složení cel pro elektrochemickou charakterizaci; **a)** symetrická cela s kompozitními filmy, **b)** asymetrická cela s kompozitním filmem a uhlíkovou elektrodou, **c)** symetrická cela s elektrodami ze směsi RuO₂

2.6 Charakterizace

2.6.1 Zobrazovací techniky

Snímky připravených částic RuO₂ byly pořízeny pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM), a to za pomoci přístroje JEOL 2100. Snímky připravených kompozitních filmů a filmů z čistého PEDOT:PSS byly pořízeny fotoaparátem mobilního telefonu. Jejich povrch a struktura byla zaznamenána pomocí skenovacího elektronové mikroskopu (SEM) Hitachi SU 6600.

2.6.2 Rentgenová strukturní analýza

Připravené částice RuO₂ byly také podrobeny analýze práškové rentgenové difrakce na přístroji Empyrean Panalytical. Cílem bylo kvalitativně ověřit, zda jsou připravené částice skutečně amorfní.

2.6.3 Měření tloušťky filmů

Tloušťka připravených kompozitních filmů a filmů z čistého PEDOT:PSS byla změřena pomocí digitálního mikrometru. U každého filmu byla tloušťka změřena třikrát, pokaždé na jiném místě a získané hodnoty byly zprůměrovány.

2.6.4 Elektrochemická charakterizace

Cyklická voltametrie

Měření cyklické voltametrie (CV) probíhalo ve dvouelektrodovém uspořádání, použity byly cely sestavené podle popisu výše. Použit byl multikanálový tester a cykler baterií Biologic BCS-810. Potenciálové okno bylo s ohledem na vodné elektrolyty zvoleno v rozsahu 0-1 V. Skenovací rychlosti byly zvoleny tři, a to 10, 20 a 50 mV·s⁻¹.

Galvanostatické nabíjení a vybíjení

Stejně tak i test galvanostatického nabíjení a vybíjení (GCD) probíhal ve dvouelektrodovém uspořádání pomocí multikanálového testeru a cyklu baterií Biologic BCS-810. Proudová hustota byla zvolena následovně: 0,25; 0,5; 1; 2,5 a 5 A·g⁻¹ (vztaženo na hmotnost obou elektrod bez hmotnosti sběrače proudu).

Hodnoty specifické (gravimetrické) kapacity C_m byly vypočítány z vybíjecích časů GCD podle rovnice:

$$C_m = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (6)$$

kde C_m je specifická (gravimetrická) kapacita ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$), I je aplikovaný proud (A), Δt je vybíjecí čas (s), m je hmotnost obou elektrod bez sběračů proudu (g) a ΔV je použité potenciálové okno (V). V případě výpočtu specifické kapacity RuO_2 ze směsi s aktivním uhlíkem a PTFE byl do jmenovatele rovnice 6 přidán faktor 0,4, který zohledňuje obsah RuO_2 ve směsi (40 %). Příspěvek zbylých dvou složek směsi byl v tomto případě zanedbán.

Test cyklické stability

V případě vzorku filmu 30_ RuO_2 -H byl změřen také test cyklické stability materiálu prostřednictvím GCD. Symetricky sestavená cela byla podrobena celkem 10 000 cyklům nabíjení a vybíjení při proudové hustotě $2,5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. Cílem tohoto měření bylo zjistit, jak připravený film degraduje a jaký vliv na degradaci mají použité elektrolyty (H_2SO_4 a Li_2SO_4).

3 Výsledky a diskuze

3.1 Částice RuO₂

Hydratovaný oxid rutheničitý RuO₂·xH₂O je často využívanou příměsí do polymerních elektrodoových materiálů z důvodu vysoké specifické kapacity. S cílem zvýšit specifickou kapacitu filmů z vodivého polymeru PEDOT:PSS byl proto použit i pro účely této práce. Pro jeho přípravu byly úspěšně využity dvě metody, a to hydrotermální metoda a sol-gel metoda. Takto připravené částice byly označeny jako RuO₂-H a RuO₂-S.

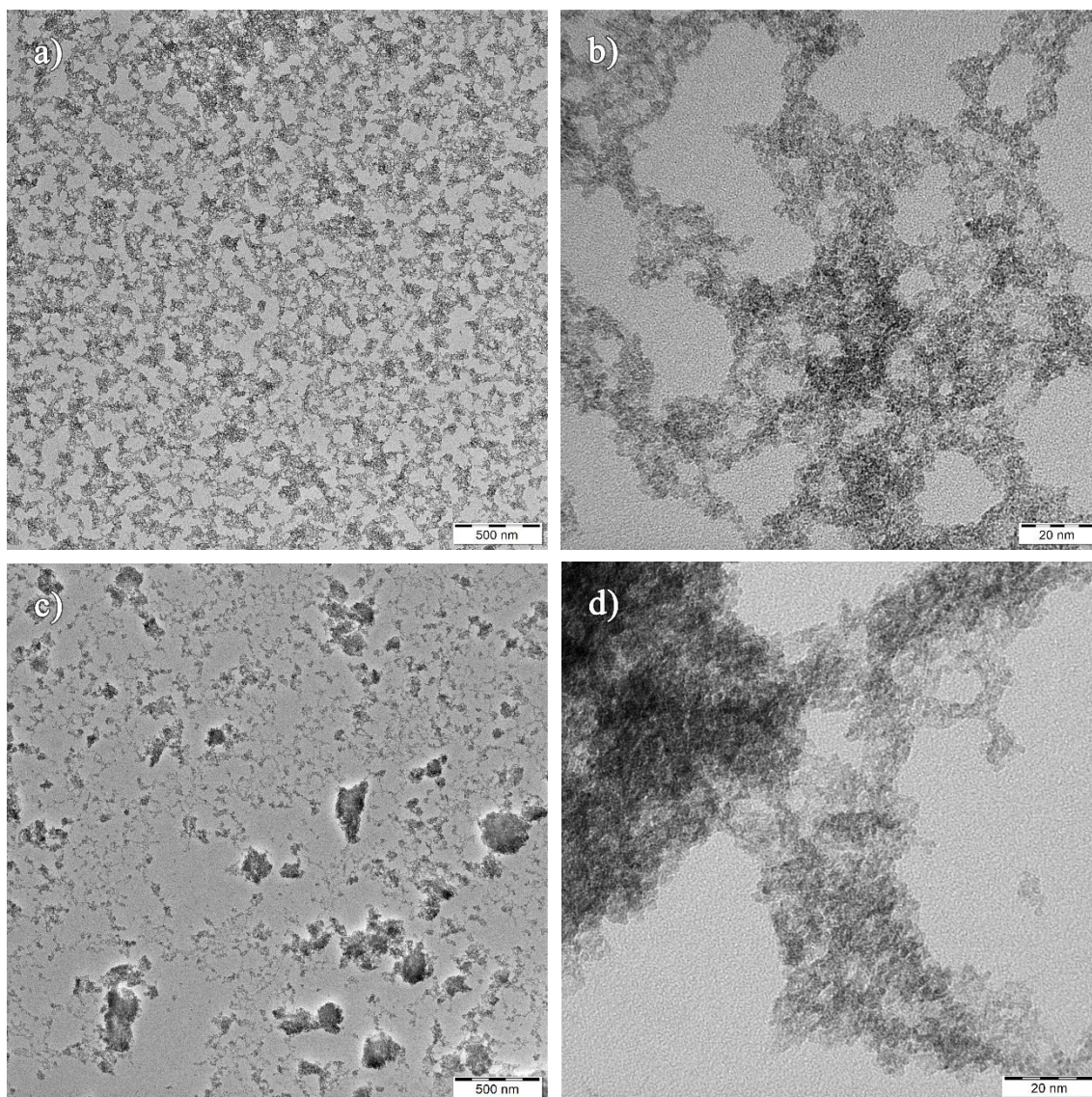
Hydrotermální metoda je výhodná především v použití jediného reaktantu (RuCl₃·nH₂O), čímž se snižuje množství nežádoucích vedlejších produktů. Menší je také časová náročnost syntézy. Navíc není nutné připravené částice dodatečně žíhat, protože už při samotné syntéze částic dochází k tzv. hydrotermálnímu žíhání. Potenciální nevýhodou je nutnost použití autoklávu o omezeném obsahu. Kvůli nutnosti dosažení větších výtěžků byla po prvních pokusech koncentrace výchozího roztoku RuCl₃·nH₂O zvýšena desetkrát na hodnotu 0,2 mol·dm⁻³. Charakter výsledných částic RuO₂ to podle snímků z TEM nijak neovlivnilo.

Sol-gel metoda využívá dvou reaktantů, a to RuCl₃·nH₂O a NaOH. Při použití nadbytečného množství NaOH může docházet ke kontaminaci vzniklých částic, je proto nutné kontrolovat pH směsi v průběhu přikapávání roztoku NaOH do roztoku RuCl₃·nH₂O. Výhodou této metody je bezesporu minimální náročnost na vybavení a možné vysoké výtěžky škálovatelného procesu.

Pouhým okem lze částice RuO₂ připravené oběma metodami charakterizovat jako černě zbarvené, a to jak v disperzi, tak v suchém stavu. Vysušené částice, často v podobě větších kusů, je možné snadno rozetřít na jemný prášek. Ten lze bez potíží redispergovat v destilované vodě za pomoci vortexu a ultrazvukové lázně, po čase ovšem dochází k sedimentaci většiny částic.

3.1.1 Morfologie

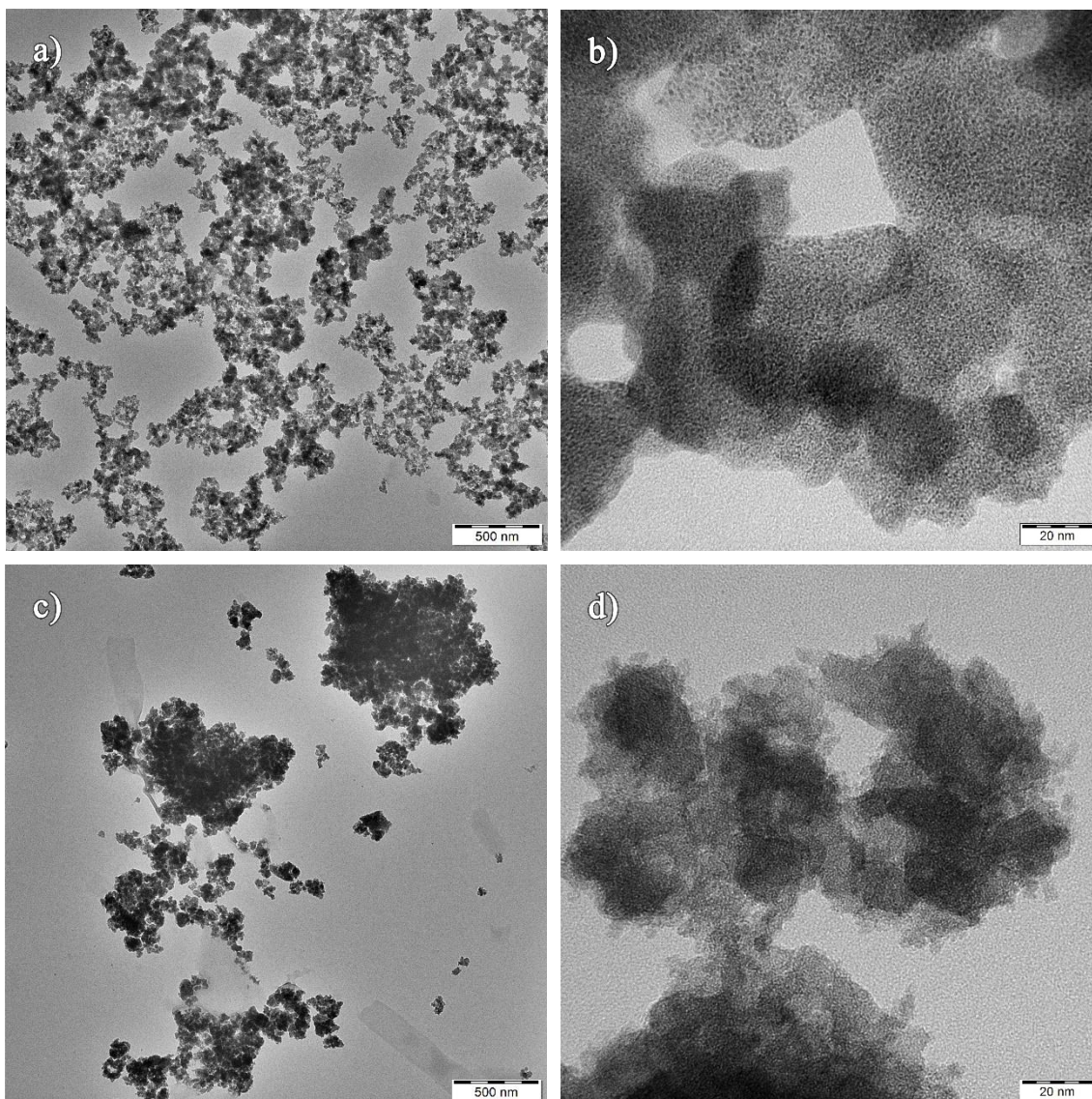
Jak ukazují snímky z transmisního elektronového mikroskopu, částice připravené hydrotermální metodou (RuO₂-H) vykazují silnou agregaci (obr. 10). Struktura těchto agregátů je velmi členitá, obsahují mnoho pórů různých velikostí i tvarů. Z detailnějších



Obr. 10 TEM snímky částic RuO₂-H připravených hydrotermální metodou; **a)** a **b)** disperze před vysušením; **c)** a **d)** redispergovaný prášek (vysušený při 80 °C na vzduchu)

snímků (obr. 10b a 10d) je patrné, že agregáty jsou pravděpodobně složeny z kulovitých nanočástic o velikosti několika nanometrů. Z porovnání snímků částic odebraných před vysušením (obr. 10a,b) a finálních částic po vysušení (obr. 10c,d) je zřejmé, že samotný proces sušení má vliv na výsledné podobě agregátů. Přestože sušení částic probíhá při pouhých 80 °C, dochází jeho vlivem k dalšímu narůstání části agregátů do podoby útvarů s pravidelnějším tvarem a menším množstvím pórů. I na snímcích vysušených částic (obr. 10c,d) je ale stále patrné, že agregáty jsou složeny z drobných nanočástic o velikosti jednotek nanometrů.

Také částice připravené sol-gel metodou vykazují silnou agregaci. Jejich snímky z transmisního elektronového mikroskopu (obr. 11) zobrazují ještě větší agregáty než v případě RuO₂-H. Tyto agregáty navíc neobsahují takové množství pórů, jsou výrazně



Obr. 11 TEM snímky částic připravených sol-gel metodou; **a)** a **b)** částice meziprojektu $\text{Ru}(\text{OH})_3$ před vyžiháním; **c)** a **d)** redispergovaný prášek výsledných vyžiháných částic RuO_2 (žihání při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ na vzduchu)

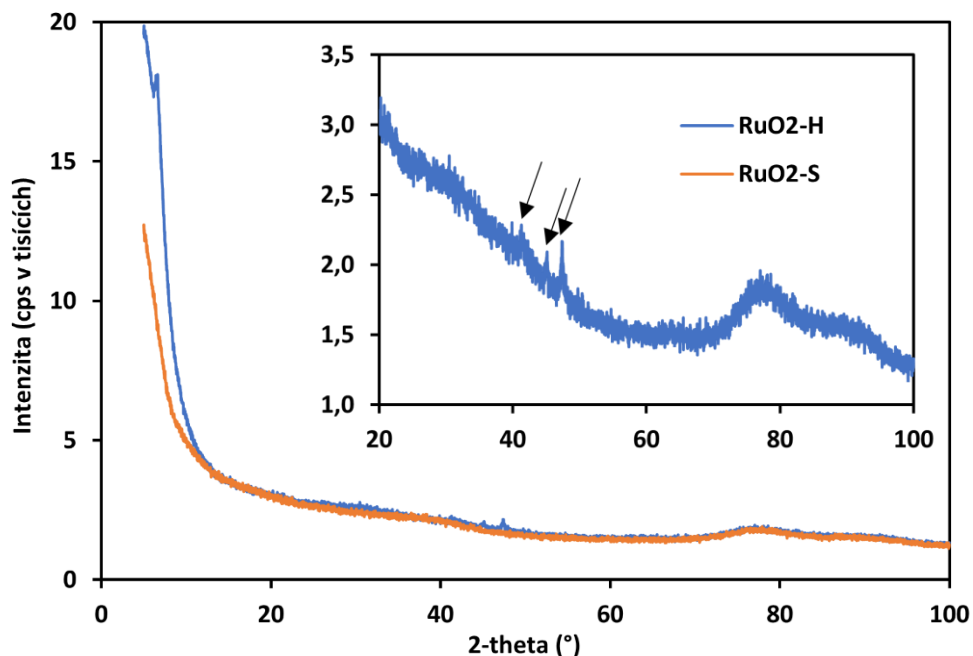
těsněji uspořádané. Přesto je na detailnějších snímcích patrné jakési původní nanostrukturování agregátů. Je nutné upozornit, že částice zobrazené na obr. 11a a obr. 11b jsou částice meziprojektu reakce, tedy $\text{Ru}(\text{OH})_3$. Až po vyžihání tohoto meziprojektu při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ vznikají finální částice RuO_2 -S. Ty jsou zobrazeny na obr. 11c a obr. 11d. Vyžiháním a současným vysušením došlo, obdobně jako v případě částic RuO_2 -H, k dalšímu nárůstu agregátů ve větší celky s minimem pórů.

Z pohledu morfologie se zdá, že vlivem větší pórovitosti agregátů mají částice RuO_2 -H lepší předpoklady pro efektivnější skladování elektrické energie. Větší pórovitost částic znamená potenciálně větší plochu kontaktu s ionty elektrolytu a jejich snadnější pronikání do objemu připravených částic.

3.1.2 Strukturní analýza

Pro aplikace v superkondenzátorech je žádoucí, aby měly částice RuO_2 amorfni hydratovaný charakter. Amorfni struktura totiž umožňuje pronikání iontů (především H^+) do objemu materiálu a jeho specifická kapacita díky tomu roste. Pro analýzu krystalické struktury byla zvolena metoda rentgenové práškové difrakce.

Z XRD spekter (obr. 12) je zřejmé, že vzorek $\text{RuO}_2\text{-S}$ je zcela amorfni. V jeho spektru nejsou patrné žádné píky, pouze prohnutí typické pro amorfni materiály. Ve spektru vzorku $\text{RuO}_2\text{-H}$ jsou patrné tři velmi málo intenzivní difrakce, jejichž přiřazení ale není zřejmé. I tento materiál je nicméně téměř zcela amorfni, a tedy vhodný pro využití v superkondenzátorech.



Obr. 12 Graf XRD spekter připravených částic RuO_2 . Vnitřní graf je detail jediných znatelných píků v XRD spektru $\text{RuO}_2\text{-H}$

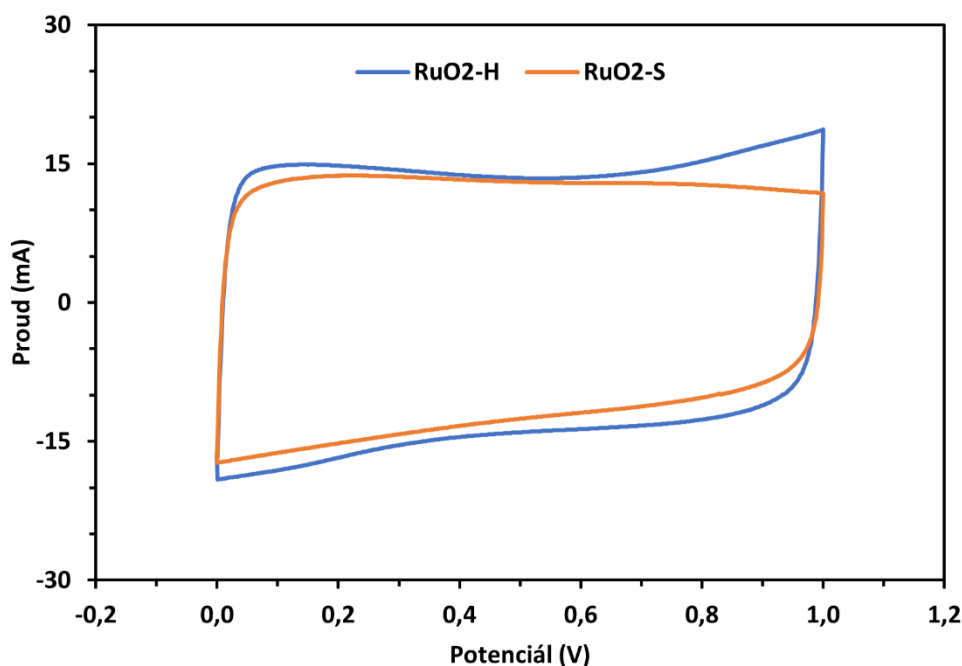
3.1.3 Elektrochemická charakterizace

Oba připravené materiály ($\text{RuO}_2\text{-H}$ a $\text{RuO}_2\text{-S}$) byly také podrobeny testu cyklickou voltametrií (CV) a galvanostatickým nabíjením a vybíjením (GCD). První pokusy o přípravu elektrody prostým nakápnutím disperzí RuO_2 na zlaté sběrače proudu naznačily, že bude nutné použít směs s pojivem. Po vyschnutí disperze totiž materiál ze zlatého sběrače proudu samovolně odpadal při sebejemnější manipulaci. Proto byla pro tyto účely připravena směs RuO_2 , aktivního uhlíku a PTFE (v poměru 40:55:5) v podobě

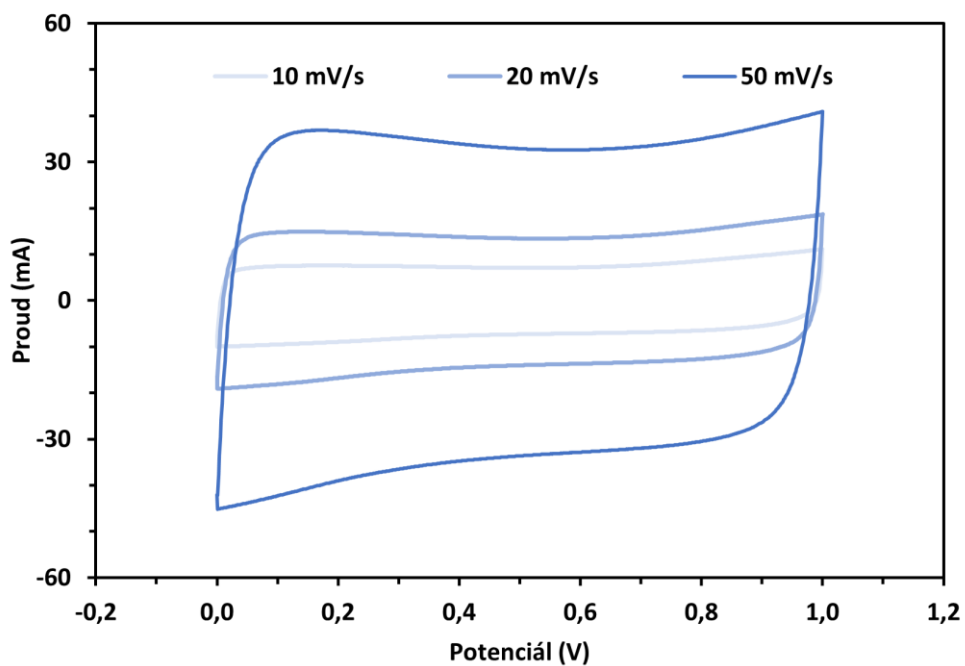
koncentrované disperze, která po nakápnutí a vyschnutí z Au sběračů proudu neodpadávala a mohla tak být použita pro sestavení cely a měření CV a GCD. Pro tato měření byl použit roztok H_2SO_4 o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jakožto elektrolyt.

Cyklická voltametrie

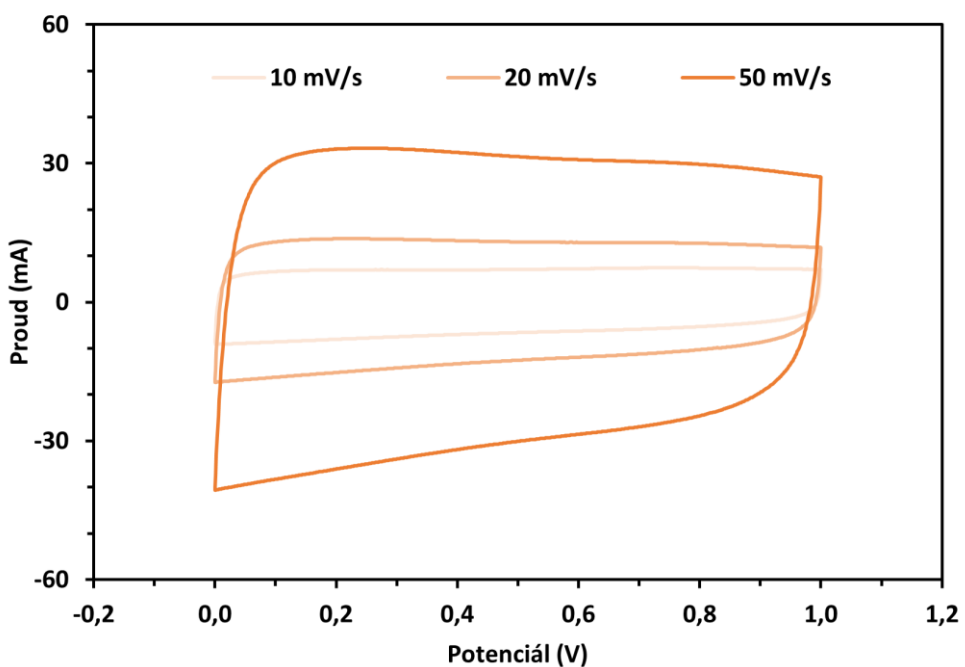
Srovnání cyklických voltamogramů obou vzorků (při skenovací rychlosti $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) je vyobrazeno na obr. 13. Oba voltamogramy jsou přibližně obdélníkového tvaru, bez větších redoxních píků a lze tedy konstatovat, že se jedná o EDLC materiál s povrchovou pseudokapacitancí. Zároveň je jasně vidět, že plochy, které vytyčují jednotlivé křivky voltamogramu jsou podobně velké a specifická kapacita vzorků $\text{RuO}_2\text{-H}$ a $\text{RuO}_2\text{-S}$ tak bude velmi podobná. Jak je vidět na obr. 14 a obr. 15, tvar křivek cyklického voltamogramu je přibližně stále stejný, a to bez ohledu na hodnotu použité skenovací rychlosti (10 , 20 a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). Materiál je tak v tomto rozsahu skenovacích rychlostí elektrochemicky stabilní, a to v případě obou vzorků RuO_2 .



Obr. 13 Cyklický voltamogram směsi s částicemi $\text{RuO}_2\text{-H}$ (modře) a $\text{RuO}_2\text{-S}$ (oranžově) při skenovací rychlosti $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



Obr. 14 Cyklický voltamogram směsi s RuO₂-H při skenovacích rychlostech 10, 20 a 50 mV·s⁻¹

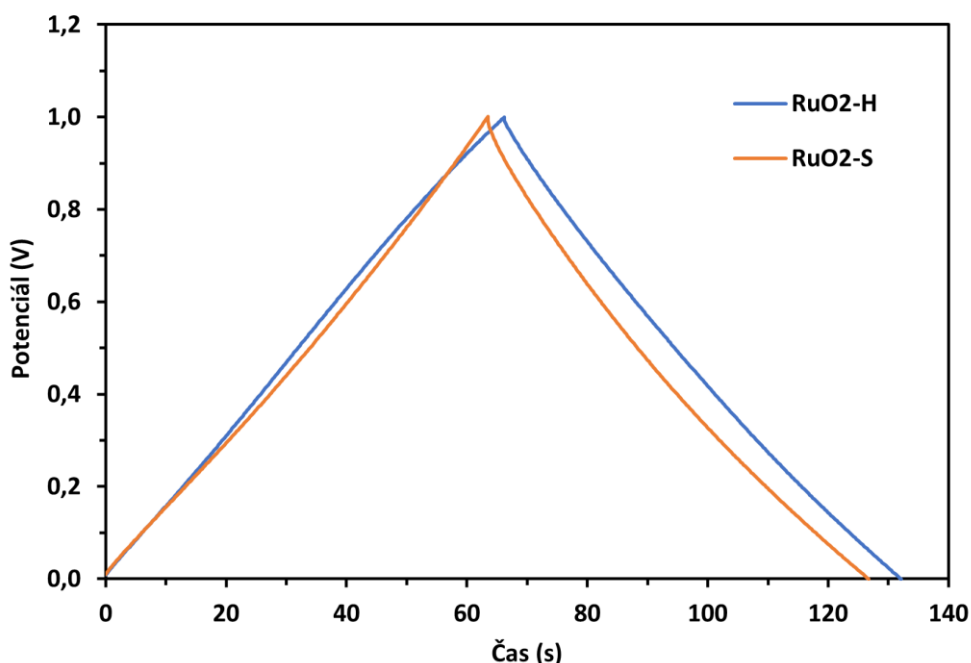


Obr. 15 Cyklický voltamogram směsi s RuO₂-S při skenovacích rychlostech 10, 20 a 50 mV·s⁻¹

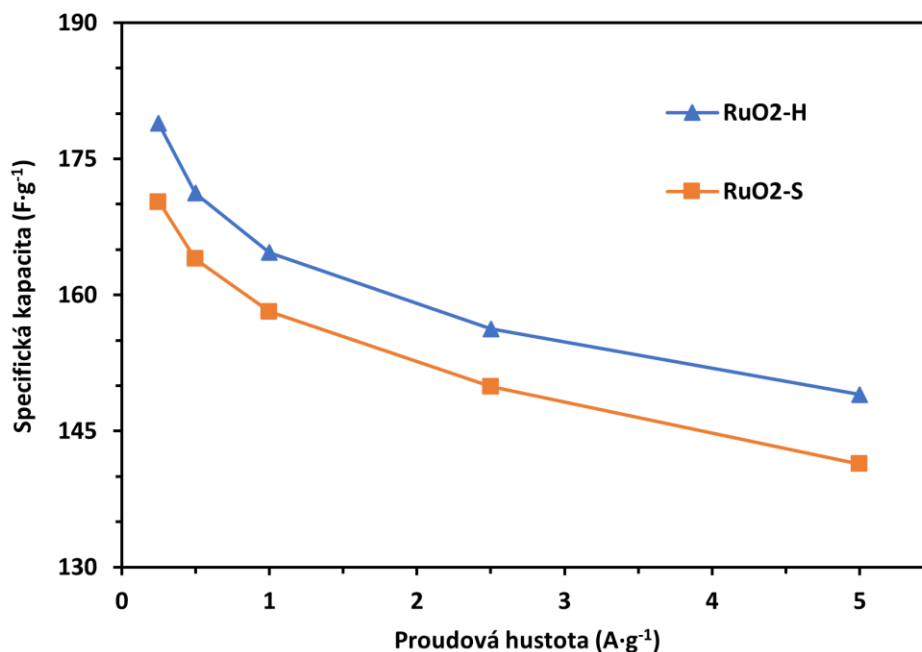
Galvanostatické nabíjení a vybíjení

Na obr. 16 je uvedeno grafické srovnání křivek galvanostatického nabíjení a vybíjení obou směsí, tedy směsí s RuO₂-H (modře) a RuO₂-S (oranžově). Zvolená proudová hustota je 1 A·g⁻¹ a je vztažena na hmotnost směsi elektrodového materiálu obou elektrod. Symetrický tvar křivek nabíjení a vybíjení ve tvaru pomyslného trojúhelníku potvrzuje, že materiál je EDLC s povrchovou pseudokapacitancí, a že procesy při nabíjení a vybíjení jsou reverzibilní.

Z vybíjecích časů GCD byly vypočítány také přibližné hodnoty specifické kapacity materiálu RuO₂-H a RuO₂-S. Nejvyšších hodnot specifické kapacity bylo dosaženo při nejnižší použité proudové hustotě (0,25 A·g⁻¹). Specifická kapacita samotných částic RuO₂-H je 178,9 F·g⁻¹ a RuO₂-S je 170,3 F·g⁻¹. Je nutno dodat, že tyto výsledky jsou odvozeny z elektrochemických charakteristik směsí RuO₂ s aktivním uhlíkem a PTFE, jejichž kapacitní vlastnosti byly pro tyto účely zanedbány a výsledek byl dosažen upraveným výpočtem (viz kap. 2.6.4). Výsledky specifické kapacity jsou proto spíše orientační. Závislost specifické kapacity na zvolené proudové hustotě je vyobrazena na obr. 17.



Obr. 16 Graf galvanostatického nabíjení a vybíjení směsí materiálů s RuO₂-H a RuO₂-S při proudové hustotě 1 A·g⁻¹

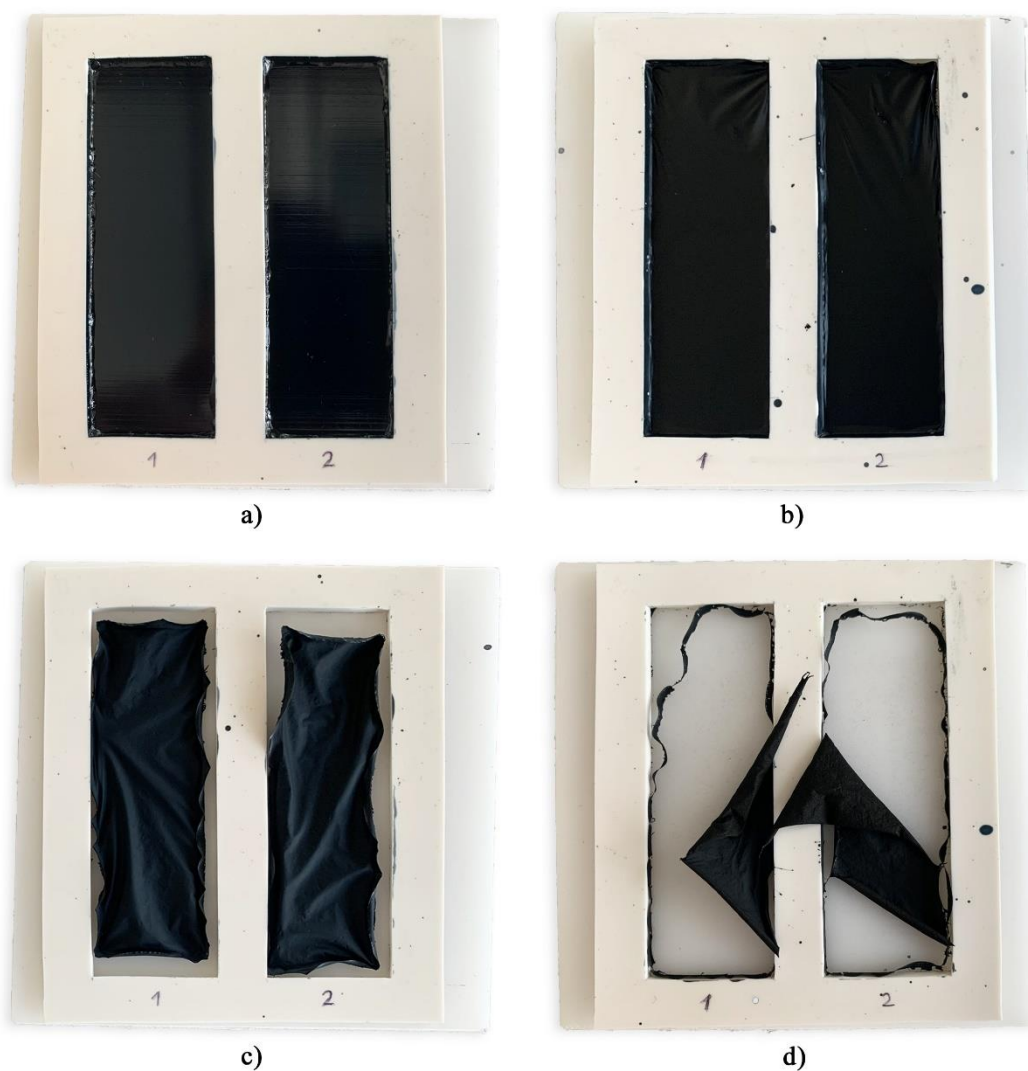


Obr. 17 Závislost specifické kapacity RuO₂-H a RuO₂-S na zvolené proudové hustotě.

3.2 Kompozitní filmy

Kompozitní materiály složené z nosného vodivého polymeru PEDOT:PSS a aditiva v podobě částic RuO₂ jsou ideálními adepty pro přípravu elektrod superkondenzátorů. Pro tyto účely byly připraveny filmy s obsahem RuO₂ 10 a 30 %, použity byly připravené částice RuO₂-H a RuO₂-S. Pro srovnání byly také připraveny filmy z PEDOT:PSS bez příměsi RuO₂. Přehled připravených filmů je uveden v kapitole 2.4 (tabulka 3). Cely superkondenzátoru byly sestaveny v symetrickém i asymetrickém uspořádání a použity byly dva elektrolyty. V případě symetrických zařízení šlo o roztoky H₂SO₄ a Li₂SO₄, asymetrická zařízení byla testována pouze s roztokem H₂SO₄.

Tyto filmy byly připraveny metodou odlévání do formy. Tato metoda není náročná na vybavení, stačí připravená forma a pipeta či injekční stříkačka k nakápnutí disperze materiálu do formy. Pomocí změny množství nakapávané disperze je možné kontrolovat tloušťku materiálu. Rozměry formy pak jednoznačně vymezují rozměry výsledného filmu. Vlivem smáčení stěn formy kapalným materiálem je ovšem tloušťka materiálu v těchto místech větší, což je třeba brát v potaz při vyrážení elektrod z takto připraveného filmu.



Obr. 18 Fotografie forem s připravenými filmy. **a)** PEDOT:PSS bez příměsí, **b)** kompozit 10_RuO₂-H, **c)** kompozit 30_RuO₂-H, **d)** kompozit 50_RuO₂-S. Je patrné, že s přibývajícím obsahem RuO₂ dochází ke stále většímu smrštění filmů.

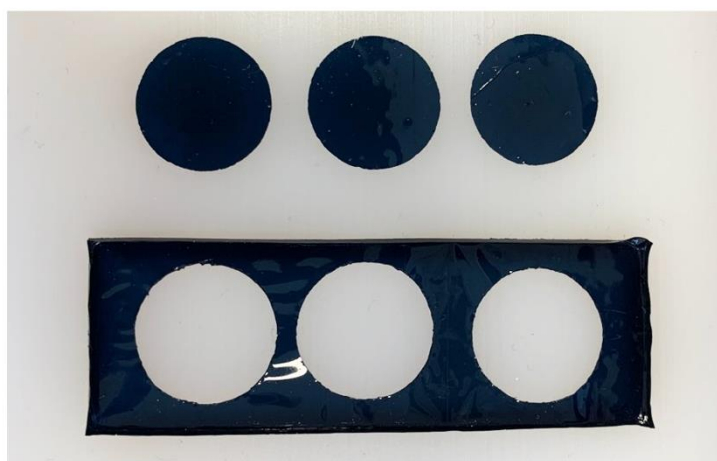
Všechny připravené filmy jsou na první pohled černého zbarvení, filmy z PEDOT:PSS bez příměsí RuO₂ jsou ale průsvitné a při dobrých světelných podmínkách mají tmavě modrou barvu. Kompozitní filmy jsou naopak vlivem příměsí RuO₂ neprůsvitné a zcela černé, bez ohledu na způsob přípravy částic RuO₂. Na obr. 18 je fotografie připravených filmů ještě ve formách. Kromě zbarvení je možné na těchto snímcích pozorovat smrštění filmů s vyšším obsahem RuO₂. Čím vyšší je podíl RuO₂ ve filmu, tím ztelnější je jejich smrštění po vysušení. Vzorek PEDOT:PSS (obr. 18a) vyplňuje celou plochu formy, není patrné žádné smrštění materiálu. V případě vzorku 10_RuO₂-H (obr. 18b; obsah RuO₂ je 10 %) je možné v pravém horním rohu pozorovat

uvolnění filmu od stěny formy vlivem začínajícího smršťování. U vzorku 30_RuO₂-H (obr. 18c) lze pozorovat již výraznější smrštění a vzorek 50_RuO₂-S (obr. 18d) již není použitelný jako elektrodový materiál.

Stejně jako smršťování roste i křehkost s přibývajícím obsahem částic RuO₂. Film PEDOT:PSS je ohebný a do jisté míry elastický, naopak film 50_RuO₂-S je už natolik křehký, že se v průběhu procesu vyrážení elektrod rozpadl na několik kusů. Pomocí raznice tak bylo možné vyseknout elektrody o průměru 18 mm z PEDOT:PSS (obr. 19), 10_RuO₂-H, 10_RuO₂-S, 30_RuO₂-H a 30_RuO₂-S.

3.2.1 Morfologie a struktura

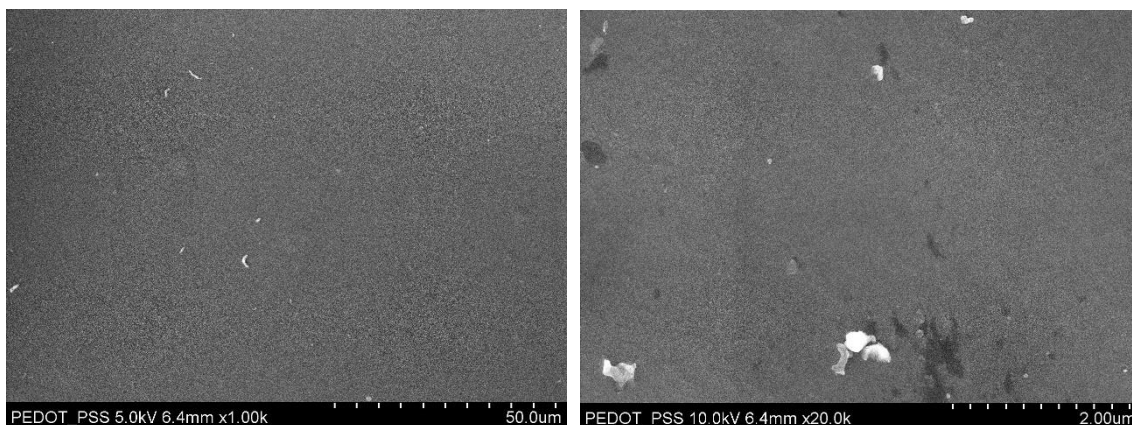
Tloušťka připravených filmů je shrnuta v tabulce 4. Z naměřených výsledků je zřejmé, že množství částic RuO₂ v materiálu nemá významný vliv na tloušťku výsledných filmů. Tloušťku vzorku 50_RuO₂-H nebylo možné změřit, a to kvůli příliš velké křehkosti filmu.



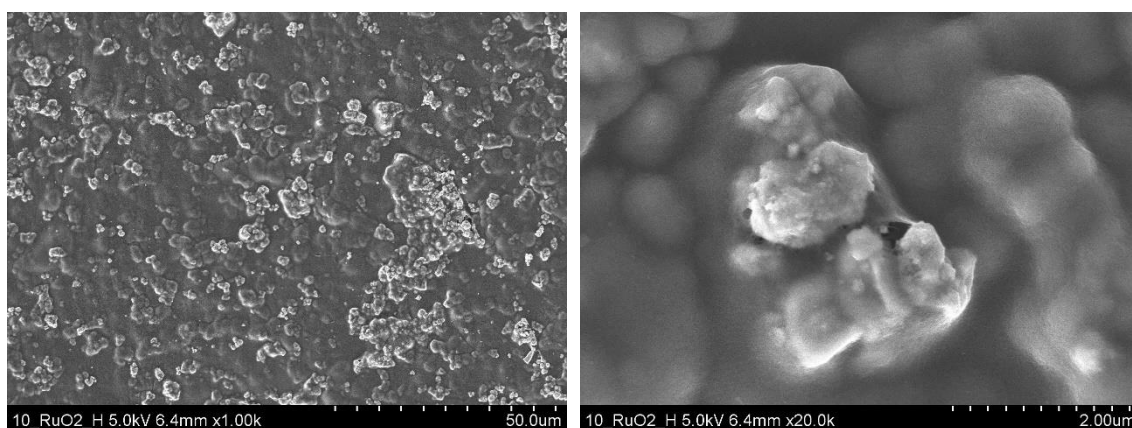
Obr. 19 Fotografie připraveného filmu PEDOT:PSS se třemi vyraženými elektrodami

Tabulka 4 Srovnání tloušťky připravených filmů

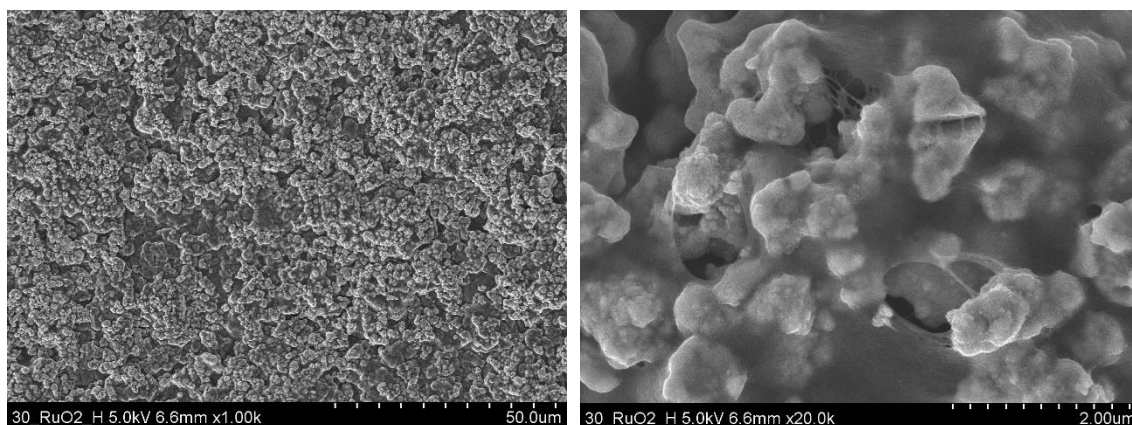
| Obsah RuO ₂ | Tloušťka filmu (μm) | | | |
|------------------------|---------------------|------|------|--------------|
| | 0 % | 10 % | 30 % | 50 % |
| RuO ₂ -H | 27 | 27 | 25 | Nelze změřit |
| RuO ₂ -S | 27 | 35 | 32 | 34 |



Obr. 20 SEM snímky filmu PEDOT:PSS (bez příměsi RuO₂)



Obr. 21 SEM snímky filmu 10_RuO₂-H

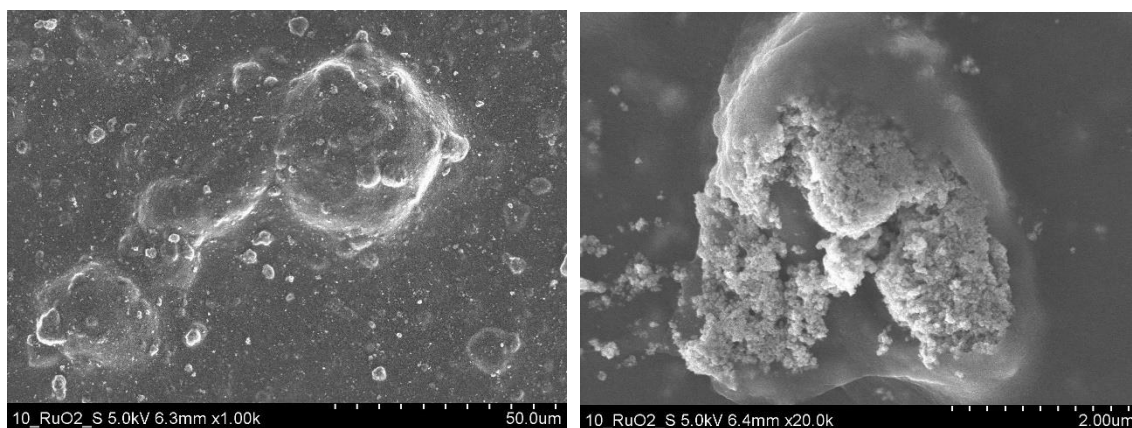


Obr. 22 SEM snímky filmu 30_RuO₂-H

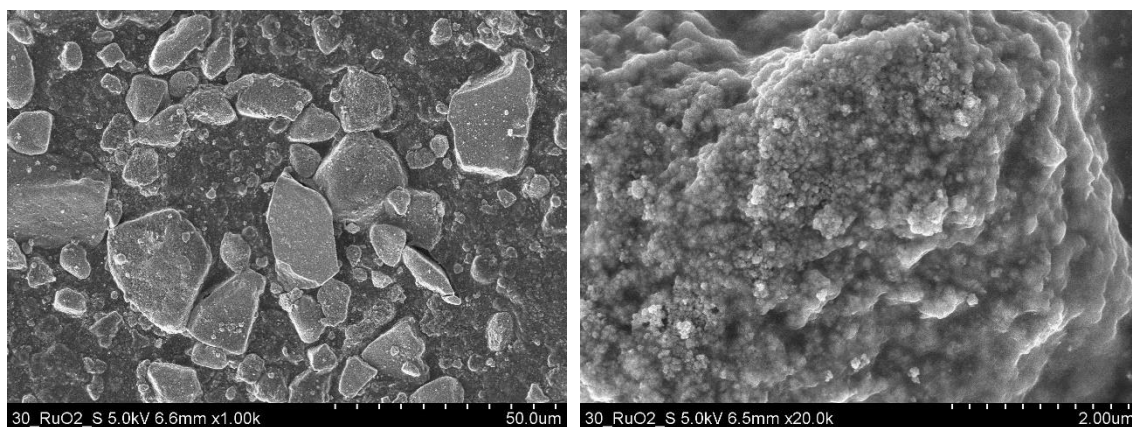
Připravené vzorky filmů byly dále podrobeny snímkování skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Snímky filmů PEDOT:PSS jsou uvedeny na obr. 20. Snímky ukazují hladký povrch polymerního filmu, ovšem s patrnými nečistotami nejasného původu. Naproti tomu v případě vzorku 10_RuO₂-H (obr. 21) lze pozorovat členitý povrch kvůli přítomnosti částic RuO₂-H. V detailním záběru jsou patrné zalepené

částice aditiva v polymerní matrici PEDOT:PSS. Jen na několika místech polymerní krytí chybí a je odhalena struktura agregátů RuO_2 . Na obr. 22, který zobrazuje filmy vzorku 30_ RuO_2 -H, je možné pozorovat větší množství částic na povrchu filmu, což také odpovídá většímu obsahu aditiva ve vzorku. Na detailním snímku lze opět rozeznat zalepení částic polymerní vrstvou, která je na několika místech porušena.

Snímky filmů s částicemi RuO_2 -S jsou zobrazeny na obr. 23 a obr. 24. Ve srovnání s materiálem obsahujícím RuO_2 -H lze na snímcích filmů obsahujících RuO_2 -S pozorovat mnohem větší částice (agregáty). Jejich velikost dosahuje i několika desítek mikrometrů. Zatímco v případě filmů 10_ RuO_2 -S (obr. 23) jsou tyto částice z větší části ukryty pod vrstvou polymeru, v případě filmů 30_ RuO_2 -S (obr. 24) je jich jednak více a jednak jsou na povrchu filmů, z velké části odhalené. V souladu s TEM snímky částic RuO_2 (kap. 3.1.1) lze i na snímcích SEM pozorovat rozdílnou pórovitost částic obou aditiv. V případě RuO_2 -H jsou agregáty členitější s početnými póry, naopak částice RuO_2 -S jsou v agregátech těsněji uspořádány a pórů je zjevně méně.



Obr. 23 SEM snímky filmu 10_ RuO_2 -S



Obr. 24 SEM snímky filmu 30_ RuO_2 -S

3.2.2 Elektrochemická charakterizace

Pro zjištění elektrochemických vlastností filmů byly tyto charakterizovány cyklickou voltametří a galvanostatickým nabíjením a vybíjením ve dvouelektrodovém systému. Byly charakterizovány celkem čtyři různé kompozitní filmy, a to 10_RuO₂-H, 30_RuO₂-H, 10_RuO₂-S a 30_RuO₂-S, a navíc i film PEDOT:PSS bez příměsi RuO₂. Elektrody z těchto materiálů byly následně použity pro sestavení cel, a to v symetrickém a asymetrickém uspořádání. V případě symetrického uspořádání byly použity dva elektrolyty, vodné roztoky H₂SO₄ a Li₂SO₄, v případě asymetrického uspořádání byl použit pouze roztok H₂SO₄. Vždy to byly roztoky o koncentraci 1 mol·dm⁻³.

Nabízí se tedy srovnání výsledků ve čtyřech ohledech. Je to vliv množství aditiva v kompozitu (0 vs 10 vs 30 %), materiálu aditiva (RuO₂-H vs RuO₂-S), elektrolytu (H₂SO₄ vs Li₂SO₄) a uspořádání (symetrické vs asymetrické). Nabízí se také možnost srovnání specifické kapacity filmů v závislosti na zvolené proudové hustotě.

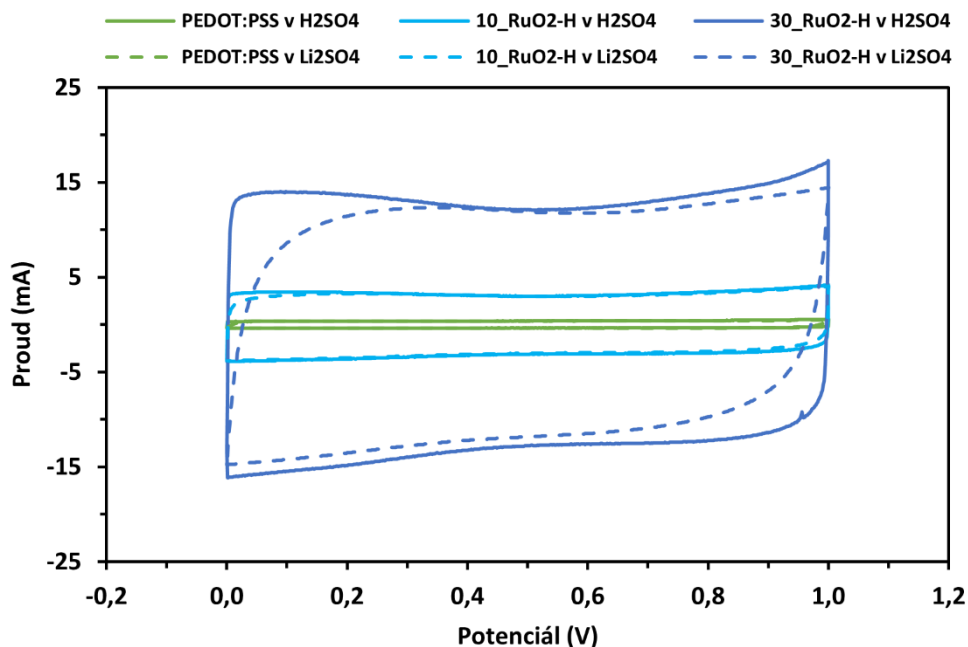
V případě všech grafů je pro přehlednost použita stejná barevná paleta. V odstínech modré jsou vyvedeny křivky filmů RuO₂-H, filmy RuO₂-S jsou pak v oranžových odstínech, a to v případě symetrického uspořádání. V případě asymetrického uspořádání jsou výsledky RuO₂-H v odstínech fialové a RuO₂-S v odstínech červené. Světlejší z odstínů náleží filmům s nižším obsahem RuO₂ (10 %), naopak tmavší odstín znamená film s vyšším obsahem RuO₂ (30 %). Plnou čarou jsou vyznačeny výsledky cel s elektrolytem H₂SO₄, čárkovanou čarou pak výsledky cel s elektrolytem Li₂SO₄.

Vliv množství aditiva RuO₂

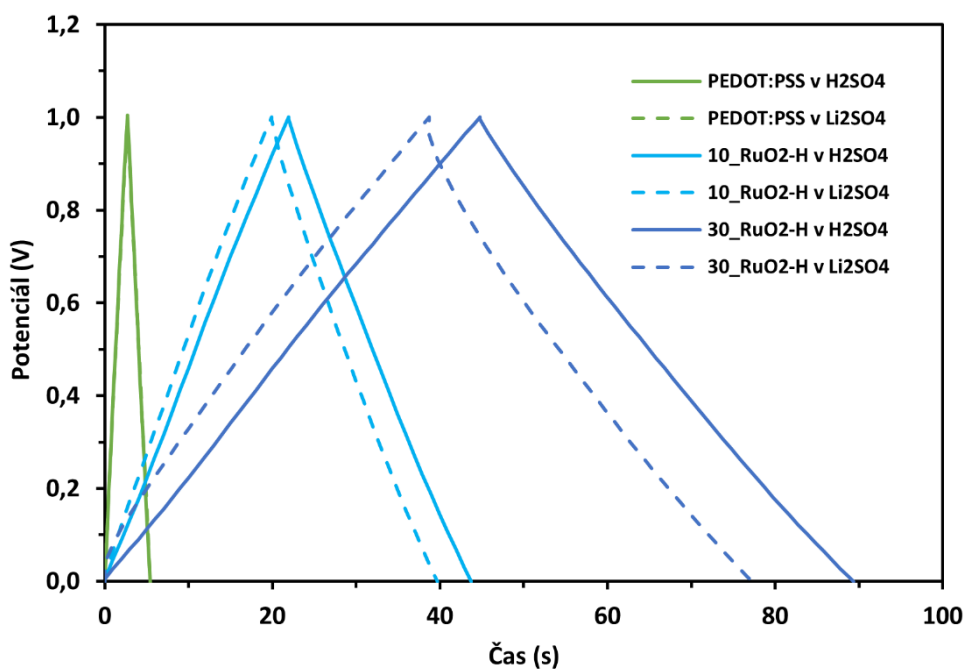
Částice RuO₂ jsou do PEDOT:PSS přidávány především za účelem zvýšení jeho specifické kapacity. Jak lze vidět na cyklickém voltamogramu (obr. 25), množství částic RuO₂ (pro přehlednost použity jen výsledky RuO₂-H) má skutečně zásadní vliv na výkonnost materiálu. Čím větší je obsah RuO₂, tím objemnější jsou křivky CV, čemuž odpovídá i větší specifická kapacita.

Obdobné výsledky zobrazují také grafy galvanostatického nabíjení a vybíjení (obr. 26). Při stejné proudové hustotě (1 A·g⁻¹) dosahují filmy s 30% obsahem RuO₂ delších vybíjecích (a nabíjecích) časů než filmy s obsahem 10 % nebo 0 % RuO₂ a mají tedy větší specifickou kapacitu. Například vzorek 10_RuO₂-H v elektrolytu H₂SO₄ má při proudové hustotě 1 A·g⁻¹ více než osmkrát větší specifickou kapacitu než vzorek

PEDOT:PSS, vzorek 30_RuO₂-H pak dokonce více než šestnáctkrát. Je tedy nepochybné, že přidavkem RuO₂ za vzniku kompozitu je hodnota specifické kapacity systému významně zvýšena.



Obr. 25 Srovnání CV (při $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) filmů s různým obsahem částic RuO₂-H. Pro srovnání přidány i CV filmu PEDOT:PSS bez aditiva



Obr. 26 Srovnání GCD (při $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$) filmů s různým obsahem částic RuO₂-S. Pro srovnání přidány i GCD filmu PEDOT:PSS bez aditiva

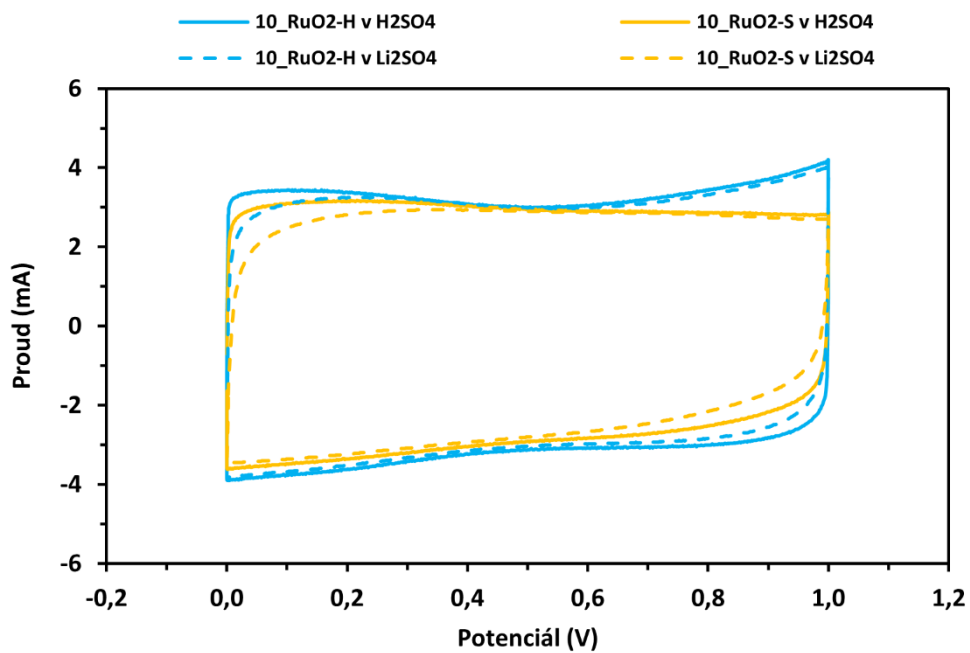
Vliv původu částic RuO₂

Částice RuO₂ byly připraveny dvěma rozdílnými metodami, hydrotermální a sol-gel. Jak bylo nastíněno v předchozích kapitolách, tyto částice se liší například velikostí agregátů nebo jejich pórovitostí. V kapitole 3.1.3 byly samotné částice elektrochemicky charakterizovány a zdá se, že jejich elektrochemické vlastnosti jsou podobné. Přidáním částic do polymerní matrice se ale jejich chování může měnit.

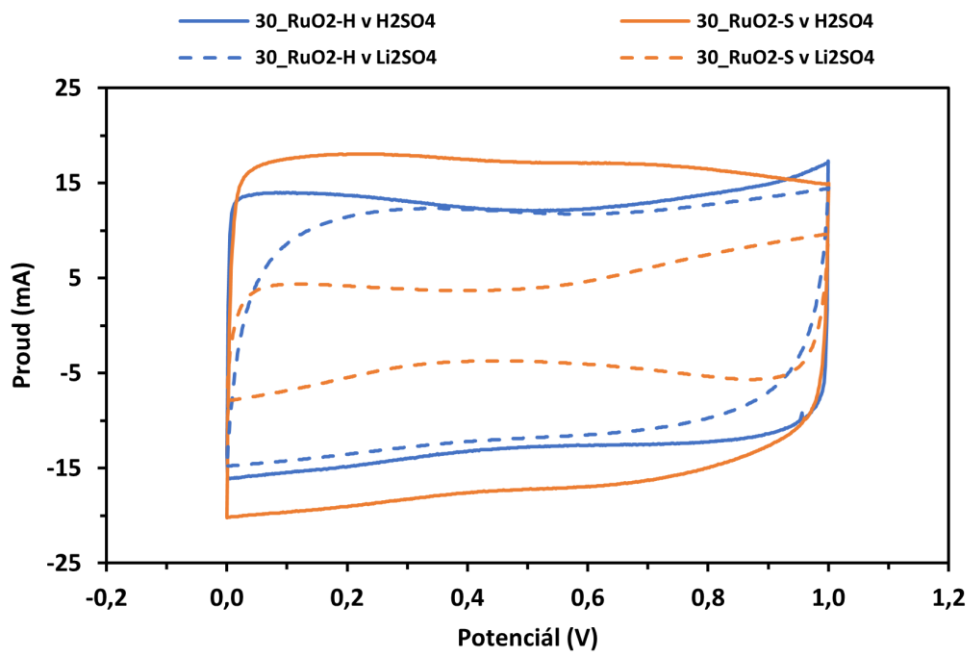
Na obr. 27 a 28 jsou uvedeny cyklické voltamogramy filmů, které srovnávají filmy s různým původem částic při stejném obsahu plniva. V případě obsahu RuO₂ 10 % (obr. 27) je zřejmé, že specifické kapacity vzorku s částicemi RuO₂-H jsou mírně vyšší, než těch s částicemi RuO₂-S. Tvar křivek tohoto cyklického voltamogramu a poměr velikostí obou plných křivek velmi dobře koresponduje s cyklickým voltamogramem samotných částic, který je uveden na obr. 13. v kapitole 3.1.3.

V případě obsahu RuO₂ 30 % (obr. 28) už se od sebe křivky obou materiálů o něco více vzdalují, specifická kapacita filmu 30_RuO₂-H je téměř přesně o třetinu nižší, než ta filmu 30_RuO₂-S (při 1 A·g⁻¹, v H₂SO₄). Tuto zvýšenou výkonnost lze ale pozorovat jen v případě použití roztoku H₂SO₄ jakožto elektrolytu. Při použití roztoku Li₂SO₄ se naopak obsah křivky ve srovnání s obdobným vzorkem s RuO₂-H výrazně zmenšuje. Z toho lze usoudit, že elektrolyt má v případě vzorku 30_RuO₂-S významný vliv na jeho elektrochemickou charakteristiku. To může být způsobeno abnormálním nahromaděním agregátů částic RuO₂ na povrch filmu, jak je vidět na obrázcích ze skenovacího elektronového mikroskopu (obr. 24, kap. 3.2.1).

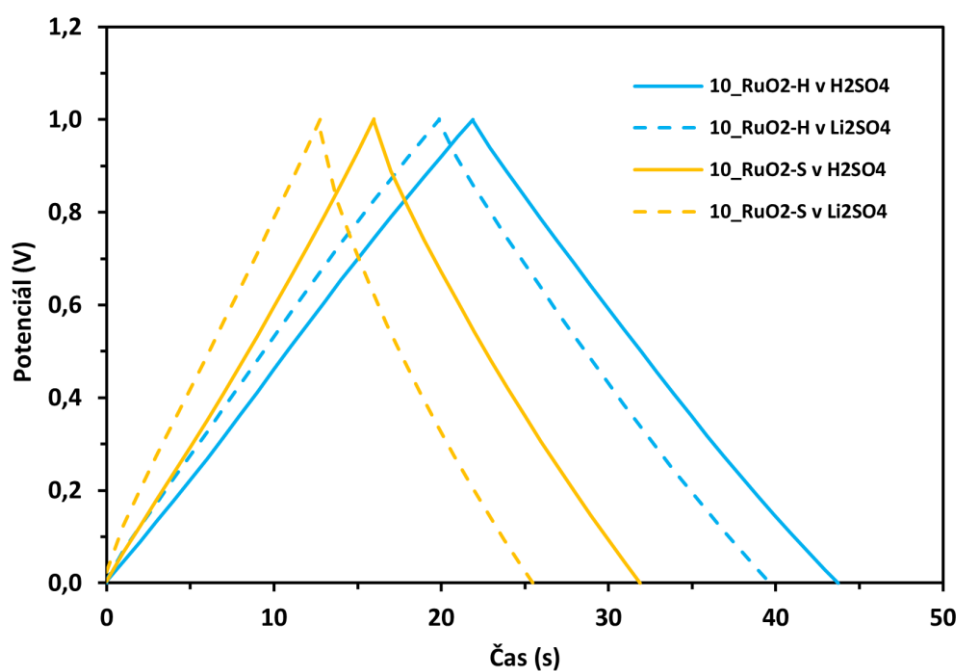
Z tvaru křivek galvanostatického nabíjení a vybíjení (obr. 29 a 30) lze usoudit, že připravené kompozitní materiály se chovají jako EDLC s možnou povrchovou pseudokapacitancí. Křivky jsou totiž až na výjimky téměř dokonale symetrické, ve tvaru pomyslného trojúhelníku. Těmito výjimkami jsou filmy 30_RuO₂-S, jejichž křivky nabíjení a vybíjení nejsou zcela ve tvaru rovných úseček. I tak lze ale všechny materiály s přehledem charakterizovat jako EDLC s povrchovou pseudokapacitancí. I na grafech GCD lze pozorovat, že v případě obsahu plniva 10 % jsou specifické kapacity filmů s částicemi RuO₂-H mírně vyšší, než těch s částicemi RuO₂-S. V případě filmů s 30 % RuO₂ se ale filmy s RuO₂-S odlišují od očekávaných hodnot. V elektrolytu H₂SO₄ jsou jejich nabíjecí i vybíjecí časy vyšší než očekávané, zatímco v elektrolytu Li₂SO₄ naopak nižší než očekávané.



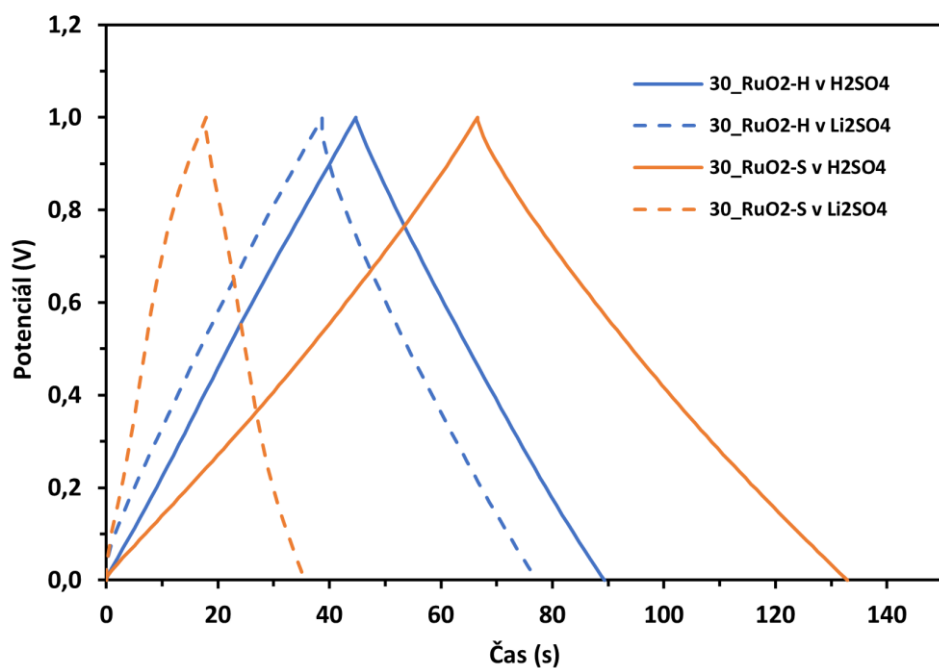
Obr. 27 Srovnání CV kompozitů s dvěma odlišnými plnivými, a to RuO₂-H a RuO₂-S. Obsah plniva je v tomto případě 10 %. (skenovací rychlost 20 mV·s⁻¹)



Obr. 28 Srovnání CV kompozitů s dvěma odlišnými plnivými, a to RuO₂-H a RuO₂-S. Obsah plniva je v tomto případě 30 %. (skenovací rychlost 20 mV·s⁻¹)



Obr. 29 Srovnání GCD kompozitů s dvěma odlišnými plnivý, a to RuO₂-H a RuO₂-S. Obsah plniva je v tomto případě 10 % (proudová hustota 1 A·g⁻¹)



Obr. 30 Srovnání GCD kompozitů s dvěma odlišnými plnivý, a to RuO₂-H a RuO₂-S. Obsah plniva je v tomto případě 30 % (proudová hustota 1 A·g⁻¹)

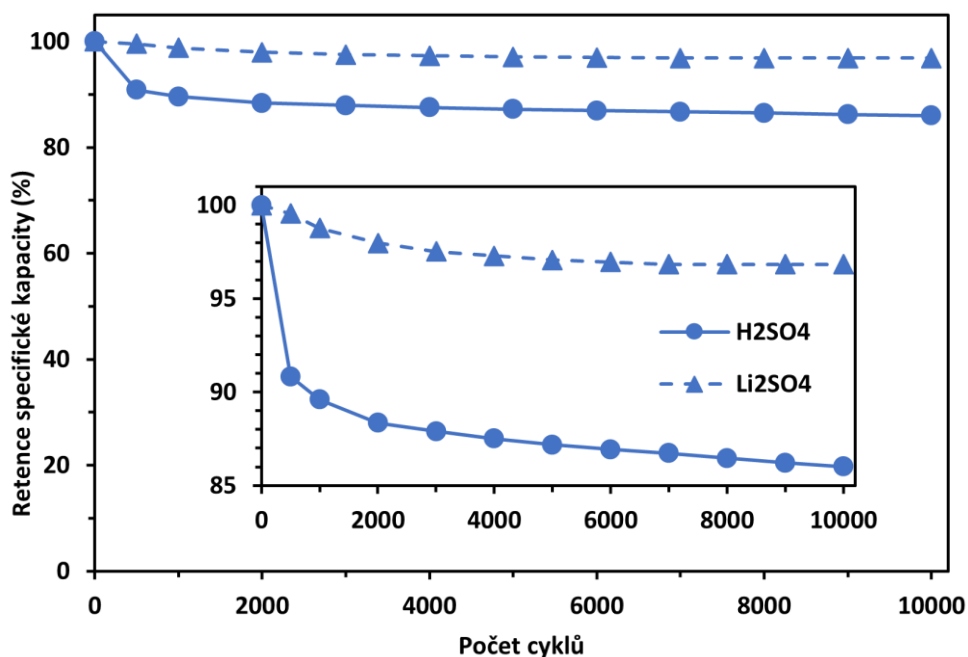
Vliv použitého elektrolytu

Obecně lze říci, že připravené kompozitní materiály mají při použití elektrolytu Li_2SO_4 mírně nižší specifickou kapacitu než při použití elektrolytu H_2SO_4 . Abnormální je v tomto ohledu chování vzorku 30_RuO₂-S, který sice má při použití Li_2SO_4 nižší specifickou kapacitu než při použití H_2SO_4 , rozdíl těchto hodnot je ovšem výrazně větší než v případě všech ostatních vzorků. Jak už bylo naznačeno, abnormální chování vzorku 30_RuO₂-S může být způsobeno nahromaděním velkého množství agregátů RuO₂ na povrch kompozitního filmu, jak ukazují snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (obr. 24, kap. 3.2.1). Tím jsou částice RuO₂ více odhaleny elektrolytu, který pak může mít významnější vliv na chování celého filmu.

V případě použití elektrolytu Li_2SO_4 lze u všech vzorků kompozitního filmu pozorovat pomalejší nárůst proudu v počátku dopředného skenu a pomalejší pokles proudu při zpětném skenu, než jak je tomu v případě použití elektrolytu H_2SO_4 . Tento jev nevyhnutelně nese podíl viny na menší specifické kapacitě filmů při použití Li_2SO_4 jakožto elektrolytu.

Zdá se tedy, že 1M roztok H_2SO_4 je s ohledem na lepší specifické kapacity vhodnější volbou. V případě dlouhodobějšího provozu superkondenzátoru je ale důležitá také stabilita elektrodového materiálu v daném elektrolytu v průběhu opakovaného nabíjení a vybíjení. Proto byla otestována cyklická stabilita kompozitního filmu v obou elektrolytech v průběhu 10000 cyklů. Cyklická stabilita byla otestována na příkladu v podobě filmu 30_RuO₂-H pomocí GCD při proudové hustotě $2,5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. Z obr. 31, který zobrazuje retenci specifické kapacity v závislosti na počtu cyklů, je vidět, že při použití elektrolytu Li_2SO_4 dochází pouze k minimálnímu úbytku specifické kapacity materiálu, když tato je po 10000 cyklech stále na více než 96 % své původní hodnoty. Při použití elektrolytu H_2SO_4 je v průběhu prvních 500 cyklů patrný úbytek specifické kapacity o necelých 10 %, v průběhu dalšího cyklování se tento trend zpomaluje. Po 10000 cyklech dosahuje specifická kapacita více než 86 % své původní hodnoty.

Větší pokles specifické kapacity je pravděpodobně způsoben větší degradací polymerní matrice při použití H_2SO_4 než při použití Li_2SO_4 , kvůli které specifická kapacita postupem času klesá.



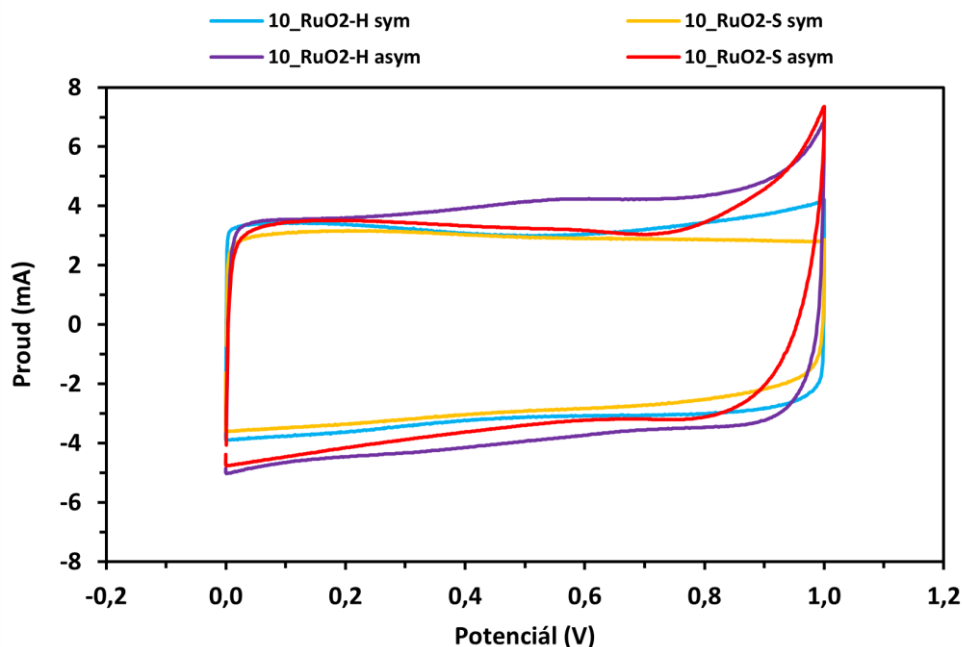
Obr. 31 Retence specifické kapacity materiálu 30_RuO₂-H při použití H₂SO₄ a Li₂SO₄ jakožto elektrolytu v průběhu testu cyklické stability. Graf zobrazuje problematiku v rozsahu osy y v rozmezí 0-100 %, vnitřní graf zobrazuje detail v rozsahu osy y 85-100 %. (proudová hustota 2,5 A·g⁻¹)

Vliv uspořádání cely

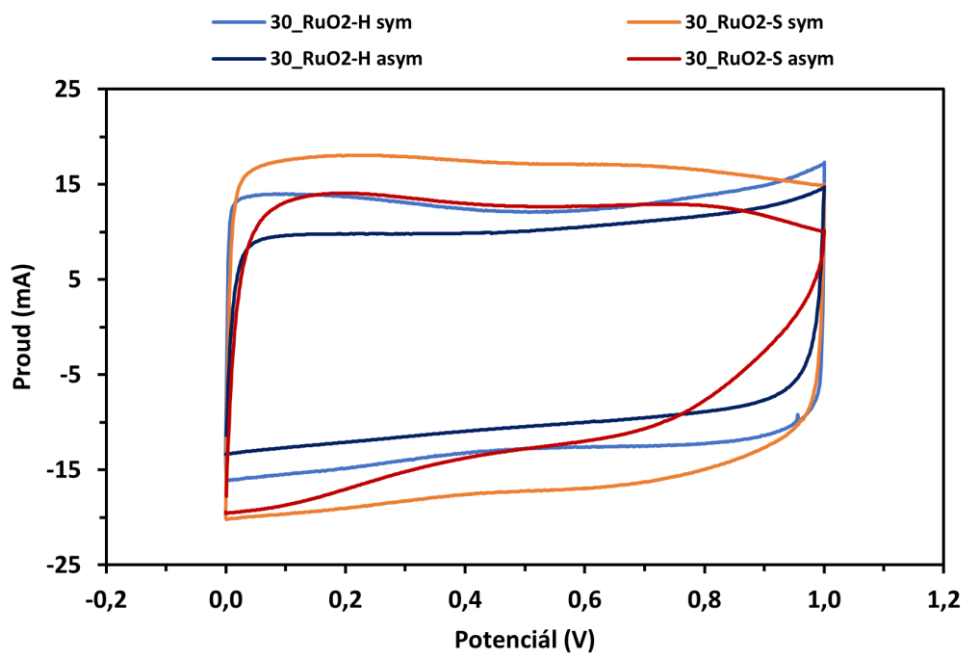
Protože je ruthenium dosti nákladným kovem, bylo by vhodné jej použít jen v nezbytně nutném množství. Jednou z možností, jak snížit množství potřebného ruthenia, je nahradit jednu kompozitní elektrodu za elektrodu z levnějšího materiálu (například aktivního uhlíku), čímž vznikne asymetrický superkondenzátor.

Elektrochemické charakterizaci v podobě asymetrického uspořádání byly podrobeny všechny čtyři vzorky kompozitních filmů v elektrolytu 1M H₂SO₄. Výsledné cyklické voltamogramy jsou uvedeny na obr. 32 (10 % RuO₂) a obr. 33 (30 % RuO₂). Z nich je patrné, že při obsahu RuO₂ 10 % mají asymetrické superkondenzátory o něco větší specifickou kapacitu než ty symetrické, tvar CV asymetrických zařízení se ovšem odklání od toho obdélníkového typického pro EDLC. To lze říci také o CV vzorku 30_RuO₂-S v asymetrickém uspořádání, naopak v případě vzorku 30_RuO₂-H je tvar CV symetrického a asymetrického zařízení velmi podobný. V případě vzorků filmů s 30% obsahem RuO₂ ale platí, že asymetrické superkapacitory mají nižší specifickou kapacitu než ty symetrické.

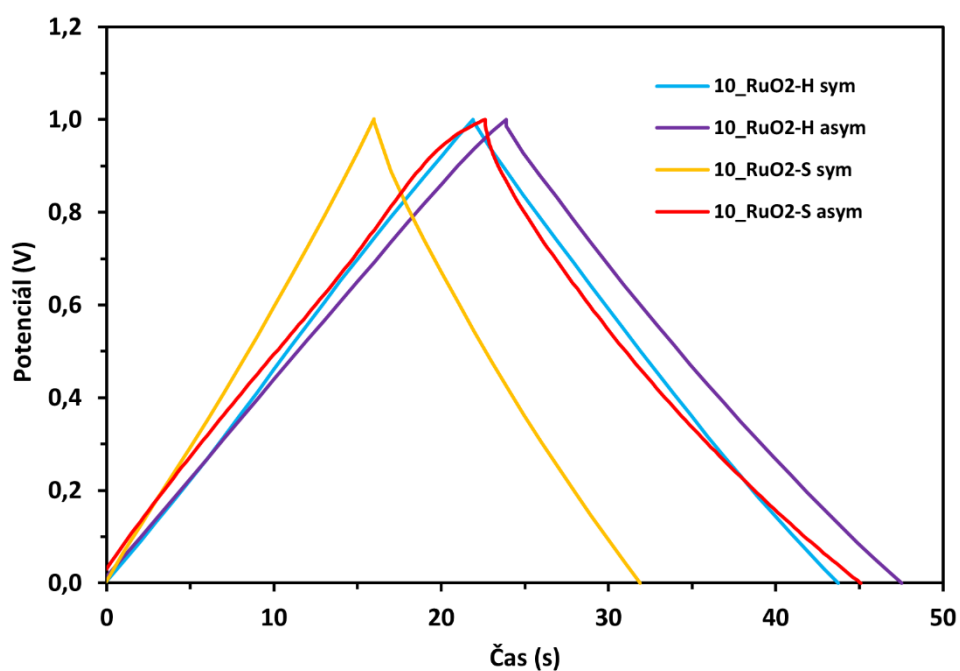
To dokládají také grafy GCD na obr. 34 a 35. Na nich je patrný méně pravidelný tvar nabíjecí a vybíjecí křivky v případě asymetrického uspořádání s viditelným poklesem na počátku vybíjení způsobeným vnitřním odporem materiálu.



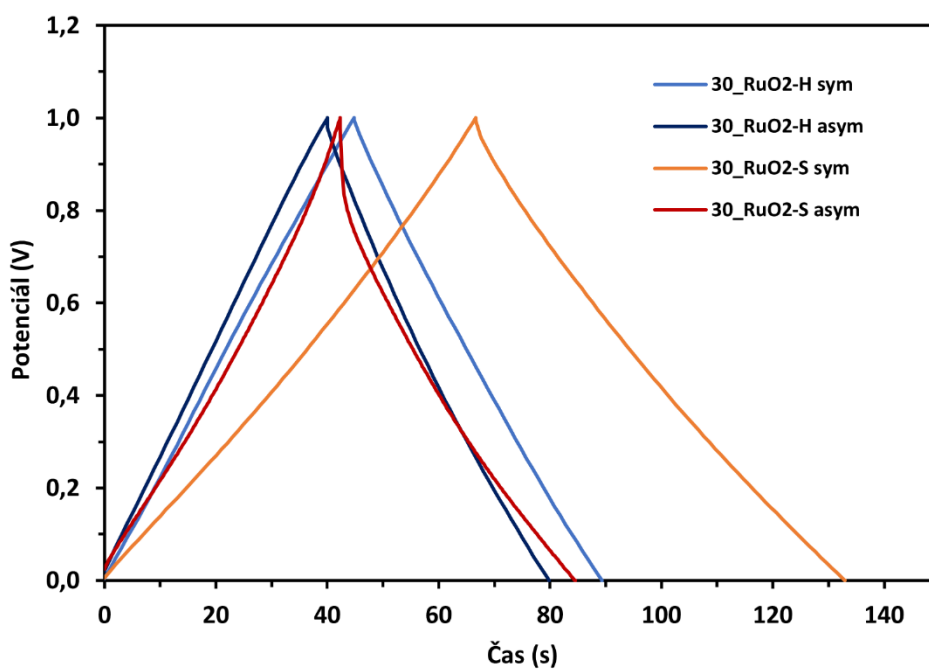
Obr. 32 Srovnání CV filmů s obsahem RuO₂ 10 % v symetrickém a asymetrickém uspořádání (skenovací rychlost 20 mV·s⁻¹, elektrolyt H₂SO₄)



Obr. 33 Srovnání CV filmů s obsahem RuO₂ 30 % v symetrickém a asymetrickém uspořádání (skenovací rychlost 20 mV·s⁻¹, elektrolyt H₂SO₄)



Obr. 34 Srovnání GCD filmů s obsahem RuO₂ 10 % v symetrickém a asymetrickém uspořádání (proudová hustota 1 A·g⁻¹, elektrolyt H₂SO₄)



Obr. 35 Srovnání GCD filmů s obsahem RuO₂ 30 % v symetrickém a asymetrickém uspořádání (proudová hustota 1 A·g⁻¹, elektrolyt H₂SO₄)

Specifická kapacita a její závislost na proudové hustotě

Specifická kapacita je základním parametrem cely superkondenzátoru a závisí jak na použitém materiálu elektrod, tak na použitém elektrolytu. Souhrn specifických kapacit připravených kompozitních materiálů v závislosti na použitém elektrolytu a uspořádání je uveden v tabulce 5.

Nejvyšších hodnot specifické kapacity dosahovaly vzorky kompozitních filmů s obsahem RuO₂ 30 % měřené v elektrolytu H₂SO₄. Absolutně nejvyšší specifickou kapacitu, 69,3 F·g⁻¹ má vzorek 30_RuO₂-S, a to v symetrickém uspořádání za použití elektrolytu H₂SO₄. Při použití elektrolytu Li₂SO₄ tento vzorek ovšem příliš vysokých hodnot nedosahuje. Naopak nejvyváženějším se zdá být materiál 30_RuO₂-H, který vykazuje vyrovnaně vysoké hodnoty specifické kapacity napříč oběma elektrolyty i oběma uspořádáními.

Z pohledu specifické kapacity je jasnou volbou elektrolyt H₂SO₄, který v součinnosti se všemi vzorky dosahoval vyšších hodnot než elektrolyt Li₂SO₄. Elektrolyt Li₂SO₄ ovšem způsobuje menší pokles specifické kapacity kompozitního materiálu při dlouhodobém testu cyklické stability, než jaký nastává při použití elektrolytu H₂SO₄.

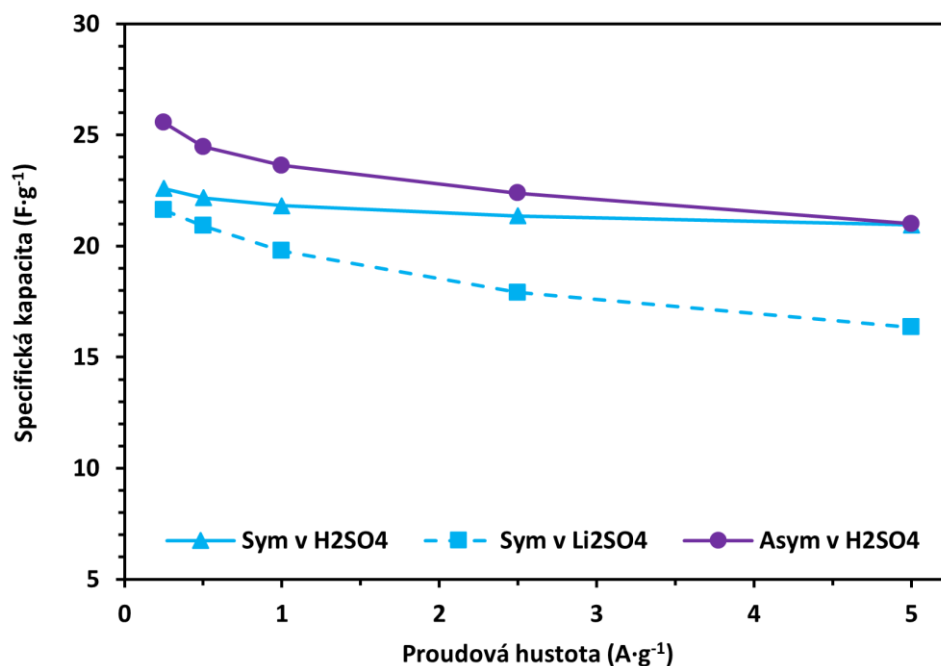
Ani asymetrické superkondenzátory si nevedly špatně, uvážíme-li, že obsahovaly jen polovinu kompozitního materiálu. V případě množství plniva 10 % dokonce vykazovaly větší hodnoty specifické kapacity než jejich symetrické protějšky.

Na grafech závislosti specifické kapacity na proudové hustotě při měření GCD (obr. 36-39) lze pozorovat, že při nízké proudové hustotě jsou většinou hodnoty specifické kapacity (zejména vzorků s RuO₂-H) téměř nezávislé na použitém elektrolytu.

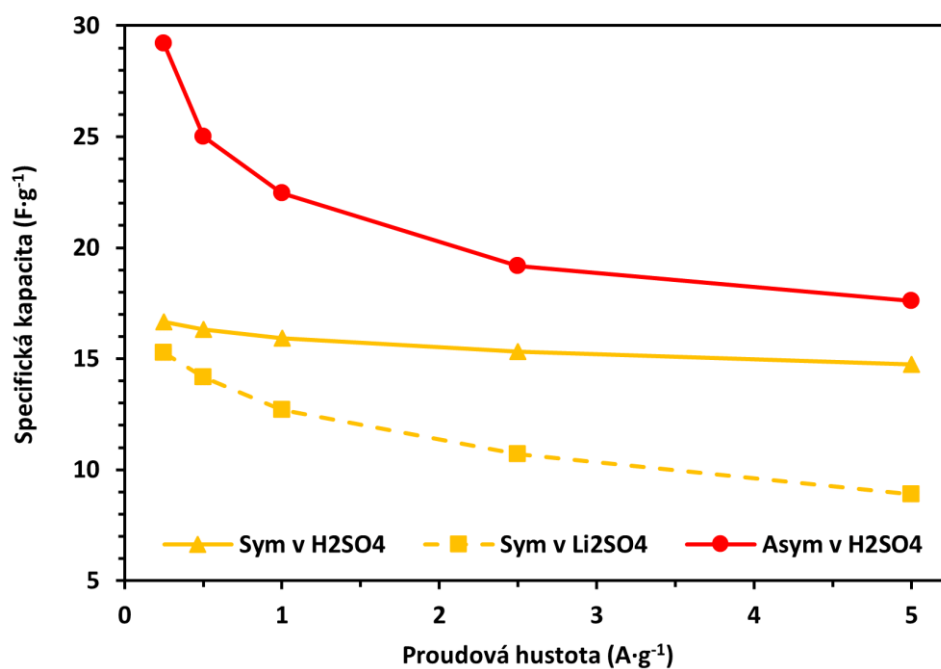
Tabulka 5 Přehled specifických kapacit jednotlivých vzorků kompozitních filmů v různých elektrolytech a různých uspořádáních (odvozeno z GCD při proudové hustotě 0,25 A·g⁻¹)

| | | Specifická kapacita (F·g ⁻¹) | | | |
|---------------------------|---------------------|--|------|------------------------------------|------|
| | | 1M H ₂ SO ₄ | | 1M Li ₂ SO ₄ | |
| | | 10 % | 30 % | 10 % | 30 % |
| Symetrické uspořádání | RuO ₂ -H | 22,6 | 46,6 | 21,6 | 45,3 |
| | RuO ₂ -S | 16,6 | 69,3 | 15,3 | 20,6 |
| Asymetrické uspořádání | RuO ₂ -H | 25,6 | 43,8 | - | - |
| | RuO ₂ -S | 29,2 | 49,2 | - | - |

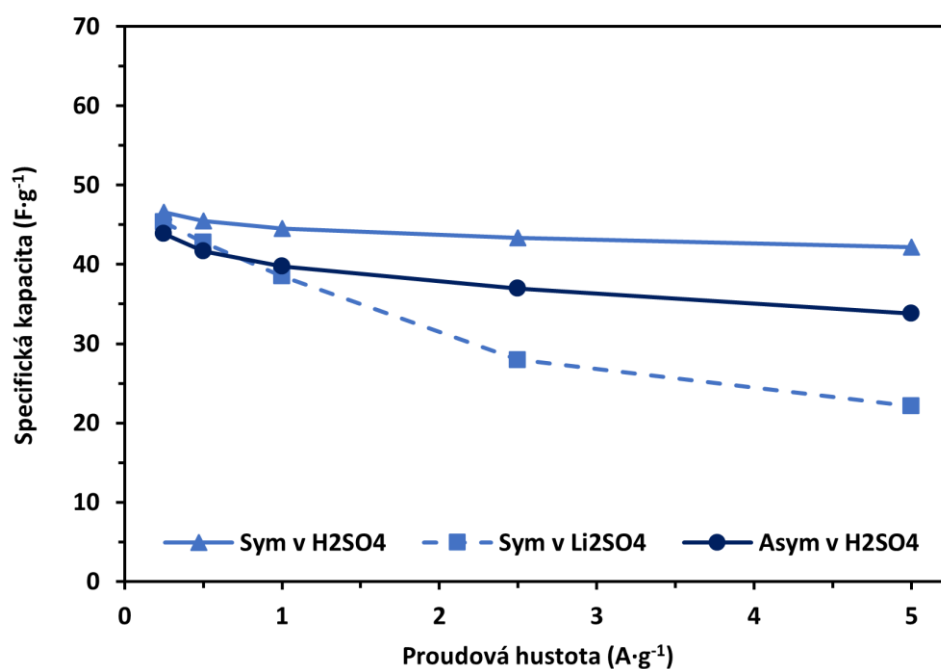
S rostoucí proudovou hustotou ovšem strměji klesají hodnoty specifické kapacity vzorků s použitým Li_2SO_4 coby elektrolytem. Strměji klesají také hodnoty specifické kapacity asymetrických zařízení ve srovnání s těmi symetrickými se stejným elektrolytem.



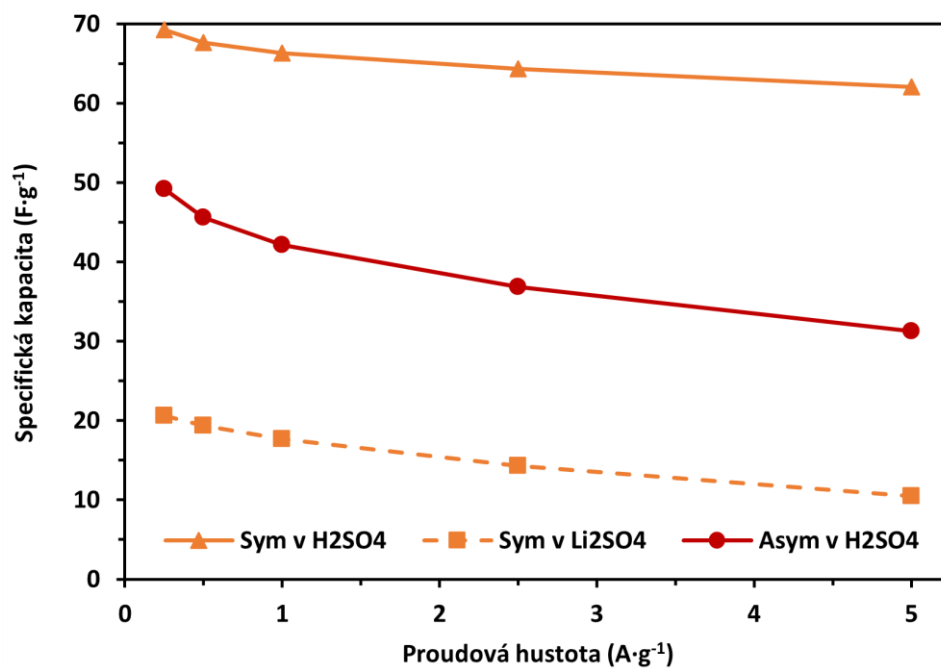
Obr. 36 Závislost specifické kapacity na zvolené proudové hustotě při měření GCD. Jedná se o vzorek 10_RuO₂-H v obou elektrolytech a obou uspořádáních.



Obr. 37 Závislost specifické kapacity na zvolené proudové hustotě při měření GCD. Jedná se o vzorek 10_RuO₂-S v obou elektrolytech a obou uspořádáních.



Obr. 38 Závislost specifické kapacity na zvolené proudové hustotě při měření GCD. Jedná se o vzorek 30_RuO₂-H v obou elektrolytech a obou uspořádáních.



Obr. 39 Závislost specifické kapacity na zvolené proudové hustotě při měření GCD. Jedná se o vzorek 30_RuO₂-S v obou elektrolytech a obou uspořádáních.

4 Závěr

Prvním cílem této diplomové práce bylo připravit částice oxidu rutheničitého, RuO_2 , různými syntetickými postupy a jejich následná charakterizace. Pro přípravu částic byly zvoleny dvě metody, a to hydrotermální metoda a sol-gel metoda. Pomocí těchto metod byly úspěšně připraveny amorfní hydratované částice RuO_2 v podobě velkých agregátů. Zatímco agregáty částic připravených hydrotermální metodou měly dle snímků z TEM členitou strukturu s množstvím pórů, agregáty částic připravených sol-gel metodou byly těsněji uspořádané a měly větší velikost. Připravené částice RuO_2 byly také podrobeny elektrochemickému testování pomocí CV a GCD. Specifická kapacita (odvozená z vybíjecích časů GCD) částic připravených hydrotermální metodou byla $178,9 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ a částic připravených sol-gel metodou pak $170,3 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$.

Druhým cílem bylo připravit samonosné kompozitní filmy složené z vodivého polymeru PEDOT:PSS a připravených částic RuO_2 za účelem zvýšení specifické kapacity polymeru PEDOT:PSS pro využití v superkondenzátorech. Tyto filmy byly připraveny metodou odlévání do formy. Získané samonosné kompozitní filmy se vzájemně lišily původem částic RuO_2 (hydrotermální vs sol-gel metoda) a obsahem částic v kompozitu (10 a 30 %), elektrochemicky testovány byly navíc v prostředí dvou různých elektrolytů (1M H_2SO_4 a 1M Li_2SO_4) a uspořádání (symetrické a asymetrické). Charakterizovány byly také pomocí SEM.

Elektrochemická charakterizace ukázala, že přidání RuO_2 do vodivého polymeru PEDOT:PSS vedlo ke zvýšení specifické kapacity systému. Nejvyšších hodnot specifické kapacity dosahovaly vzorky kompozitních filmů s nejvyšším obsahem RuO_2 (tedy 30 %) měřené v elektrolytu H_2SO_4 . Absolutně nejvyšší specifickou kapacitu, $69,3 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ má vzorek s 30 % RuO_2 připraveného sol-gel metodou, a to v symetrickém uspořádání za použití elektrolytu H_2SO_4 . Také asymetrické uspořádání superkondenzátoru přineslo uspokojivé výsledky, když specifická kapacita takového zařízení byla v případě některých vzorků vyšší než specifická kapacita jejich symetrických protějšků. Test cyklické stability vybraného vzorku ukázal, že při použití elektrolytu Li_2SO_4 dochází po 10000 cyklech k menšímu snížení specifické kapacity materiálu (o 3,16 %) než při použití elektrolytu H_2SO_4 (o 13,99 %).

5 Summary

The first goal of this thesis was to prepare ruthenium dioxide particles, RuO_2 , by various synthetic procedures and their subsequent characterization. Two methods were chosen for the preparation of particles, namely the hydrothermal method and the sol-gel method. Using these methods, amorphous hydrated RuO_2 particles in a form of large aggregates were successfully prepared. According to the TEM images, the aggregates of particles prepared by the hydrothermal method had a fragmented structure with a number of pores, while the aggregates of particles prepared by the sol-gel method were more tightly arranged and larger in size. As-prepared RuO_2 particles were also subjected to electrochemical testing using CV and GCD. The specific capacitance (derived from the discharge times) of particles synthesized via the hydrothermal method was $178,9 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ and specific capacitance of particles prepared by the sol-gel method was $170,3 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$.

The second goal was to prepare free-standing composite films composed of conductive polymer PEDOT:PSS and self-prepared RuO_2 particles in order to increase the specific capacitance of PEDOT:PSS for use in supercapacitors. These films were prepared by the drop-casting method. The obtained free-standing composite films differed from each other in the origin of RuO_2 particles (hydrothermal vs sol-gel method) and the content of particles in the composite (10 and 30 wt%). Moreover, they were electrochemically tested in two different electrolytes (1M H_2SO_4 and 1M Li_2SO_4) and two different cell arrangements (symmetrical and asymmetrical). They were also characterized by the SEM.

Electrochemical characterization confirmed that the addition of RuO_2 to the PEDOT:PSS increased the specific capacitance of the composite. Samples of composite films with the highest RuO_2 content (30 wt%) measured in the H_2SO_4 electrolyte reached the highest values of specific capacitance. The highest specific capacitance, $69,3 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, was achieved by a sample with 30 wt% RuO_2 content prepared by the sol-gel method, which was measured in a symmetrical arrangement using the H_2SO_4 electrolyte. The asymmetrical arrangement of the supercapacitor also yielded satisfactory results. The specific capacitances of such devices were higher for some samples than the specific capacitances of the symmetrical ones. The cyclic stability test showed that when using the Li_2SO_4 electrolyte, there is a smaller reduction of the specific capacitance of the material (3.16 %) after 10,000 cycles than when using the H_2SO_4 electrolyte (13.99 %).

Literatura

1. Nešpůrek, S., Prokeš, J. & Stejskal, J. Vodivé polymery: Inteligentní materiály pro nové století. *Vesmír* **80**, 35–38 (2001).
2. Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. & Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 578–580 (1977).
3. Prokeš, J., Stejskal, J. & Omastová, M. Polyanilin a polypyrrol - dva představitelé vodivých polymerů. *Chem. List.* **95**, 484–492 (2001).
4. Naarmann, H. & Theophilou, N. New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. *Synth. Met.* **22**, 1–8 (1987).
5. Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K. & Lee, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 783–810 (2009).
6. Wise, D. L., Wnek, G. E., Trantolo, D. J., Cooper, T. M. & Gresser, J. D. *Electrical and Optical Polymer Systems*. (Marcel Dekker, Inc., 1998).
7. Inzelt, G. *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*. (Springer, 2012).
8. Namsheer, K. & Rout, C. S. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Adv.* **11**, 5659–5697 (2021).
9. Nordén, B. & Krutmeijer, E. *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers (Advanced Information)*. (2000).
10. Boddula, R. & Srinivasan, P. Emeraldine base form of polyaniline nanofibers as new, economical, green, and efficient catalyst for synthesis of Z-aldoximes. *J. Catal.* **2014**, 1–6 (2014).
11. MacDiarmid, A. G. Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed? *Synth. Met.* **84**, 27–34 (1997).
12. Diaz, A. F., Kanazawa, K. K. & Gardini, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc. Commun.* 635–636 (1979).
13. Tang, X. *et al.* An ammonia sensor composed of polypyrrole synthesized on reduced graphene oxide by electropolymerization. *Sensors Actuators B. Chem.* **305**, 1–10 (2020).
14. Liu, T. *et al.* Polyaniline and polypyrrole pseudocapacitor electrodes with excellent cycling stability. *Nano Lett.* **14**, 2522–2527 (2014).
15. Skotheim, T. A. & Reynolds, J. R. *Conjugated polymers: Theory, synthesis, properties, and characterization*. (CRC Press, 2006).
16. Ballauff, M. Stiff-chain polymers - structure, phase behavior, and properties. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **28**, 253–267 (1989).

17. Kiebooms, R., Menon, R. & Lee, K. Synthesis, electrical, and optical properties of conjugated polymers. in *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices, vol. 8* (ed. Nalwa, H. S.) 1–102 (Academic Press, 2001).
18. Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U. & Reuter, K. A short history of the PEDOT invention. in *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer* (CRC Press, 2011).
19. Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U. & Reuter, K. From EDOT to PEDOT: Oxidative polymerization and other routes. in *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer* (CRC Press, 2011).
20. Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U. & Reuter, K. PEDOT:PSS. in *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer* (CRC Press, 2011).
21. Zotti, G. *et al.* Electrochemical and XPS studies toward the role of monomeric and polymeric sulfonate counterions in the synthesis, composition, and properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Macromolecules* **36**, 3337–3344 (2003).
22. Petrak, K. Polyelectrolyte complexes. in *Polyelectrolytes: Science and technology* (ed. Hara, M.) (CRC Press, 1993).
23. Karibyants, N., Dautzenberg, H. & Colfen, H. Characterization of PSS/PDADMAC-co-AA polyelectrolyte complexes and their stoichiometry using analytical ultracentrifugation. *Macromolecules* **30**, 7803–7809 (1997).
24. Rivnay, J. *et al.* Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nat. Commun.* **7**, 1–9 (2016).
25. Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 394–412 (2008).
26. Winter, I., Reese, C., Hormes, J., Heywang, G. & Jonas, F. The thermal ageing of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). An investigation by X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy. *Chem. Phys.* **194**, 207–213 (1995).
27. Jeuris, K., Groenendaal, L., Verheyen, H., Louwet, F. & De Schryver, F. C. Light stability of 3,4-ethylenedioxythiophene-based derivatives. *Synth. Met.* **132**, 289–295 (2003).
28. Lang, U., Naujoks, N. & Dual, J. Mechanical characterization of PEDOT:PSS thin films. *Synth. Met.* **159**, 473–479 (2009).
29. Nardes, A. M. *et al.* Microscopic understanding of the anisotropic conductivity of PEDOT:PSS thin films. *Adv. Mater.* **19**, 1196–1200 (2007).
30. MacDiarmid, A. G. & Epstein, A. J. The concept of secondary doping as applied to polyaniline. *Synth. Met.* **65**, 103–116 (1994).
31. Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U. & Reuter, K. Applications. in

PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer (CRC Press, 2011).

32. Ginley, D. S. & Bright, C. Transparent Conducting Oxides. *MRS Bull.* **25**, 15–18 (2000).
33. Gustafsson, G. *et al.* Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. *Nature* **357**, 477–479 (1992).
34. Jonda, C., Mayer, A. B. R., Stolz, U., Elschner, A. & Karbach, A. Surface roughness effects and their influence on the degradation of organic light emitting devices. *J. Mater. Sci.* **35**, 5645–5651 (2000).
35. Simya, O. K., Radhakrishnan, P., Ashok, A. & Kavitha, K. Engineered nanomaterials for energy applications. in *Handbook of nanomaterials for industrial applications* 751–767 (Elsevier BV, 2018).
36. Wang, G., Zhang, L. & Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 797–828 (2012).
37. Xiao, H. *et al.* NiO nanosheet assemblies for supercapacitor electrode materials. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **26**, 271–275 (2016).
38. Xu, J. *et al.* A new asymmetric aqueous supercapacitor: Co₃O₄//Co₃O₄@polypyrrole. *J. Alloys Compd.* **706**, 351–357 (2017).
39. Chen, S., Zhu, J., Wu, X., Han, Q. & Wang, X. Graphene oxide-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors. *ACS Nano* **4**, 2822–2830 (2010).
40. Zheng, J. P., Cygan, P. J. & Jow, T. R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2699–2703 (1995).
41. Ardizzone, S., Carugati, A., Lodi, G. & Trasatti, S. Surface structure of ruthenium dioxide electrodes and kinetics of chlorine evolution. *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1689–1693 (1982).
42. Carugati, A., Lodi, G. & Trasatti, S. Fractional reaction orders in oxygen evolution from acidic solutions at ruthenium oxide anodes. *Mater. Chem.* **6**, 255–266 (1981).
43. Fachinotti, E., Guerrini, E., Tavares, A. C. & Trasatti, S. Electrocatalysis of H₂ evolution by thermally prepared ruthenium oxide. Effect of precursors: Nitrate vs. chloride. *J. Electroanal. Chem.* **600**, 103–112 (2007).
44. Peng, F. *et al.* The role of RuO₂ in the electrocatalytic oxidation of methanol for direct methanol fuel cell. *Catal. Commun.* **10**, 533–537 (2009).
45. Zhang, C. (John) *et al.* Highly flexible and transparent solid-state supercapacitors based on RuO₂/PEDOT:PSS conductive ultrathin films. *Nano Energy* **28**, 495–505 (2016).
46. Hu, C.-C., Chen, W.-C. & Chang, K.-H. How to achieve maximum utilization of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A281 (2004).
47. Wu, Z. S. *et al.* Anchoring hydrous RuO₂ on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 3595–3602 (2010).

48. Leng, X., Zou, J., Xiong, X. & He, H. Hydrothermal synthesis and pseudo capacitance behavior of a highly homogeneous dispersed graphene sheets/ruthenium oxide nanocomposite. *RSC Adv.* **4**, 61596–61603 (2014).
49. Devadas, A., Baranton, S., Napporn, T. W. & Coutanceau, C. Tailoring of RuO₂ nanoparticles by microwave assisted ‘instant method’ for energy storage applications. *J. Power Sources* **196**, 4044–4053 (2011).
50. Foelske, A., Barbieri, O., Hahn, M. & Kötz, R. An X-ray photoelectron spectroscopy study of hydrous ruthenium oxide powders with various water contents for supercapacitors. *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, A268–A272 (2006).
51. Zheng, J. P. & Jow, T. R. A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **142**, L6–L8 (1995).
52. Sugimoto, W., Iwata, H., Yokoshima, K., Murakami, Y. & Takasu, Y. Proton and electron conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical impedance spectroscopy: The origin of large capacitance. *J. Phys. Chem. B* **109**, 7330–7338 (2005).
53. Zheng, J. P. Proton transfer and storage behavior in nanoparticles of ruthenium oxide. *Electrochem. Soc.* **6**, 147–157 (2008).
54. Chang, K. H. & Hu, C. C. Hydrothermal synthesis of hydrous crystalline RuO₂ nanoparticles for supercapacitors. *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, (2004).
55. Kim, J. Y., Kim, K. H., Park, S. H. & Kim, K. B. Microwave-polyol synthesis of nanocrystalline ruthenium oxide nanoparticles on carbon nanotubes for electrochemical capacitors. in *Electrochimica Acta* vol. 55 8056–8061 (2010).
56. Zhang, C. *et al.* Enhanced electrochemical performance of hydrous RuO₂/mesoporous carbon nanocomposites via nitrogen doping. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 9751–9759 (2014).
57. Chen, Y., Zhang, X., Zhang, D. & Ma, Y. Increased electrochemical properties of ruthenium oxide and graphene/ruthenium oxide hybrid dispersed by polyvinylpyrrolidone. *J. Alloys Compd.* **541**, 415–420 (2012).
58. Lin, Y., Zhao, N., Nie, W. & Ji, X. Synthesis of ruthenium dioxide nanoparticles by a two-phase route and their electrochemical properties. *J. Phys. Chem. C* **112**, 16219–16224 (2008).
59. Cho, S., Kim, M. & Jang, J. Screen-printable and flexible RuO₂ nanoparticle-decorated PEDOT:PSS/graphene nanocomposite with enhanced electrical and electrochemical performances for high-capacity supercapacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 10213–10227 (2015).
60. Chang, Y. *et al.* High-performance flexible-film supercapacitors of layered hydrous RuO₂/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) through vacuum

- filtration. *Electrochim. Acta* **283**, 744–754 (2018).
61. Thangappan, R., Arivanandhan, M., Dhinesh Kumar, R. & Jayavel, R. Facile synthesis of RuO₂ nanoparticles anchored on graphene nanosheets for high performance composite electrode for supercapacitor applications. *J. Phys. Chem. Solids* **121**, 339–349 (2018).
 62. Chang, K. H., Hu, C. C. & Chou, C. Y. Textural and capacitive characteristics of hydrothermally derived RuO₂·H₂O nanocrystallites: Independent control of crystal size and water content. *Chem. Mater.* **19**, 2112–2119 (2007).
 63. Šekularac, G. *et al.* High energy/power supercapacitor performances of intrinsically ordered ruthenium oxide prepared through fast hydrothermal synthesis. *ChemElectroChem* **4**, 2535–2541 (2017).
 64. Nguyen, T. D., Scherer, G. G. & Xu, Z. J. A facile synthesis of size-controllable IrO₂ and RuO₂ nanoparticles for the oxygen evolution reaction. *Electrocatalysis* **7**, 420–427 (2016).
 65. Liang, Y. Y., Li, H. L. & Zhang, X. G. Solid state synthesis of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors. *J. Power Sources* **173**, 599–605 (2007).
 66. Nisha, B., Vidyalakshmi, Y. & Razack, S. A. Enhanced formation of ruthenium oxide nanoparticles through green synthesis for highly efficient supercapacitor applications. *Adv. Powder Technol.* **31**, 1001–1006 (2020).
 67. Conway, B. E., Birss, V. & Wojtowicz, J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *J. Power Sources* **66**, 1–14 (1997).
 68. Pal, B., Yang, S., Ramesh, S., Thangadurai, V. & Jose, R. Electrolyte selection for supercapacitive devices: A critical review. *Nanoscale Adv.* **1**, 3807–3835 (2019).
 69. Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C. & Fauvarque, J. F. Polythiophene-based supercapacitors. *J. Power Sources* **80**, 142–148 (1999).
 70. Cheng, T., Zhang, Y. Z., Zhang, J. D., Lai, W. Y. & Huang, W. High-performance free-standing PEDOT:PSS electrodes for flexible and transparent all-solid-state supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **4**, 10493–10499 (2016).