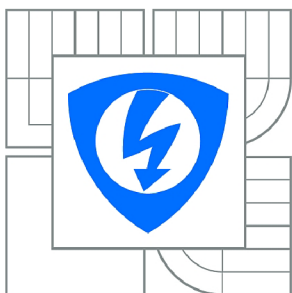




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

VODIVÉ POLYMERY A JEJICH VYUŽITÍ V SUPERKONDENZÁTORECH

CONDUCTING POLYMERS AND THEIR USE IN SUPERCAPACITORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

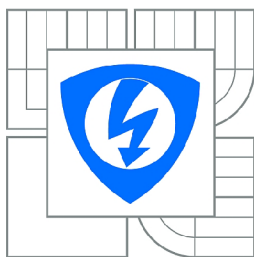
Bc. TOMÁŠ GOTTWALD

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR DVOŘÁK

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Tomáš Gottwald

ID: 53553

Ročník: 2

Akademický rok: 2009/2010

NÁZEV TÉMATU:

Vodivé polymery a jejich využití v superkondenzátorech

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte problematiku superkondenzátorů a vodivých polymerů. Připravte a proměřte elektrodové hmoty tvořené uhlíkovým materiálem a vodivým polymerem. Na základě získaných výsledků diskutujte vhodnost použití vodivých polymerů v elektrodách superkondenzátorů.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2010

Termín odevzdání: 27.5.2010

Vedoucí práce: Ing. Petr Dvořák

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

Licenční smlouva poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Bc. Tomáš Gottwald
Bytem: Blansko, Alešova 23, 678 01
Narozen/a (datum a místo): 24. 12. 1983, Brno

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
Prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.
(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1 Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- disertační práce
- diplomová práce
- bakalářská práce
- jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

.....
(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Charakterizace technologického procesu
Vedoucí/ školitel VŠKP: Ing. Petr Dvořák
Ústav: Ústav elektrotechnologie (UETE)
Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- tištěné formě – počet exemplářů 2
- elektronické formě – počet exemplářů 1

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ihned po uzavření této smlouvy
 - 1 rok po uzavření této smlouvy
 - 3 roky po uzavření této smlouvy
 - 5 let po uzavření této smlouvy
 - 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 27. 5. 2010

.....
Nabyvatel

.....
Autor

Abstrakt:

Předkládaná práce se zabývá problémy použití vodivých polymerů pro výrobu elektrod superkondenzátorů a optimalizací technologického procesu jejich výroby. Základním zaměřením práce je optimalizace použitého množství polymeru s dosažením co nejvyšší kapacity. Vytvořená metodologie sestává z vyrobení experimentální elektrody a následného proměření na stanici BioLogic s cílem zjištění měrné kapacity zkoumaného vzorku. Tento přístup vede k vytvoření grafů závislosti kapacity na množství použitého polymeru pro různé kompozitní hmoty.

Abstract:

This work deals with the issues of using conducting polymers for supercapacitor electrodes and optimizing the technological process for their production. The work focuses on optimizing the amount of polymer used in order to achieve the most capacity. The methodology consists of creating an appropriate experimental electrode and subsequent measuring its associated capacity with BioLogic. This approach leads to creating charts which show the dependencies of capacity on the amount of polymer used.

Klíčová slova:

Pojivo, uhlík, elektroda, superkondenzátor, polyanilin, polypyrrol.

Keywords:

Binder, carbon, electrode, supercapacitor, polyaniline, polypyrrole.

Bibliografická citace díla:

GOTTWALD, T. Vodivé polymery a jejich využití v superkondenzátorech. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 57 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Dvořák.

Prohlášení autora o původnosti díla:

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

V Brně dne 27. 5. 2010

.....

Poděkování:

Autor by rád vyjádřil poděkování za mimořádně profesionální vedení doc. Ing. Marie Sedlařikové, CSc. i Ing. Petra Dvořáka, které nepochybně přispělo ke zvýšení úrovně celé diplomové práce. Děkuji celému kolektivu elektrochemický laboratoři na Ústavu elektrotechnologie Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně za poskytnutí prostoru k realizaci experimentálních prací a za poskytnutou metodickou pomoc a odborné rady.

OBSAH

1 ÚVOD	9
2 ŘEŠENÁ PROBLEMATIKA	10
2.1 SUPERKONDENZÁTOR	10
2.1.1 <i>Princip činnosti</i>	10
2.1.2 <i>Výhody a nevýhody</i>	12
2.1.3 <i>Superkondenzátor vs. chemické baterie</i>	13
2.2 MATERIÁLY PRO SUPERKONDENZÁTORY.....	13
2.2.1 <i>Příprava uhlíkového materiálu</i>	13
2.2.2 <i>Materiál aktivních elektrod</i>	13
2.2.3 <i>Pojivo materiálů aktivních elektrod</i>	16
2.2.4 <i>Elektrolyty</i>	17
2.3 DRUHY ELEKTROCHEMICKÝCH SUPERKONDENZÁTORŮ (EC)	17
2.3.1 <i>Elektrochemické dvouvrstvé superkondenzátory (EDLC)</i>	18
2.3.2 <i>Redoxní superkondenzátory</i>	18
2.3.3 <i>Hybridní superkondenzátory</i>	19
2.4 ELEKTROCHEMICKÉ ULOŽENÍ NÁBOJE.....	19
2.5 ELEKTROSTATICKÉ ULOŽENÍ NÁBOJE V EDL	20
2.6 „UNDERPOTENTIAL“ FARADEICKÁ DVOU-DIMENZIONÁLNÍ ADSORBCE	21
2.7 ELEKTRICKÁ DVOUVRSTVA – ELECTRIC DOUBLE LAYER (EDL)	22
2.7.1 <i>Princip vzniku</i>	22
2.7.2 <i>Modely elektrické dvouvrstvy</i>	23
2.8 ELEKTRICKY VODIVÉ POLYMERY	25
2.8.1 <i>Polyanilin a jeho historie</i>	25
2.8.1 <i>Formy polyanilinu</i>	26
2.8.2 <i>Příprava a vlastnosti vodivých polymerů</i>	27
2.8.3 <i>Mechanismus elektrické vodivosti polymeru</i>	28
2.9 VYUŽITÍ SUPERKONDENZÁTORŮ.....	30
2.10 FYZIKÁLNÍ CHEMIE A ELEKTROCHEMIE	30
2.10.1 <i>Disperzní soustavy</i>	30
2.10.2 <i>Rovnováhy v roztocích elektrolytů</i>	32
2.10.3 <i>Cyklická voltametrie</i>	34
3 PRAKTICKÁ ČÁST	36
3.1 POPIS PROJEKTU	36
3.2 PROPOSAL HMOT PANI/C	36
3.3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
3.3.1 <i>Čištění aktivovaného uhlíkového materiálu</i>	38
3.3.2 <i>Příprava monomeru anilin hydrochloridu (nášťel)</i>	38
3.3.3 <i>Příprava monomeru anilin hydrochloridu</i>	40
3.3.4 <i>Postup přípravy kompozitních materiálů PANI/C</i>	41
3.3.5 <i>Postup výroby elektrod</i>	42
3.4 VÝSLEDKY A POJEDNÁNÍ	42
3.4.1 <i>Příprava podmínek</i>	42
3.4.2 <i>Cela testovacího superkondenzátoru</i>	43

3.4.3	<i>Cyklická voltametrie</i>	44
3.4.1	<i>Impedanční spektroskopie</i>	46
3.4.2	<i>Galvanostatická metoda</i>	48
3.5	ELEMENTÁRNÍ VÝSLEDNÉ KAPACITY	52
4	ZÁVĚR	54
5	POUŽITÁ LITERATURA	55

1 Úvod

Superkondenzátor je zařízení schopné rychle akumulovat a odevzdat značné množství elektrické energie za krátký časový interval. Uchování energie je elektrostatické a založené na vzniku elektrické dvouvrstvy (anglicky: Electrical Double Layer - EDL). Typická struktura superkondenzátoru se skládá z porézních elektrod, které jsou odděleny separátorem a vloženy do elektrolytu. Výsledná kapacita takového superkondenzátoru je dána velikostí aktivní plochy povrchu elektrod. Vhodným materiálem, který má dobrou porézní strukturu a tudíž i velkou plochou povrchu, potřebnou pro vznik elektrické dvouvrstvy, je správně upravený uhlík. Uhlíkové částice, mezi které interkalují ionty disociovaného elektrolytu, je nutné udržet ve stabilní struktuře. K zajištění takové stálosti uhlíkových elektrod se používá pojivo pro superkondenzátory.

Předmětem výzkumu je pojivo, které by svojí přítomností ve struktuře co nejméně zalepilo aktivní plochu elektrod při dosažení dostatečné stálosti elektrod. Zalepení aktivní plochy pojivem vede k úbytku výsledné kapacity superkondenzátoru. V dnešní době se vyvíjí použití nových materiálů jako pojiva pro superkondenzátory. Vyskytují se určité hmoty, které vykazují zlepšení elektrické vodivosti a pseudokapacitní vlastnosti, což má za následek nárůst výsledné kapacity superkondenzátorů.

Masivního využití superkondenzátorů se dočkáme v automobilovém průmyslu ve chvíli, kdy bude nutné přejít na jiný druh paliva, než je dnes rozšířená ropa. Superkondenzátory budou instalovány v elektromobilech a hybridních automobilech, kde pomohou palivovým článkům v momentě potřeby dodání velkého špičkového výkonu např. při startu automobilu nebo při jeho prudké akceleraci.

2 Řešená problematika

2.1 Superkondenzátor

2.1.1 Princip činnosti

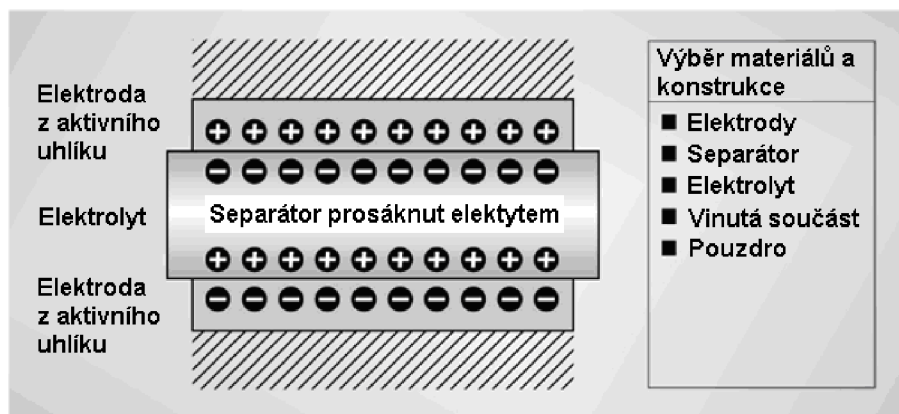
Superkondenzátorový efekt byl poprvé pozorován a patentován roku 1957 inženýry u „General Electric Co.“, kteří experimentovali se zařízením, jenž obsahovalo porézní uhlíkové elektrody. Bylo neuvěřitelné, že náboj se uložil v uhlíkových pórech a vykazoval mimořádně vysokou hodnotu kapacity, nicméně mechanismus uložení náboje byl v tu dobu neznámý. Vývojový tým zmíněné společnosti od záměru ustoupil a ve výzkumné činnosti na takovém zařízení neprodleně nepokračoval. Nakonec to byla až společnost „Standard Oil of Ohio“, kdo vynalezl moderní verzi takového zařízení, a to po náhodném znovuobjevení superkondenzátorového efektu v roce 1966 při výzkumu a návrhu palivového článku. Pozdější práce z roku 1969 společnosti Sohio přinesla informace o „elektrokinetickém kondenzátoru“ užívající porézní uhlíkové elektrody v nevodném elektrolytu. Ani této společnosti se nepodařilo vyrobit komerčně úspěšnou verzi takového zařízení, proto přistoupily k prodeji licence na použití technologie jiné společnosti [3].

V srpnu roku 1978 NEC Corporation představila a uvedla na trh výsledný komerční produkt s ochrannou známkou „SupercapTM“. Toto nové zařízení na uložení elektrické energie užívalo vysoce reverzibilní uložení náboje v elektrické dvouvrstvě velmi velké povrchové oblasti uhlíku [3]. Mnoho vědeckých prací na dané téma bylo publikováno okolo roku 1990. Trh rostl pomalu až do roku 1990, kdy četné objevy ve vědě materiálů přispěly k rychlému zvýšení výkonu a stejně tak rychlému snížení výrobních nákladů. Trh se superkondenzátory byl v USA v rozmezí 272 milionů až 400 milionů dolarů za rok. V současné době se trh nadále dynamicky rozvíjí, a to především díky automobilovému průmyslu, kde se superkondenzátor používá jako vhodné, vysoce efektivní úložiště energie pro elektrické a hybridní automobily. Informace o pěti největších producentech superkondenzátorů – tabulka 2.1 [1][2].

Tab. 2.1: Významní producenti elektrochemických dvouvrstvých superkondenzátorů [3]

Společnost	Zahájení vývoje	Uvedení produktu na trh
Matsushita (Japonsko)	1971	1978
NEC (Japonsko)	1973	1978
Murata (USA)	1982	1986
Elna/Asahi Glass (Japonsko)	1985	1987
Isuzu/Fuji (Japonsko)	1988	1990

Superkondenzátor uchovává energii na velmi podobném principu jako klasický deskový kondenzátor, kde elektricky nevodivá vrstva navzájem odděluje elektrody, mezi kterými vzniká trvalé elektrické pole. Jeho výsledná kapacita přímo souvisí s velikostí povrchu jeho elektrod, vlastnostech i tloušťce separátoru. Superkondenzátor má proto elektrody vyrobené z elektricky vodivého pórovitého uhlíku s velmi velkou specifickou plochou povrchu nazývané „aktivní uhlíkové elektrody“. Elektrody jsou navzájem odděleny separátorem z papíru, polymeru eventuelně skelné tkaniny a umístěny v elektricky vodivé tekutině „elektrolytu“, který zaplní póry uhlíku – obrázek 2.2 a obrázek 2.3 [5].

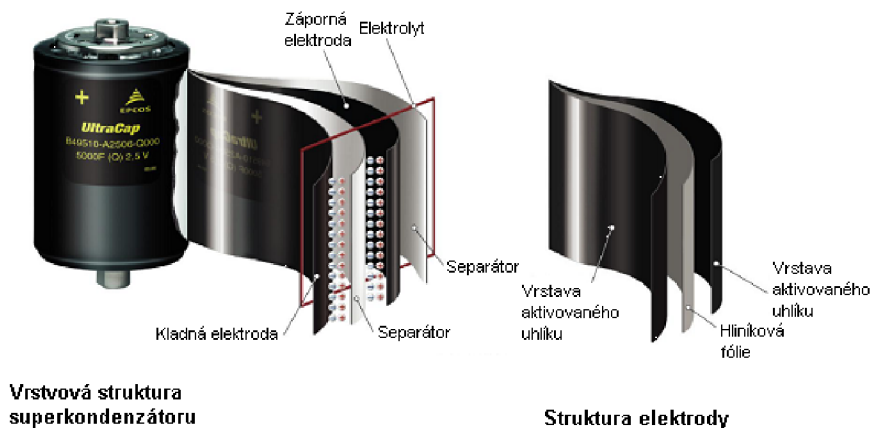


Obr. 2.2: Schéma superkondenzátoru (nabitý stav) [6]

Princip uložení náboje v superkondenzátoru je elektrostatický. Jedná se o vytvoření elektrochemické dvouvrstvy po přiložení napětí na elektrody ponořené v elektrolytu. Jev poprvé pozoroval a popsal K. Helmholtz již v roce 1856. [7]

V nenabitém stavu jsou v elektrolytu mezi elektrodami částice s nenulovým nábojem (ionty) rozmístěny rovnoměrně. Po přiložení náboje na elektrody se záporně nabitě částice začnou pohybovat ke kladné elektrodě a naopak kladně nabitě částice k záporně nabitě elektrodě. Na obou elektrodách dojde k jevu vytvoření elektrochemické dvouvrstvy (electrochemical double layer – EDL) s navzájem inverzním rozložením náboje. Přiložené napětí je omezeno disociačním napětím, při kterém dochází k průrazu elektrochemické dvouvrstvy a může dojít k přechodu náboje z elektrod k iontům elektrolytu. Při překročení disociačního napětí dochází k chemickým reakcím s vývinem vzduchu, jenž vede ke zničení superkondenzátoru. Vodné elektrolyty mají disociační napětí okolo hodnoty 1,2 V a elektrolytu na bázi organických rozpouštědel standardně 2,0 – 3,0 V. Na rozdíl od baterií, kde je energie uchovávána pomocí přeměny chemických vazeb, u superkondenzátorů dochází k pouhému posunu iontů elektrolytu v elektrickém poli. Tím, že nedochází k žádné látkové

výměně mezi elektrodou a elektrolytem jak je tomu u baterií, vykazují superkondenzátory dlouhou životnost s vysokým počtem cyklů opakovaného nabíjení [7].



Obr. 2.3: Schéma superkondenzátoru (nabížený stav) [6]

2.1.2 Výhody a nevýhody

Superkondenzátor má mnoho výhod oproti běžně používaným sekundárním zdrojům elektrické energie - tabulka 2.2.

Tab. 2.2: Výhody a nevýhody superkondenzátorů [8]

Výhody superkondenzátorů	Nevýhody superkondenzátorů
Velmi vysoké úrovně nabíjení a vybíjení	Množství energie uložené na jednotku váhy je nižší než u elektrochemických článků
Malá degradace v průběhu stovek až tisíců nabíjecích a vybíjecích cyklů	Napětí se mění v závislosti na množství uložené energie
Dobrá reverzibilita	Mají nejvyšší dielektrickou absorpci ze všech typů kondenzátorů
Vysoká účinnost (95 % a více)	Nízké provozní napětí závislé na typu použitého elektrolytu
Nízká teplotní závislost ve srovnání s běžnými bateriemi	

2.1.3 Superkondenzátor vs. chemické baterie

Zajímavé možnosti superkondenzátoru ukazuje porovnání jeho vlastností s olověným článkem eventuelně s běžným kondenzátorem – tabulka 2.3.

Tab. 2.3: Porovnání vlastností superkondenzátoru s běžným kondenzátorem a olověným článkem [9]

	Olověný článek	Superkondenzátor	Kondenzátor
Nabíjecí čas	1 - 5 h	0,3 - 30 s	0,001 - 0,000001 s
Hustota energie [Wh/kg]	10 - 100	1 - 10	pod 0,1
Počet nabíjecích cyklů	1000	přes 500 000	přes 500 000
Spec. hmotnost [W/kg]	přes 1000	přes 10 000	přes 100 000
Účinnost [%]	0,70 - 0,85	0,85 - 0,98	přes 0,95

2.2 Materiály pro superkondenzátory

2.2.1 Příprava uhlíkového materiálu

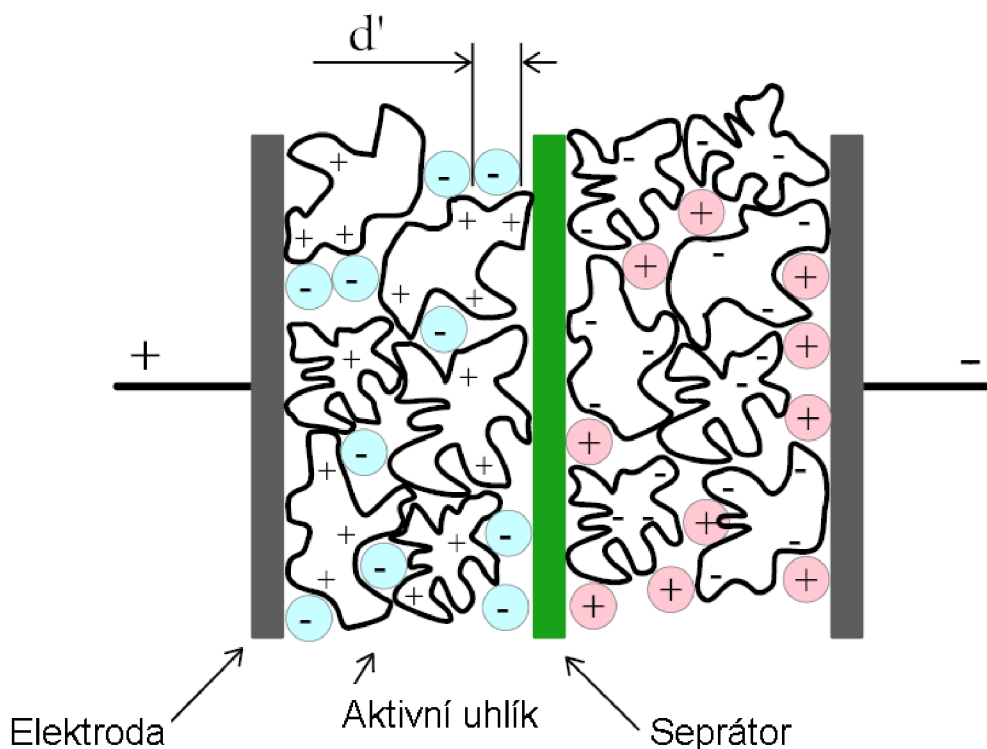
Dodaný průmyslový aktivovaný uhlíkový materiál zcela jistě obsahuje nečistoty, které mohou být kdekoli na jeho specifickém povrchu, což je celková plocha povrchu všech pórů mikroporézní uhlíkové částice. Jednotlivé velmi drobné makroskopické částice (velikost závisí na vybraném materiálu a může se poměrně lišit, nicméně pro představu je v řádech mikrometrů). Uhlík se čistí vařením ve vodném prostředí v kádince, která se umístí na elektromagnetickou míchačku. Proudící vařící voda s přidaným etylalkoholem uvolňuje, eventuelně rozpouští nečistoty, které jsou následně odstraněny při filtraci a promývání uhlíku za sníženého tlaku v Büchnerově nálevce. Vyčištěním pórů dojde ke zvětšení specifického povrchu aktivovaného uhlíkového materiálu, což vede k větší výsledné kapacitě na gram uhlíkového materiálu.

2.2.2 Materiál aktivních elektrod

Vhodným materiálem pro aktivní elektrody superkondenzátoru je aktivní uhlík. Důvodem je velká dosažitelná plocha specifického povrchu (vysoká poréznost uhlíku), chemická inertnost, dobrá elektrická vodivost a relativně nízká cena a poměrně snadný postup výroby. Specifický povrch elektrod z aktivního uhlíku může dosáhnout až okolo $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, což při extrémně malé tloušťce dvouvrstvy (do 10 nm) znamená kapacitu řádově tisíců faradů

ve velmi malém objemu. Současně použití aktivovaného uhlíku zaručuje poměrně nízký odpor přívodních elektrod, což umožňuje vysokou rychlost nabíjecího a vybíjecího procesu a nízké ohmické ztráty při provozu zařízení. Například superkondenzátor s kapacitou 600 F a napětím 2,3 V má rozměry 4 x 6 x 9 cm o hmotnosti pouhých 290 g. Jeho měrný výkon (vztažený k objemu i hmotnosti) je tak v porovnání s elektrolytickým kondenzátorem přibližně stokrát vyšší [8].

Průmyslově vyráběné uhlíkové materiály, u kterých se testuje jejich vhodnost použití jako aktivních materiálů pro elektrody superkondenzátorů se jeví jako méně vyhovující z důvodu, že mikropórů v uhlíku jsou nesterjnorodé a nelze u nich ovlivnit velikost – obrázek 2.4. Je tedy nutné hledat elektrolyty s ionty vhodné velikosti v závislosti na velikosti pórů uhlíkového materiálu. Snahou je vytvořit homogenní materiál s co největší specifickým povrchem a ideální velikostí mikropórů pro maximální využití k uložení iontů použitého elektrolytu. Jednou z možností dosažení cíle je vytvoření elektrod z uhlíkového aerogelu, unikátního materiálu s obrovským vnitřním povrchem [9].



Obr. 2.4: Schéma elektrod superkondenzátoru [8]

Pod pojmem aktivní materiál elektrod superkondenzátorů se v dnešní době obvykle skrývá jeden z následujících materiálů - tabulka 2.4.

Tab. 2.4: Používané materiály aktivních elektrod [8] [10]

Uhlíkový aerogel (Carbon aerogel)	Uhlíkové polymery	Uhlíkové nanotrubic	Expandovaný grafit	Vulcan XC72 by Cabot corporation
Aerogel je unikátní pevný materiál s nízkou hustotou vzniklý z normálního gelu náhradou kapalné složky vzduchem. Uhlíkový aerogel poskytuje extrémně velkou povrchovou plochu kolo 400 - 2000 m ² .g ⁻¹ .	Polymery se vyznačují redukční-oxidační paměťovým mechanismem (reduction - oxidation storage mechanism) společně se velkou povrchovou oblastí.	Jsou budoucností superkondenzátorů. Uhlíkové nanotrubic mají výbornou pórovitost s póry o velikosti několika nm. Navíc poskytují miniaturní prostory uvnitř trubic, které fungují jako dielektrikum.	Velmi dobrá chemická odolnost, dobrá elektrická vodivost, odolnost proti vysokým teplotám a tlaku, vysoká pórovitost struktury materiálu, dobrá odolnost proti stárnutí.	Má vzhled černého prášku nebo granulí. Je stabilní a při kontaktu se silnými oxidačními činidly může reagovat exotermicky. Může být vystaven teplotám až do výše 300 °C.

Možnosti, jak dosáhnout zvýšení hodnoty kapacity superkondenzátorů, poskytují především nanotechnologie. Nicméně výroba materiálů touto cestou je poměrně ekonomicky nákladná, a proto se zatím uplatňuje pouze v laboratorních podmínkách nikoliv v průmyslové výrobě. Běžně užívaný pórovitý uhlík by tak mohla nahradit specifická plástev, sestavená z obrovského množství uhlíkových nanotubic, jejichž průměr představuje desítitisíciny průměru lidského vlasu. V takové struktuře pro uložení náboje půjde patrně skladovat elektrinu doslova na atomové úrovni, a tím docílit kapacitu srovnatelnou s nejlepšími akumulátory na chemické bázi, nebo i vyšší, při podstatně nižší hmotnosti takového zařízení. Myšlenku připravit takový materiál rozvíjí v současnosti několik předních vědeckých pracovišť. Klíčovou roli zastává skupina odborníků z amerického Massachusetts Institute of Technology (MIT). Snaží se sestavit uhlíkové nanotrubic do rovnoběžně uspořádaných "pláství" a získat tak v malém objemu obrovský vnitřní povrch materiálu pro elektrody superkondenzátoru. Daná konfigurace umožní získat superkondenzátory se stejnou nebo ještě vyšší hodnotou hustoty energie, jakou disponují dnešní běžné baterie, " konstatuje Joel E. Schindall, profesor na katedře elektroinženýrství a počítačů MIT. V současnosti ale není problém ani tak technický, jako spíše ekonomický. Nanomateriály jsou stokrát až tisíckrát dražší než materiály pro elektrody dnes komerčně vyráběných superkondenzátorů.

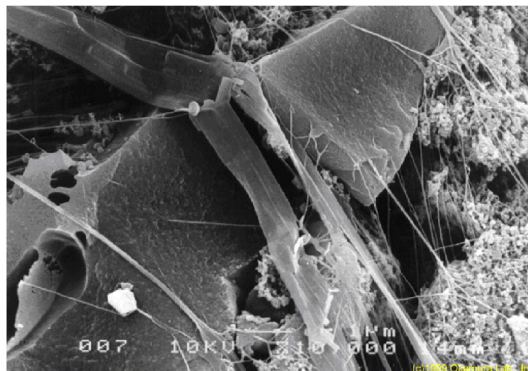
Vědci z MIT ale věří, že čas, kdy kondenzátorová baterie z nanovláken bude stejně drahá jako dnešní běžné chemické články, jednou přijde. [9]

2.2.3 Pojivo materiálů aktivních elektrod

Strukturu vnitřní strany elektrody, která se skládá z mikroporézních částic aktivního uhlíku, je nutné udržet na povrchu vnější části elektrody. K tomu se použije pojivo, které zároveň vytváří a zpevňuje strukturu vzniklou z jednotlivých mikročástic použitého uhlíku. Pojivo má tedy primárně zajistit excelentní kohezi mikročástic uhlíku a adhezi struktury z mikročástic k elektrodě (substrátu) pro superkondenzátory eventuelně i zlepšit elektrické vlastnosti uhlíkového materiálu. Právě použití elektricky vodivých polymerů vykazuje podstatné snížení odporu elektrody, nicméně mohou být pozorovány komplikace spojené s degradací struktury elektrody, připravené z kompozitního materiálu PANI/C, vlivem interkalace iontů disociovaného elektrolytu při mnohačetném opakovaném procesu nabíjení a vybíjení superkondenzátoru.

Ústav elektrotechnologie Fakulty elektrotechnologie a komunikačních technologií VUT v Brně a nejen česká sekce The Electrochemical Society navázali kooperaci se záměrem zkoumat materiály vhodné k použití v bateriích a superkondenzátorech. Byly zkoumány vlastnosti teflonové emulze (PTFE 60 %). Jde o materiál, jenž vytváří po vysušení velmi drobné vlasečnice - obrázek 2.5 a drží při sobě jednotlivé částice uhlíku, čímž je zajištěna dobrá koheze struktury vnitřní části včetně dostatečné adheze mezi aktivním materiálem a vnější částí elektrody. Její nevýhodou je, že příliš zalepí specifický povrch struktury aktivního materiálu elektrody, přičemž dojde ke zmenšení tohoto povrchu, který se podílí na vzniku elektrické dvouvrstvy. Teflonová emulze je elektricky nevodivá, zvyšuje vnitřní odpor elektrody a vede ke snížení rychlosti činnosti superkondenzátoru včetně kapacity. Proto se přistoupilo k záměru prozkoumat možnosti vodivých polymerů pro superkondenzátory.

Byly také pozorovány vlastnosti různých druhů vodivých laků, které se však jako vhodné pojivo neosvědčily. Tyto materiály byly zkoumány Janem Stejskalem z VUT Brno v rámci diplomové práce. [11].



Obr. 2.5.: Uhlíková struktura pojena vlásečnicemi teflonové emulze [4]

2.2.4 Elektrolyty

R roztoky nebo taveniny označujeme jako elektrolyty, které mohou vést elektrický proud. Přípravují se obvykle rozpuštěním iontových sloučenin v polárních rozpouštědlech. V elektrolytech nejsou nosiči náboje elektrony jako u kovů (vodiče elektronové), ale ionty. Proto jsou elektrolyty označovány jako vodiče iontové. Ionty jsou proti elektronům větší, jejich pohyblivost je menší, což způsobuje v porovnání s kovy menší vodivost elektrolytů [24].

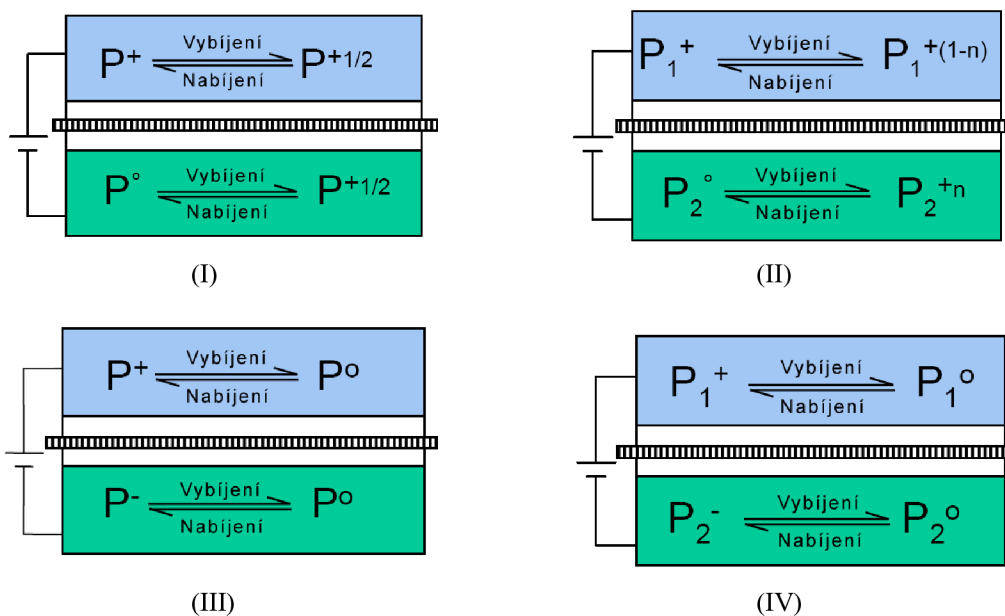
2.3 Druhy elektrochemických superkondenzátorů (EC)

V současnosti se zkoumají různé typy superkondenzátorů s rozdílným mechanismem ukládání elektrického náboje. Původně byla kapacita pouze elektrostatického původu založeného na mechanismu uchování náboje pomocí EDL. Zařízení s vysokým výkonem tohoto typu jsou již na trhu. Ve druhém případě probíhá mechanismus přenosu faradického náboje stejně jako v bateriích a je nazýván pseudo-kapacitním mechanismem [13].

2.3.1 Elektrochemické dvouvrstvé superkondenzátory (EDLC)

2.3.2 Redoxní superkondenzátory

Zajímavou skupinou aktivních elektrodových materiálů pro redoxní superkondenzátory jsou elektricky vodivé polymery (Electronically conducting polymers – ECPs) jako je polypyrrol (PPy), polyaniline (PANI) eventuelně ploythiophene (PTh) či jejich deriváty. Kinetika elektrochemického nabíjecího-vybíjecího procesu, označovaného jako doping a dedoping, je obvykle dostatečně rychlý. Náboj se ukládá v objemu materiálu, který může být vyráběn s podstatně nižší finální cenou než jiné vhodné materiály pro redoxní superkondenzátory např. oxidy ušlechtilých kovů. Cílem výzkumu je najít elektrodové materiály pro EC. Předmětem výzkumu jsou p-konjugované a n-konjugované vodivé polymery, které mohou být kladně či záporně nabitý. Dochází k průniku iontů do struktury polymeru kompenzující náboj přivedený na elektrodu při nabíjení [12]. Tato vlastnost se nazývá p- nebo n-doping. Běžné jsou tři základní typy redoxních superkondenzátorů – obrázek 2.6 s nárůstem kapacity uloženého náboje a operačním potenciálovým oknem od typu (I) přes typ (II) až k typu (III). (I) symetrický superkondenzátor, kde je kladná i záporná elektroda založena na stejném p-dopovaném ECP. Při plně vybitém stavu zůstávají obě elektrody polovičně-dopované, proto je dostupná pouze polovina celkového náboje. (II) nesymetrický superkondenzátor založený na dvou rozdílných p-dopovaných ECPs pro každou z elektrod. V plně nabitém stavu je polymer na kladné elektrodě plně dopovaný a druhý polymerní materiál negativní elektrody plně dedopovaný. Dostupná je více než jen polovina celkového náboje [13].



Obr. 2.6: Typy redoxních superkondenzátorů [13]

(III) symetrický superkondenzátor s jedním EPC p- a n-dopovaným. Při plně vybitém stavu jsou obě elektrody dedopované. Při plně nabitém stavu je jedna elektroda p-dopovaná a jedna n-dopovaná [13].

Celý celkový náboj je dostupný, nicméně je obtížné najít elektrolyt, který funguje dobře pro obojí p-doping i n-doping a také polymer pro obě elektrody [13].

Typ (III) je velmi atraktivní, jelikož typ elektrochemických superkondenzátorů založených na použití polymerů má jako kladnou elektrodu p-dopovaný polymer a n-dopovaný polymer jako zápornou elektrodu, což vede k vysoké specifické energii a důsledkem vyššího pracovního napětí je vysoký výkon EC. Nevýhodou těchto polymerů u elektrochemických superkondenzátorů je, že při vysoké koncentraci spolu přináší stejné velké množství iontů, které pronikají a opouštějí strukturu materiálu, čímž i způsobují změnu (degradaci) struktury především u n-dopovaných polymerů. [12] (III.) specifickým typem je superkondenzátor s elektrodami ze dvou odlišných polymerů, kde jeden je p-dopovaný a jeden n-dopovaný. V plně vybitém stavu jsou obě elektrody dedopované. Při plně nabitě stavu je jedna elektroda p-dopovaná a druhá n-dopovaná. Nedořešenými materiálovými otázkami zůstává nestabilita n-dopovaných polymerů a obtížnost najít fungující elektrolyt jak pro p-doping tak i pro n-doping. Dostupný je téměř celý celkový náboj [13].

2.3.3 Hybridní superkondenzátory

Kombinuje výhody předešlých dvou typů.

2.4 Elektrochemické uložení náboje

Jsou známy dvě obecné kategorie skladování náboje v elektrochemických systémech, kdy každý má odlišnou základní charakteristiku. Jeden ze způsobů uchovává náboj v elektrochemické dvouvrstvě, která vznikne na rozhraní elektrolytu/elektrody. Druhý mechanismus souvisí s reverzibilní absorpcí atomů do krystalové mřížky objemu pevné látky elektrody. Uchování náboje založené na principu vzniku elektrochemické dvouvrstvy je typické pro superkondenzátor. Mechanismus uchování náboje založený na reverzibilní absorpci atomů v krystalové mřížce aktivní hmoty elektrod využívá redoxní superkondenzátor. Zařízení, ve kterém se uplatňují oba dva mechanismy uložení náboje se nazývá hybridní superkondenzátory. [14]

2.5 Elektrostatické uložení náboje v EDL

Rozhraní mezi elektrodou a obklopujícím elektrolytem může fungovat jako jednoduchý kondenzátor, kde náboj je rozdělen mezi dvě paralelní desky. Množství uloženého náboje Q souvisí s potenciálovým rozdílem ΔV a kapacitě C dle vzorce $Q = C \times \Delta V$ a množství volné uložené energie $\Delta Q = \frac{1}{2C} \times (\Delta V)^2 = \frac{1}{2Q} \times \Delta V$. V tomto přístupu je elektroda považována za chemicky inertní elektrický vodič. Množství náboje, který může být uložen, je obvykle řádu $15 - 40 \mu F cm^{-2}$ rozhraní.

Tab. 2.5.: Charakteristika některých „double – layer“ elektrodových materiálů [6]

Materiál aktivní elektrody	Specifická kapacita ($F g^{-1}$)
Grafitový papír	0,13
Uhlíková tkanina	35
Aerogel uhlík	30-40
„Cellulose-based“ pěněný uhlík	70-18

Proto se snažíme optimalizovat mikrostrukturu uhlíkové aktivní elektrody a dosáhnout tím, co největšího možného specifického povrchu pro vznik elektrické dvouvrstvy. Typické hodnoty konkrétní kapacity „double – layer“ materiálů pro elektrody je uvedena ve faradech na gram – tabulka 2.5 [xy]

Superkondenzátory s vodným elektrolytem mají „specific energy“ obvykle $1 - 1.5 Wh kg^{-1}$ a systémy s elektrolytem na bázi organických rozpouštědel okolo $7 - 10 Wh kg^{-1}$. Zařízení, pro která je tento mechanismus uložení náboje dominantní se budou chovat jako klasický kondenzátor v sérii s vnitřním odporem. Proto je důležité dosáhnout co nejmenší možné hodnoty odporu. Organické elektrolyty mají charakteristicky mnohem menší iontovou vodivost, tím pádem i větší odpor než vodné elektrolyty. Vodivost kyselin např. H_2SO_4 je o něco větší než vodní báze. Navíc zajistí větší kapacitu, lepší časovou konstantu, pomalejší zařízení a menší výkon.

Dalším důležitým faktorem zařízení uchovávajícího náboj mechanismem vzniku EDL je, že množství uloženého náboje je lineární funkcí napětí. Při vybíjení superkondenzátoru napětí klesá lineárně s množstvím již odebraného náboje. Proto napětěově závislé aplikace

mohou využít jen zlomek z celkové energie uložené v takovém zařízení. Výkon dodávaný odporovým aplikacím je úměrný druhé mocnině okamžitého napětí, což může být významným omezením.

2.6 „Underpotential“ Faradeická dvou-dimenzionální adsorbce

Underpotential“ Faradeická dvou-dimenzionální adsorbce probíhá na povrchu pevné elektrody. V elektrodách „Solid Solution Electrodes“ difundují elektroaktivní částice do a ven z krystalové mřížky. Množství uložené energie je přímo úměrné množství elektroaktivních „species“, které mohou být absorbovány elektrodou. Tento „bulk storage mechanism“ vede k mnohem vyšším hodnotám energie uložené na jednotku objemu struktury elektrody, než jakýkoli proces související s uložením náboje jen mechanismem EDL. Poněvadž nemá smysl vyjadřovat tento „bulk“- fenomén ve formě kapacity na jednotku plochy mezifázového rozhraní, hodnoty jsou vyjadřovány obvykle ve Faradech na gram. Tento mechanismus je nazýván „redox pseudocapacitance“ podle výzkumné skupiny kolem Conwaye. Jako první začali používat pro takové zařízení označení superkondenzátor. Díky tomu bylo možné začít označovat zařízení s mechanismem uložení náboje „bulk storage mechanism“ superkondenzátory a zařízení, u nichž je mechanismus uložení náboje založen pouze na vzniku EDL, ultrakondenzátory. [14]

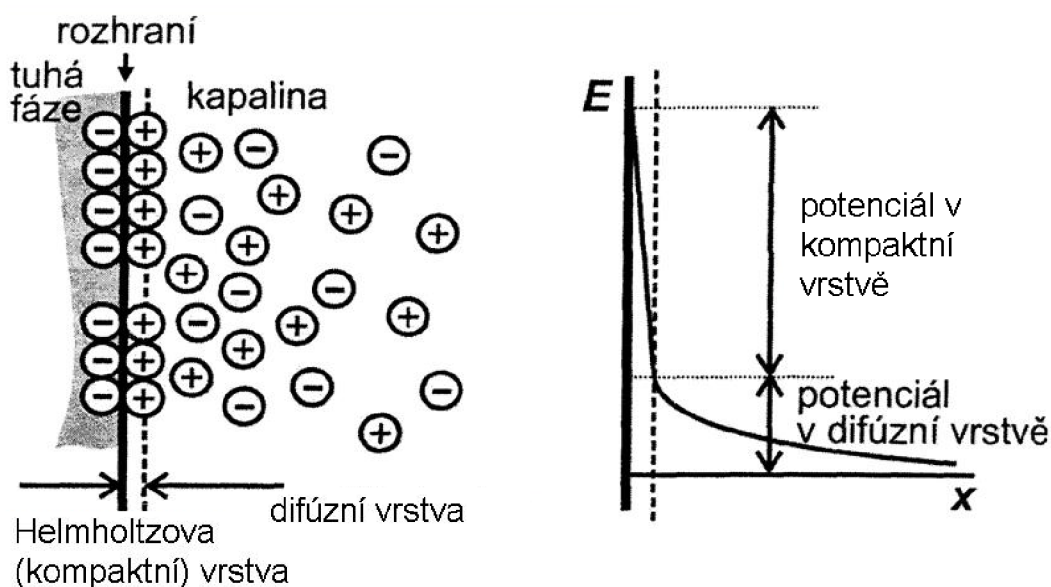
Mechanismus uložení náboje superkondenzátoru je výhodnější pro použití v zařízeních pro energicky náročné pulzní aplikace. Vzhledem k tomu, že kinetické chování takových zařízení je závislé na ploše rozhraní elektrolyt/elektroda, je důležité, aby měli velmi jemnou vhodnou mikrostrukturu. Během pozorování rozměrové stability kladné elektrody, které se používají jako kladné elektrody při „chor-alkali“ procesu se ukázalo, že RuO_2 se chová, jako by jeho rozhraní s elektrolytem mělo neobvykle vysokou hodnotu kapacity. Tento objev vedl k rychlému a rozsáhlému zkoumání takových materiálů [15].

2.7 Elektrická dvouvrstva – Electric double layer (EDL)

2.7.1 Princip vzniku

Elektrické dipóly se ukládají na specifické ploše nazývané elektrická dvouvrstva [16]. Elektrická dvouvrstva je útvar složený ze dvou opačně nabitých vrstev, které vznikají při styku nabitého povrchu tuhé látky s roztokem elektrolytu, tedy na rozhraní elektroda/elektrolyt. Nabitý povrch tuhé látky tvoří tzv. vnitřní vrstvu, k níž jsou elektrostatickými a adsorpčními silami přitahovány ionty, převážně opačného znaménka, jejichž náboj neutralizuje náboj povrchu dodaného z vnějšího zdroje tzv. vnější vrstva [17].

V mezifázích elektrodového materiálu a elektrolytu se elektrostatickými interakcemi vytvoří útvar, který se nazývá EDL - obrázek 2.7. V těsném okolí mezifázi vzniknou dvě vrstvy orientovaných nábojů opačného znaménka, jedna v elektrodovém materiálu a druhá v přiléhajícím elektrolytu. V elektrolytu se vrstva navíc v důsledku snadnější pohyblivosti částic rozdělí na vrstvu kompaktní (Helmholtzovu), jejíž tloušťka je určena poloměry částic v nejtěsnějším možném přiblížení k povrchu elektrodového materiálu, a vrstvu difúzní, jejíž tloušťka je podstatně větší a je určena konkurencí mezi intenzitou elektrostatického pole v mezifázích a neuspořádaným pohybem částic v roztoku. Tento útvar se chová jako kondenzátor se svodem a jeho diferenciální kapacita má hodnotu jednotek až stovek $\mu F \cdot cm^{-2}$. Kapacita elektrické dvouvrstvy je samozřejmě výrazně ovlivněna složením elektrolytu a adsorpčními jevy. V difúzní části dvouvrstvy je gradient potenciálu, takže mezi její vnitřní a vnější hranicí vznikne rozdíl potenciálů. [18].



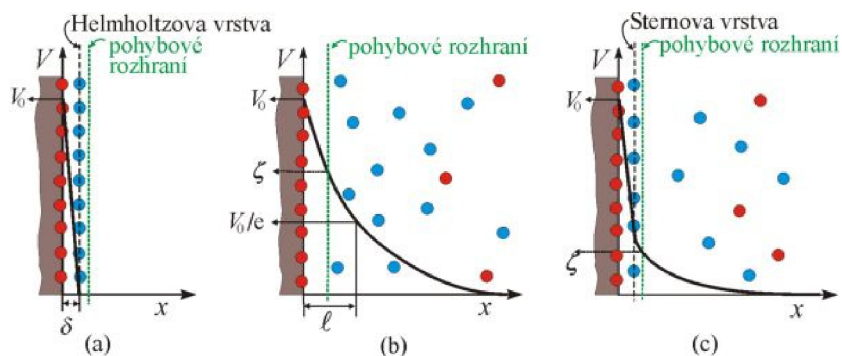
Obr. 2.7: Schéma elektrické dvouvrstvy [18]

2.7.2 Modely elektrické dvouvrstvy

Byly zpracovány představy o struktuře elektrické dvouvrstvy, formulované na základě analýzy elektrostatických interakcí a tepelného pohybu iontů v elektrické dvouvrstvě. Každý z navržených modelů se přibližuje skutečnosti do určité míry; jejich věrohodnost je posuzována podle toho, jak dalece jsou matematické vztahy a kvalitativní závěry z modelové představy vyplývající ve shodě s experimentálními fakty [19].

Helmholtzův model - obrázek 2.8 (a) – náboj vnitřní vrstvy (nabitého povrchu) je plně kompenzován těsně přiléhající vrstvou iontů opačného náboje, kde plošná hustota náboje vnější vrstvy je stejná jako plošná hustota náboje nabitého povrchu (elektrická dvouvrstva je obdobou deskového kondenzátoru). Tento první model (1879) popisuje chování reálných systémů při vysokých koncentracích elektrolytů (velké iontové síle roztoku), kdy difuzní Gouyova – Chapmanova vrstva je stlačena a celý náboj vnitřní vrstvy je neutralizován nábojem plošné vnější vrstvy [19].

Gouyův - Chapmanův model obrázek 2.8 (b) – koncentrace iontů ve vnější vrstvě plynule klesá se vzdáleností od nabitého povrchu.



Obr. 2.7: Modely elektrické dvouvrstvy (a) Helmholtzův model, (b) Gouyův - Chapmanův model, (c) Sternův model [14]

Stav této vrstvy je dán rovnováhou mezi elektrostatickými silami a tepelným pohybem iontů. Za předpokladu, že ionty jsou elektricky nabitě body bez vlastních rozměrů, vypracovali Gouy (1910) a Chapman (1913) matematickou teorii, která popisuje úbytek potenciálu a hustoty náboje v závislosti na vzdálenosti od povrchu. Pro změnu potenciálu V se vzdáleností od povrchu x plyne z jejich teorie vztah:

$$V = V_0 \cdot \exp(-x/l) \quad (1)$$

kde

$$l = \left(\frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot k_B \cdot T}{e^2 \cdot \sum (z_i^2 \cdot v_{i0})} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\textit{konst}}{I^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

je l tzv. efektivní tloušťka dvouvrstvy (tj. vzdálenost desek, jakou by musel mít kondenzátor, aby měl stejnou kapacitu, $C = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 / l$, jako uvažovaná dvouvrstva), e – elementární náboj, z_i – počet elementárních nábojů, nesených iontem typu i , v_{i0} – koncentrace (počet částic v jednotce objemu) iontů i v objemové fázi, I – iontová síla roztoku, k_B – Boltzmannova konstanta, ε_r – relativní permitivita prostředí, ε_0 – permitivita vakua a V_0 – potenciál nabitého povrchu. V reálných systémech tvoří difuzní vrstva jenom část vnější vrstvy elektrické dvouvrstvy, ale její význam stoupá při velkých zředěních elektrolytu [19].

Sternův model – obrázek 2.7 (c) – vnější vrstva elektrické dvouvrstvy se skládá z těsně přiléhající plošné vrstvy (tzv. Sternovy vrstvy), která je tvořena ionty vázanými k vnitřní vrstvě převážně adsorpčními silami (které mají proti silám elektrostatickým krátký dosah) o plošné hustotě náboje σ_1 , která je zpravidla menší než plošný náboj vnitřní vrstvy σ_0 , a z difuzní vrstvy, tvořené ionty vázanými elektrostatickými silami (tato část vnější vrstvy bývá označována jako Gouyova - Chapmanova vrstva), které neutralizují zbytek náboje vnitřní vrstvy. Potenciál dvojvrstvy klesá nejprve prudce na hodnotu potenciálu Sternovy vrstvy a pak pozvolna k nule. Pro závislost poměru nábojů ve vnější a vnitřní plošné vrstvě na iontové síle roztoku I odvodil Stern za zjednodušujících předpokladů vztah (k je konstanta) [19].

$$-\frac{\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{\sqrt{I}}{k + \sqrt{I}} \quad (3)$$

Popis elektrické dvouvrstvy tímto modelem nejlépe odpovídá experimentu, zvláště při středních koncentracích elektrolytů [19].

2.8 Elektricky vodivé polymery

Polymery se skládají z dlouhých řetězců opakujících se konstitučních jednotek. Běžné polymery, jako je např. polyetylen nebo polyvinylchlorid, jsou nevodivé a používají se jako výborné elektrické izolanty. Existuje však skupina polymerů, které elektricky vodivé jsou. Příkladem je polyacetylen, polypyrrol, polyfenylen, polyanilin či poly(p-fenylenvinyle) [20].

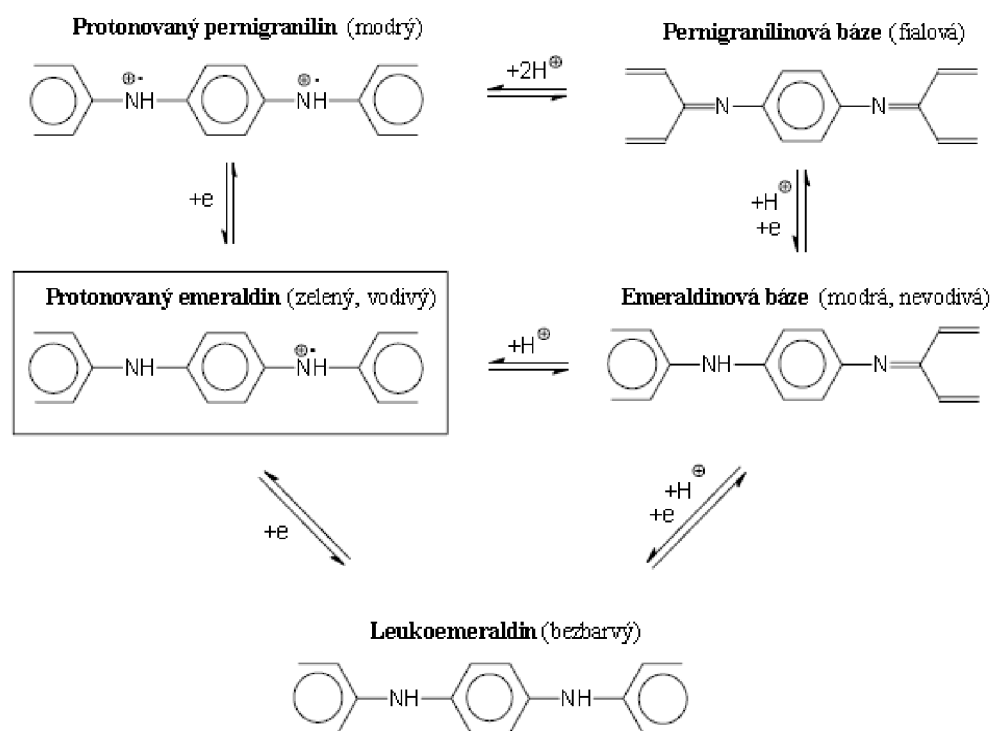
2.8.1 Polyanilin a jeho historie

Polyanilin (PANI) se připravuje oxidací anilinu. Poprvé byl anilin získán jako produkt pyrolytické destilace indiga v roce 1826 německým chemikem Unverdorbenem. Důvodem jeho přípravy bylo objasnění struktury indiga a snaha o syntézu tohoto přírodního barviva. Při studiu chemických vlastností anilinu byly již roku 1840 popsány zelené oxidační produkty (PANI). PANI je proto pravděpodobně nejstarším syntetickým polymerem, který kdy člověk vůbec vyrobil. V roce 1856 připravil britský chemik Perkin oxidací anilinu první syntetické průmyslově vyráběné barvivo, mauvein, které je tak s polyanilinem historicky i strukturně spřízněno. V roce 1862 britský profesor chemie Letheby při toxikologické identifikaci anilinu provedl elektrochemickou oxidaci, která vedla k alkalizaci následně k modrému zabarvení produktu typickému pro polyanilinovou bázi. Britští chemici Green a Woodhead navrhli v roce 1910 pro oxidační produkty anilinu strukturu oktameru; polymery tehdy ještě známy nebyly. Polymerní povaha oxidačních produktů anilinu byla prokázána až o mnoho desítek let později. Syntetické postupy vedoucí k polyanilinu byly popsány v Československu Honzlem a spol. již v roce 1968. Rostoucí zájem o vodivé polymery se ale projevil až na konci sedmdesátých let dvacátého století poté, co budoucí laureáti Nobelovy ceny za chemii publikovali práce o polyacetylenu. Mezi nejčastěji studované vodivé polymery patří polyacetylen, polypyrrol a polyanilin. Jejich moderní historie začíná v roce 1977, kdy japonský vědec Hideki Shirakawa se svými studenty objevil, že halogenace transpolyacetyleny zvýšila jeho elektrickou vodivost o několik řádů. Polyacetylenové filmy vystavené účinku par jódu vedly k produktu o vodivosti $38 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. U orientovaných polymerních filmů a vláken bylo dosaženo vodivosti až $10^3 - 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. I přestože je vodivost zejména polyacetylen vysoká, jeho omezená stabilita vedla k určitému posunu pozornosti ve prospěch mnohem stabilnějších polymerů, polyanilinu a polypyrrolu. Rovněž prvotní představy o tom, že vodivé polymery by mohly zastoupit kovy, byly záhy opuštěny. Nahradily je realističtější a přitažlivější vize - více než samotná vodivost je zajímavější schopnost vodivých polymerů měnit svou vodivost v reakci na vnější prostředí. Proto se také někdy nazývají „inteligentními“ polymery. Za objev a rozvoj vodivých polymerů byla udělena americkému fyzikovi Heegerovi z Kalifornské univerzity v Santa Barbaře,

americkému chemikovi MacDiarmidovi z Pensylvánské univerzity ve Philadelphii a japonskému chemikovi Shirakawovi z univerzity v Cukubě Nobelova cena za chemii za rok 2000 [20].

2.8.1 Formy polyanilinu

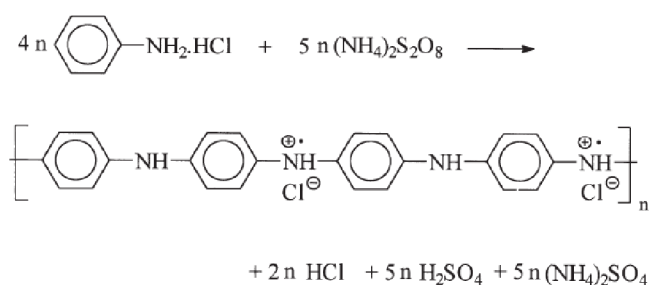
Polyanilinové řetězce se skládají z mnoha anilinových konstitučních jednotek a jde tedy o plnohodnotný polymer. Polyanilin (PANI) je možné připravit v několika formách, které se navzájem liší stupněm oxidace, což určuje jeho elektrické i optické vlastnosti – obrázek 2.9. Jedná se o pernigranilovanou bázi (PB, plně oxidovaná forma), emeraldinovou bázi (EB, semioxidovaná forma) a leukoemeraldinovou bázi (LB, plně redukováná forma). Vodivost PANI je možné vhodnými dopanty upravovat v rozsahu několika řádů (10^{-10} až 10^1 S.m⁻¹) a nastavit ji tak pro potřeby konkrétních aplikací. Z hlediska využití v elektrotechnice je nejvýznamnější formou emeraldin, který může být ve formě vodivé (protonované), označovaná jako emeraldinová sůl (PANI-ES) nebo jako neutrální molekula označovaná jako emeraldinová báze (PANI-EB) [21].



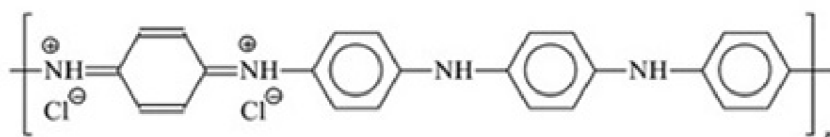
Obr. 2.9: Formy polyanilinu: polyanilin existuje v základní stabilní emeraldinové formě. Esmeraldin může být oxidován na pernigranilin nebo redukován na leukoemeraldin. U Emeraldinu a pernigranilinu existuje vždy protonová forma a odpovídající báze [20]

2.8.2 Příprava a vlastnosti vodivých polymerů

Je nutné použít monomery, které obsahují skupiny schopné oxidace či redukce za tvorby polymeru. Ve většině případů se polymer připravuje v oxidačním režimu tj. elektrochemickou anodickou oxidací, redukční katodická elektropolymerizace se používá jen výjimečně. Dále je možné provést chemickou polymerizaci za použití oxidačních činidel (peroxodisíranu či dichromanu draselného, chloridu železitého a jiných). Kvalita a morfologie polymeru závisí na zvolené metodě přípravy i na některých dalších parametrech, přesněji na použitém rozpouštědle a elektrolytu (druh a koncentrace dopantu), pH (cit.), koncentraci monomeru, jeho substituci (která ovlivňuje morfologii, vodivost i stálost výsledného polymerního filmu), zvoleném proudu nebo potenciálu, rychlosti ukládání polymeru na povrch elektrody, teplotě i na materiálu a struktuře povrchu elektrod (substrátů) [11]. PANI se připravuje oxidací anilinu peroxydvojsíranem amonným v kyselém vodném prostředí - obrázek 2.10. Typický vodivý polymer, PANI - obrázek 2.11 [20].



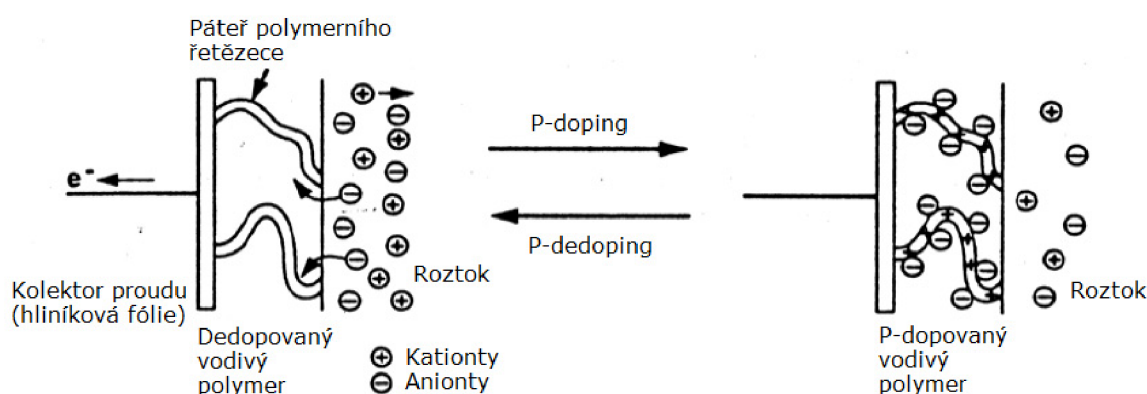
Obr. 2.10: Oxidací anilin hydrochloridu peroxydvojsíranem amonným vzniká polyanilin (emeraldin sůl) [22]



Obr. 2.11: Typický vodivý polymer, polyanilin [23]

Výhodou elektrochemické polymerizace je, že se velmi pevně nanese polymer na povrch elektrod a navíc je možné řídit rychlost a tloušťku deponovaného polymeru. Elektrochemická oxidace aromatických látek vede k tvorbě elektricky vodivých polymerů, jejichž vodivost

je způsobena přítomností dlouhých řetězců konjugovaných dvojných vazeb (střídání jednoduchých a dvojných vazeb), které umožní snadný pohyb elektronu. [11] Také je nezbytná přítomnost nosičů náboje, které zprostředkovávají přenos náboje po řetězci. Vznikají dopováním polymeru, kdy se do polymerního řetězce zabudují ionty opačného náboje (dopanty), než je kostra vodivého polymeru. Dopanty se do řetězce dostávají při přípravě polymeru z roztoku – obrázek 2.12, který obsahuje daný rozpuštěný monomer a příměs (sůl nebo kyselinu) [11].



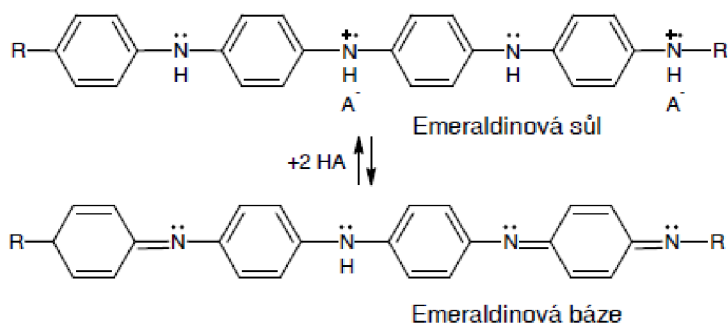
Obr. 2.12: Dopování a dedopování vodivého polymeru [11]

Polymerní filmy se dají elektrochemicky opakovaně převádět z vodivého do nevodivého stavu a naopak, mohou být v oxidované, neutrální nebo redukované formě. U PANI se jednotlivé formy (oxidační stavy) polymeru liší barvou – obrázek 2.9 [11]. Nejcharakterističtější je však přechod mezi vodivou zelenou formou (ES) a nevodivou modrou formou (EB), ke kterému dochází při pH 5 - 6. Pokud tedy PANI po přípravě vystavíme působení alkálií, změní se vodivost PANI z jednotek $S \cdot cm^{-1}$ na $\sim 10^{-9} S \cdot cm^{-1}$, tj. o devět řádů. Tento proces je vratný a bývá využíván při konstrukci aciditních senzorů [10].

2.8.3 Mechanismus elektrické vodivosti polymeru

Vodivé polymery fungují jako iontové eventuelně elektronové vodiče proto, že oxidová centra polymeru nesou kladné náboje, které se kompenzují protiionty z roztoku elektrolytu použitého při jejich přípravě. Elektrochemické i mechanické vlastnosti ovlivňuje velikost a pohyblivost dopujícího iontu [11]. Nositeli náboje mohou být ionty, elektrony nebo díry. Vodivost polymeru je způsobena přítomností dlouhých řetězců konjugovaných dvojných

vazeb (střídání jednoduchých a dvojných vazeb), které umožní snadný pohyb elektronu [11]. Také je nutná přítomnost nosičů náboje. V molekule emeraldinové soli (PANI-ES) se pravidelně střídají atomy dusíku s nábojem a bez náboje – obrázek 2.12, což umožňuje jeho transport podél řetězce. Ionty dopantů vytvářejí „polarony“ (kation radikály), které jsou zodpovědné za elektrickou vodivost PANI-ES. Polarony generují v zakázaném pásu hladiny dovolených energií, čímž umožňují snadnější přechod elektronů do vodivostního pásu [13].



Obr. 2.12: Protonovaná a neutrální forma emeraldinu (emeraldinová sůl a emeraldinová báze) [13]

Druhou formou emeraldinové soli je emeraldinová báze (PANI-EB), která oproti soli nemá na řetězci elektrický náboj – obrázek 2.12 a její vodivost je velmi nízká. Tato forma je v podstatě izolantem, nicméně to neznamená, že nedokáže elektrický náboj přenášet. Při jistých okolnostech lze i u této formy PANI vodivosti dosáhnout. Nutnou podmínkou však je vznik nosičů náboje, protože ty v EB nejsou, na rozdíl od ES, přítomny. Nosiče náboje mohou v polymeru vzniknout více mechanismy. Mohou být do materiálu injektovány z elektrod eventuálně difundovat nebo v něm mohou být po nějaký čas uzavřeny v potenciálových jámách (elektronové pasti). Transport náboje je pak zajištěn pomocí konjugovaných vazeb mezi atomy uhlíku a dusíku, které se střídají v hlavním řetězci polymeru. U konjugovaných vazeb dochází díky π -elektronům ke vzniku molekulových orbitalů, v nichž nejvyšší elektronové hustoty jsou rozloženy podél osy řetězce. Díky těmto orbitalům je pak umožněn přenos nosičů náboje v podélné ose molekuly PANI. Je popsán i způsob generování nosičů náboje právě v konjugovaných polymerech. Vznikají buď Schottkyho emisí (injekce elektronů z elektrody do polymeru) nebo Poole-Frenkelovým jevem (uvolňování elektronů z elektronových pastí). Vodivost PANI-EB díky tomuto jevu narůstá v silných elektrických polích o 3 až 4 řády [13].

2.9 Využití superkondenzátorů

V dnešní době není problém superkondenzátor koupit. Ceny klesají, počet výrobců roste, takže brzy bude superkondenzátor běžnou součástí bateriově napájených přístrojů. Baterie doplněná superkondenzátorem vydrží mnohem déle bez dobíjení, protože budou zajištěny krátkodobé špičkové odběry. Typickým příkladem je digitální fotoaparát, kde při zapnutí a některých činnostech je mnohem větší spotřeba než průměrný odběr. [9] V současné době se superkondenzátory používají u alternativních zdrojů elektrického proudu pro uložení větrné, solární a vodní energie. [8] Velmi významnou budoucnost čeká superkondenzátory v automobilovém průmyslu, kde už i automobilka BMW používá superkondenzátory ve svých vozech. Již dnes např. usnadňují startování nákladních automobilů v tvrdých sibiřských podmínkách, zkoušejí se jako rekuperační akumulátory v madridském metru a v řadě jiných aplikací. Velké kondenzátorové baterie, složené ze superkondenzátorů řazených v sérii, se často využívají jako zdroje impulsního výkonu, např. ve fyzikálním výzkumu pro lasery, urychlovače částic nebo termojadernou syntézu [25].

2.10 Fyzikální chemie a elektrochemie

2.10.1 Disperzní soustavy

Disperzní soustavy vznikají intenzivním promísením (disperzi) malých částecek látky (disperzním podílem) s prostředím, které je obklopuje (disperzním prostředím). Disperzní soustavy se dělí podle velikosti částic - tabulka 2.6, podle rozdílu ve velikosti částic disperzního podílu na monodisperzní soustavy (disperzní podíl má stejně velké částice) a polydisperzní soustavy (disperzní podíl má různě velké částice), podle počtu fází v disperzní soustavě na homogenní disperze (disperzní podíl tvoří s disperzním prostředím jedinou fázi, v molekulách disperzí jsou disperzním podílem makromolekuly koloidních rozměrů) a heterogenní disperze (disperzní podíl a disperzní prostředí tvoří dvě různé fáze, jde o disperze shluků molekul nebo iontů), podle skupenství složek disperze - tabulka 2.7 nebo podle charakteru disperzního podílu (spojitosti) na gely (spojitý disperzní podíl prostupuje disperzním prostředím) a soli (obsahují diskrétní dispergované částice) [26].

Tab. 2.6: Rozdělení podle velikosti částic [15]

Rozměr/mm	1	$10^{-1} - 10^{-4}$	$10^{-4} - 10^{-6}$	$10^{-6} - 10^{-7}$
Disperzní soustava	Souvislá látka	Hrubě disperzní	Koloidně disperzní	Analyticky disperzní

Tab. 2.7: Rozdělení podle skupenství složek disperze [26].

Disperzní podíl	Disperzní prostředí		
	Pevné	Kapalné	Plynné
Pevný	Tuhé soli	Lysoly (suspense)	Aerosoly (dýmy)
Kapalný	Kapalné disperze v prostředí tuhých látek	Emulze	Aerosoly (mlhy)
Plynný	Tuhé pěny	Pěny	-

Hrubě disperzní soustavy s kapalným disperzním prostředím a tuhou dispergovanou látkou jsou suspenze. Vznikají rozptýlením těžko rozpustných látek v kapalině. Zředěné suspenze asi do 2 % disperzního podílu se podobají solím, koncentrované asi do 10 % disperzního podílu (pasty) se podobají gelům. Charakteristickým znakem suspenze je, že dochází k samovolnému, ale pomalému oddělení složek směsi (např. sedimentací). Je důležité rozlišovat pojmy suspenze a roztok. U roztoku nikdy nedojde k oddělení jednotlivých složek, protože intermolekulární síly působící mezi jednotlivými částicemi mají podobnou velikost jako interakce mezi molekulami stejného typu. Díky entropii zůstává roztok homogenní i bez dodávání vnější energie, což u suspenze neplatí. U gelu prostupuje disperzní podíl disperzním prostředím. To znamená, že jej netvoří jednotlivé částice. Ireverzibilní gely vznikají z micel koloidů částečným narušením jejich stability. Micely se navzájem propojují styčnými body v prostoru síťovou strukturou. Tato struktura je dosti jemná. Při přílišném narušení micel může nastat jejich koagulace - vysrážení. Naopak intenzivním protřepáním gelu se vazby mezi micelami naruší, gel ztekutí a vznikne opět lysol. Necháme-li lysol v klidu, mohou se vytvořit opět vazby mezi micelami a vzniká zpět tuhý gel. Tento jev se nazývá tixotropie. Vysušením ireverzibilního gelu dostáváme vysoce porézní xerogel, který je sice schopen adsorbovat značná množství kapaliny, ale do rosolovitého stavu původního gelu se nevrátí. Reverzibilní gely mají disperzní podíl na bázi makromolekul. Příkladem takových gelů jsou kopolymery styrenu a divinylbenzenu, agarosa, polyakrylaid apod. Jejich typickou vlastností je proces bobtnání při styku s rozpouštědlem. Gel nabývá na objemu, stává se rosolovitým a získává elastické vlastnosti. Lze jej zpětně vysušit v xerogel a proces opakovat [26].

Sol-gel je koloidní suspenze, která může být přeměněna na pevnou látku (gel). Získaný porézní gel je následně chemicky vyčištěn. Žiháním gelu při vysoké teplotě získáme oxidický materiál o vysoké čistotě. Gel může být před transformací dopován různými látkami, což umožňuje připravovat materiály s velkou variabilitou vlastností. Tato metoda je často využívána při přípravě keramických materiálů nebo tenkých filmů z oxidů kovů. Tyto produkty nacházejí uplatnění v optice, elektronice, senzorech a také ve vesmírných

projektech. Sol-gel proces slouží převážně pro přípravu skel a keramických materiálů. Jde v podstatě o transformaci kapalného systému (koloidní sol) na pevnou fázi (gel). Tímto způsobem můžeme připravit materiály s velkou variabilitou vlastností: velmi jemné prášky, monolitickou keramiku a skla, keramická vlákna, anorganické membrány, tenké filmy a aerogely. Sol je tvořen pevnými částicemi s rozměry v řádu stovek nanometrů, často se jedná o kovové soli suspendované v kapalně fázi. V typickém vodném sol-procesu je precursor podroben sérii hydrolytických a polymeračních reakcí. Tímto způsobem částice kondenzují a v roztoku vznikají pevné makromolekuly. Materiály získané pomocí sol-gel metod nachází široké uplatnění v praxi. Jednou z největších oblastí jsou tenké filmy. Ty se uplatňují především v materiálech pro optiku, elektrooptické komponenty, ochranné a dekorační povlaky. Díky viskozitě připraveného solu je možné snadno připravit optická a ohnivzdorná keramická vlákna pro optické senzory a tepelnou izolaci. Velmi jemné a homogenní keramické prášky lze získat srážením. Tyto prášky složené z jedné nebo více látek lze vyrobit v rozměrech v řádu mikrometrů a menších. Pomocí sol-gel procesů lze snadno včlenit kovy nebo jejich oxidy do struktury zeolitů. Mezi další oblasti využití těchto materiálů patří keramické membrány pro mikrofiltraci, ultrafiltraci a reversní osmózu. Pokud ze získaného gelu odstraníme rozpouštědlo v superkritických podmínkách (teplota je vyšší než kritická teplota pro dané rozpouštědlo) získáme, tzv. aerogel. Tyto látky jsou velmi porézní a mají nízkou hustotu. Sušením gelů při nižší teplotě (25 - 100 °C) získáme tzv. xerogel [28].

2.10.2 Rovnováhy v roztocích elektrolytů

Objektem zájmu elektrochemie jsou roztoky elektrolytů. Elektrochemie sleduje rovnováhy a děje, kterých se účastní nabitě částice. Elektrolyt je látka, která se v roztoku rozkládá - disociuje na ionty. Přítomnost volných iontů má za následek elektrickou vodivost roztoku. Elektrochemie se rovněž zabývá heterogenními soustavami, ve kterých jsou ve styku s roztokem elektrolytu jiné fáze, například v podobě elektrod. Elektrolyty se dělí na Silné elektrolyty (obsahují pouze ionty, disociace proběhla zcela) a Slabé elektrolyty (obsahují jak ionty, tak nedisociované molekuly). Elektrolytická disociace je rozpad iontových látek na jednotlivé ionty vlivem polárního rozpouštědla. Tento děj probíhá ve dvou krocích. Zaprvé jde o rozklad krystalové mřížky (molekuly rozpouštědla vytrhávají z krystalové mřížky jednotlivé atomy) a za druhé jde o obalování (molekuly rozpouštědla solvují tj. obalí atomy látky). K přípravě elektrolytů se používají rozpouštědla. Rozpouštědlo je kapalina, která rozpustí pevnou látku. Rozpouštědla dělíme na polární a nepolární podle hodnot jejich relativní permitivity ϵ_R . Polární rozpouštědla mají velkou relativní permitivitu a patří mezi

ně např. voda, kyselina octová nebo ethanol. K nepolárním, s malou relativní permitivitou, řadíme např. benzen, petrolether, nebo ether. Ve smyslu proteolytických reakcí můžeme rozdělit rozpouštědla na dvě základní skupiny. Aprotní rozpouštědla se proteolytických reakcí neúčastní (alkany, chloroform). Protická rozpouštědla se proteolytických reakcí účastní. Tato rozpouštědla dělíme na protogenní (převládá ochota poskytovat hydrony), protofilní (převládá ochota přijímat hydrony) a na amfiprotní (chovají se jako kyseliny i jako zásady, snadno hydrony odštěpují i přijímají) [26].

V roztocích elektrolytů můžeme sledovat aktivitu iontů. Látková koncentrace c_A udává látkové množství látky A rozpuštěné v jednom litru roztoku. [15]

$$c_A = \frac{n_A}{V} \quad [mol.dm^{-3}] \quad (4)$$

Relativní látková koncentrace $[A]$ je podíl látkové koncentrace A v roztoku a jednotkové standardní koncentrace $c_S = c^0 = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$. Zapisuje se pomocí hranatých závorek, do kterých je uzavřen vzorec rozpuštěné složky. Obvykle je chápána koncentrace vyjádřená hranatou závorkou jako rovnovážná. Není-li tomu tak, je dobré použít vhodného srozumitelného indexování. Např. index $_0$ v $[LiClO_4]_0$ určuje analytickou relativní neboli celkovou relativní látkovou koncentraci chloristanu lithného, kterou bychom uváděli jako číselný údaj na nádobce s kyselinou, zatímco $[LiClO_4]$ udává rovnovážnou relativní látkovou koncentraci nedisociovaného chloristanu lithného, který je v rovnováze s disociovanou formou kyseliny [26].

$$[A] = \frac{c_A}{c^0} \quad (\text{rovnovážná}) \text{ relativní látková koncentrace} \quad (5)$$

Ionty v reálném roztoku na sebe působí a brání si v účincích, které se projevují navenek a určují vlastnosti roztoku. Proto se reálný roztok chová jako by jeho koncentrace byla nižší než ve skutečnosti je. To se projevuje tím výrazněji, čím je roztok koncentrovanější. Proto by se ve výrazech, kde se vyskytuje koncentrace, měla místo ní dosadit hodnota nižší. Relativní látkovou koncentraci korigovanou na reálné chování nazveme aktivitou a [26].

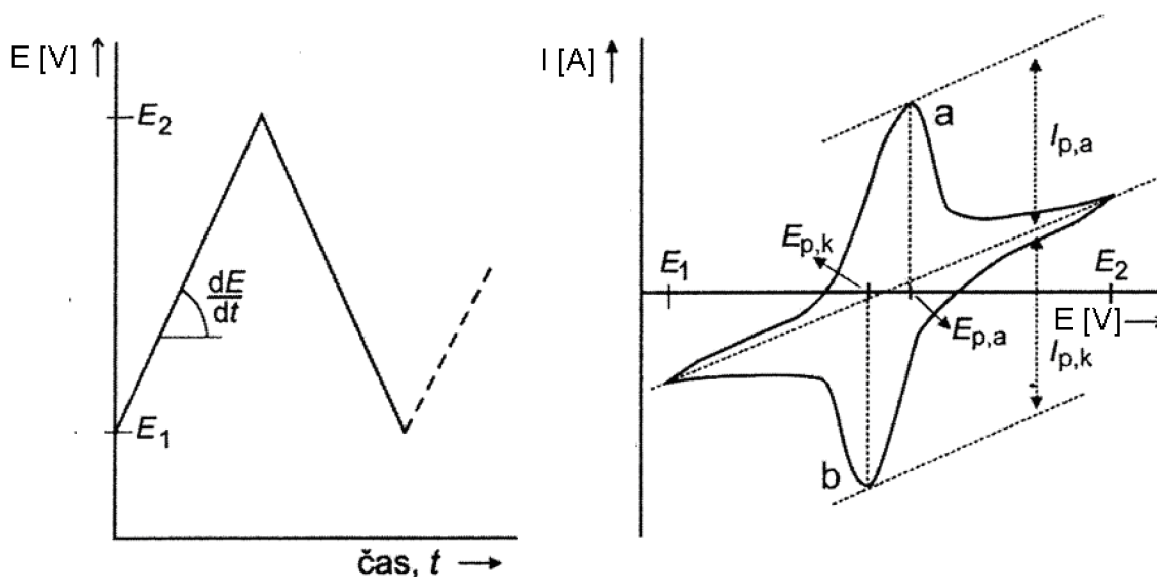
Vypočteme ji jako součin relativní látkové koncentrace a aktivního koeficientu γ , který v sobě zahrnuje uvedenou korekci [26].

$$a_A = \gamma_A \cdot [A] \quad (6)$$

Aktivní koeficient γ nabývá hodnot od 0 do 1. S klesající koncentrací elektrolytu roste, protože ionty na sebe méně působí, jsou-li navzájem více vzdáleny. V silně zředěných roztocích je aktivní koeficient jednotkový a aktivita je shodná s relativní látkovou koncentrací [26].

2.10.3 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (cyclic voltammetry) je metoda, při níž se na stacionární elektrodu v nemíchaném roztoku vkládá potenciál trojúhelníkového průběhu s rychlostí změny (rychlostí polarizace) dE/dt - obrázek 2.13.



Obr. 2.13: Potenciálový program a proudová odezva při cyklické voltametii. V uvedeném příkladě je na cyklickém voltamogramu vidět, jak jsou produkty vzniklé oxidací (pík a) při opačném směru potenciálové změny redukovány (pík b) [27]

Polarizační křivky mají tvar píku a proud píku závisí na rychlosti časové změny potenciálu. V důsledku toho, že difúze je relativně pomalý transportní proces, při dostatečně

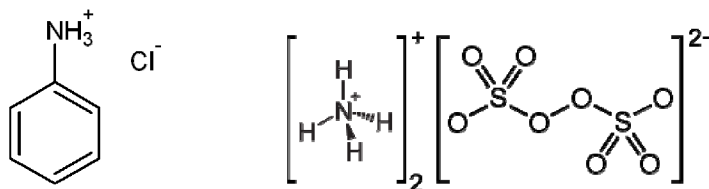
vysoké rychlosti polarizace nestačí produkty elektrodové reakce zcela oddifundovat od elektrody a za vhodných podmínek je lze při opačném směru potenciálové změny detekovat. Přímé analytické využití metody je malé, hlavní význam má při studiu elektrodových reakcí. Z průběhu katodických a anodických křivek je možno usuzovat na mechanismus elektrodové reakce, např. posuzovat její reverzibilitu. Pro reverzibilní reakci platí:

1. rozdíl potenciálů anodického a katodického píku $E_{p,a} - E_{p,k} = 0,059/n$;
2. podíl proudů anodického a katodického píku: $I_{p,a} / I_{p,k} = 1$;
3. potenciál píku je nezávislý na rychlosti změny potenciálu, dE/dt , a je o $28,5/n$ mV negativnější (u katodického) či pozitivnější (u anodického píku) než půlvlnový potenciál. Pro ireverzibilní děj závisí rozdíl potenciálů anodického a katodického píku na rychlosti polarizace, dE/dt , a hodnotách α a k^0 charakterizujících ireverzibilní děj, přičemž z této závislosti lze uvedené parametry určit. Přímá úměra mezi výškou píku a odmocninou z rychlosti polarizace, $(dE/dt)^{1/2}$, platí pouze u dějů řízených difúzí. U dějů kontrolovaných adsorpcí (při nichž je elektrochemicky přeměňována látka adsorbovaná na povrchu pracovní elektrody) je výška píku přímo úměrná rychlosti polarizace, tj. dE/dt [27].

3 Praktická část

3.1 Popis projektu

Tato diplomová práce byla inspirována značným množstvím publikací na téma „PANI a Superkondenzátory“ ve vysoce impactovaných vědeckých časopisech z oboru elektrochemie. Výzvou byla příležitost pozorovat a pokusit se popsat proces syntézy PANI z monomeru, do kterého se přidal uhlíkový materiál. PANI se syntetizovalo chemicky z monomeru anilin hydrochloridu pomocí oxidačního činidla peroxodisíranu amonného – obrázek 3.1. Jde o materiály zamýšlené k použití pro superkondenzátory, a proto se práce zaměřuje především na schopnost těchto připravených materiálů uchovávat nosiče elektrického náboje. Primárním cílem této diplomové práce bylo připravit kompozitní materiály (PANI/C) z PANI a průmyslově vyráběného uhlíku. Byl opakovaně připraven „standardní“ PANI s různými poměry uhlíku v monomeru – tabulky 3.1 – 3.3. Zkoumat elektrochemické i mechanické vlastnosti vzniklých PANI/C materiálů v souvislosti s jejich vzájemným hmotnostním poměrem. Nastudovat, pochopit a vytipovat v procesu přípravy takových materiálů možné vlivy a faktory, které mohou ovlivnit jejich finální vlastnosti, které pro superkondenzátory požadujeme. Především kapacitu v závislosti na hmotnost eventuelně objemu použitého materiálu, účinnost, rychlost procesu nabíjení/vybíjení a stabilitu po mnohačetném opakování tohoto procesu. Byly vybrány tři vytipované průmyslově vyráběné aktivní uhlíkové materiály: VULCAN XC72R, TIMREX SFG75, TYN CR 2995.



Obr. 3.1 Anilin hydrochloridu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{H}_3\text{Cl}^-$) a peroxodisíran amonný ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) vpravo [29] [30]

3.2 Proposal hmot PANI/C

Připravila se hmota „náštel“ PANI/C v poměru 3:1. Vyrobita se kladná a záporná elektroda s touto hmotou a sestavil se testovací kondenzátor k proměření. Výsledky prokázaly, že pomocí PANI je opravdu možné modifikovat strukturu i vlastnosti běžných uhlíkových materiálů. Proto bylo dohodnuto proměřit první polovinu, kde bude mít PANI

většinové zastoupení. Prakticky od 20 hm. % do 100 hm. % uhlíku, který se přidá do monomeru před syntézou PANI.

Tab. 3.1.: Vzorky připravené z materiálu VULCAN XC72R

Označení kompozitní elektrodové hmoty	Anilin hydrochlorid [g]	Cabot Vulcan GP383 [g]
VULCAN	1,295	0,000
PANI	1,295	0,000
PANI/C (20 hm. %)	1,295	0,259
PANI/C (40 hm. %)	1,295	0,518
PANI/C (60 hm. %)	1,295	0,777
PANI/C (80 hm. %)	1,295	1,036
PANI/C (100 hm. %)	1,295	1,295

Tab. 3.2.: Vzorky připravené z materiálu TIMREX SFG75

Označení kompozitní elektrodové hmoty	Anilin hydrochlorid [g]	Graphite Týn CR2995 [g]
TIMREX	1,295	0,000
PANI	1,295	0,000
PANI/C (20 hm. %)	1,295	0,259
PANI/C (40 hm. %)	1,295	0,518
PANI/C (60 hm. %)	1,295	0,777
PANI/C (80 hm. %)	1,295	1,036
PANI/C (100 hm. %)	1,295	1,295

Tab. 3.3.: Vzorky připravené z materiálu TYN CR2995

Označení kompozitní elektrodové hmoty	Anilin hydrochlorid [g]	Timcal Timrex SFG75 [g]
TYN	1,295	0,000
PANI	1,295	0,000
PANI/C (20 hm. %)	1,295	0,259
PANI/C (40 hm. %)	1,295	0,518
PANI/C (60 hm. %)	1,295	0,777
PANI/C (80 hm. %)	1,295	1,036
PANI/C (100 hm. %)	1,295	1,295

Výstupem po vysušení bude sypký relativně jemný kompozitní prášek PANI/C z drobných částecí. Bude nutné přidat nějaké pojivo, které zajistí kohezi připraveného

materiálu a adhezi k „substrátu“ kolektoru elektrického proudu. V tomto případě byla použita tenká hliníková folie.

3.3 Experimentální část

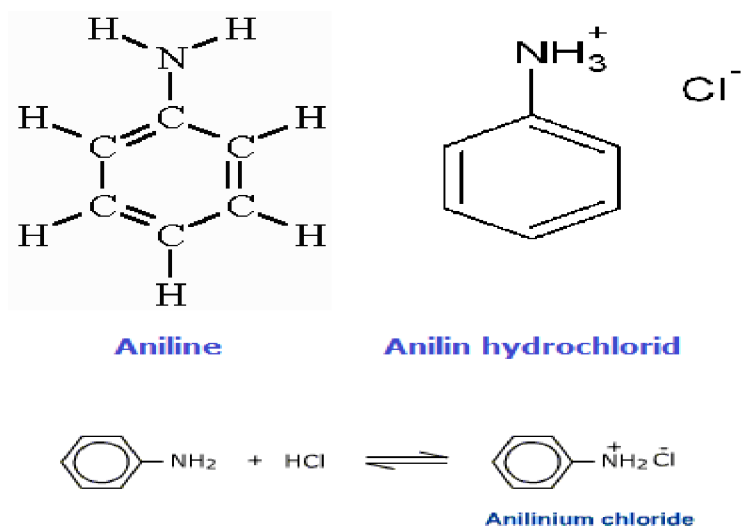
3.3.1 Čištění aktivovaného uhlíkového materiálu

Čištění aktivovaného uhlíku bylo provedeno pro všechny tři vybrané materiály. Do kádinky se vloží vybraný aktivovaný uhlíkový materiál. Uhlík vaříme ve vodném roztoku při teplotě 100°C. Prakticky se do kádinky s uhlíkem nalije 400 ml destilované vody a přidá se 60 ml etylalkoholu pro lepší smáčivost mikroporézních uhlíkových částic. Kádinka se umístí na elektromagnetickou míchačku a směs se nechá míchat po dobu 1 hodiny (od varu směsi). Následně se uhlík odfiltruje za sníženého tlaku v Büchnerově nálevce. Třikrát promyjeme 100 ml destilované vody a vzorek dosušíme do konstantní hmotnosti.

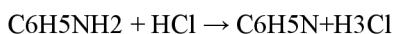
3.3.2 Příprava monomeru anilin hydrochloridu (nástřel)

V kooperaci s laboratoří organické chemie FCH VUT v Brně, pod vedením RNDr. Lukáše Richtery, PhD. byl připraven monomer anilin hydrochlorid (sůl) ze zakoupených chemikálií a to z kapalného anilinu (báze) a 35 % kyseliny chlorovodíkové (kyselina) – obrázek 3.2. Do kádinky se dělenou pipetou vloží 5 ml anilinu a přidá se 4,86 ml 35 % HCl. Následně se provedla rekrystalizace vzniklé sloučeniny. Kádinka byla umístěna na elektromagnetickou míchačku a její obsah byl za stálého míchání zahušťován do doby, než se v roztoku začaly objevovat první zárodečné krystalky. Poté byla kádinka sejmuta a vložena do mísy s ledem. Ve chvíli ochlazení a s podporou krystalizace mícháním i třením skleněnou tyčinkou o stěny kádinky došlo k úplné krystalizaci anilin hydrochloridu. Krystalický produkt se vysypal na filtrační papír a shora se rukou stlačil přes další filtrační papír (má velmi mnoho skvělých vlastností, nicméně má jednu podstatnou nectnost a to, že ochotně pouští vlákna). Filtrační papír se zbarvil do žluta a produkt naopak poměrně zbělal, což značí částečné odstranění nečistot, jež byly vneseny při syntéze anilin hydrochloridu. Produkt byl zvážen a zaznamenána hmotnost 6,5 g po prvním čištění.

Finální dočištění bylo provedeno filtrací za sníženého tlaku v Büchnerově nálevce, přičemž produkt se promýval acetone až do doby, než získal jasnou krásnou bílou barvu.



Obr. 3.2.: Aniline a příprava anilin hydrochloridu z anilinu a kyseliny chlorovodíkové



Produkt byl opět zvážen a zaznamenána hmotnost 5,43 g finálního výtěžku anilin hydrochloridu. Následně byl připraven vzorek dvou elektrod, který se proměřil v ECC. Výsledky potvrdily teoretické předpoklady principu možného fungování směsi, a proto jsme přistoupili k přípravě finálního množství anilin hydrochloridu pro naplánovaný experiment kompozitních hmot PANI/uhlík. Před zahájením syntézy, byla provedena titrace, již připraveného anilin hydrochloridu k ověření jeho čistoty pomocí titrace (Argentometrické stanovení chloridů dle Mohra: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^- + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$). Jako indikátor byl zvolen CrO_4^- přičemž přebytek Ag^+ je indikován vznikem hnědé sraženiny Ag_2CrO_4 . Nicméně titrace se projevila jako ne příliš přesná metoda ke stanovení čistoty anilin hydrochloridu. Byla provedena IR analýza vzorku. Prokázala, že při reakci anilinu s HCl malá část anilinu nezreagovala a proto bylo rozhodnuto zvýšit mírně poměr množství HCl v příští reakci.

3.3.3 Příprava monomeru anilin hydrochloridu

Na základě výše uvedených zkušeností z předchozí reakce bylo připraveno 34,85g AH (sůl) z kapalného anilinu (báze) a 35 % HCl (kyselina). Do kádinky se v odměrném válci odměří 40 ml anilinu a přidá se 38,75 ml 35 % HCl. Následně se provedla rekrystalizace vzniklé sloučeniny. Kádinka byla umístěna na elektromagnetickou míchačku a za stálého míchání zahušťována do doby, než se v roztoku začaly objevovat první zárodečné krystalky. Poté byla kádinka sejmuta a vložena do mísy s ledem. Ochlazením byla podpořena krystalizace AH. Finální produkt byl čištěn filtrací za sníženého tlaku v Büchnerově nálevce a promýván acetonem do doby než získal jasnou krásnou bílou barvu. Produkt byl dosušen do konstantní váhy, zvážen a zaznamenána hmotnost finálního výtěžku 34,85 g AH.

Výpočet potřebného množství 35 % HCl k výrobě AH ze 40 ml anilinu:

Hustota anilinu: $d = 1,022 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$

Hustota HCl: $d = 1,18 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$

Relativní molekulová hmotnost anilinu: $M_r = 93,13$

Relativní molekulová hmotnost HCL: $M_r = 36,46$

1,022 g 1 cm

x g 40 cm

$$x = 40 \cdot 1,022 = 40,88 \text{ g}$$

1 mol 93,13 g

x mol 40,88 g

$$x = 40,88 / 93,13 = 0,43896 \text{ mol}$$

1 mol 36,46 g

0,43896 mol x g

$$x = 0,4386 \cdot 36,46 = 16,00448 \text{ g}$$

16,00448 g 35 %

x g 100 %

$$x = 1600,448 / 35 = 45,73 \text{ g}$$

1,18 g 1 cm

45,73 g x cm

$$\underline{x = 45,73 / 1,18 = 38,75 \text{ cm (35 \% HCl)}}$$

Teoretický výtěžek AH:

93,13 g 1 cm

40,88 g x cm

$$\underline{x = 45,73 / 1,18 = 38,75 \text{ cm (35 \% HCl)}}$$

3.3.4 Postup přípravy kompozitních materiálů PANI/C

Bylo připraveno 19 druhů směsí se třemi uhlíkovými materiály a provedena “polymerizace anilinu přes uhlík“. Připraví se 0,2 M monomer AH a 0,25 M oxidant peroxodisýran amonný [31]. Do 50 ml kádinky se vloží 1,295 g AH a doplní se do 25 ml destilovanou vodou. Do druhé 50 ml kádinky se vloží 2,855 g oxidantu peroxodisýranu amonného a doplní do 25 ml destilovanou vodou. Obě kádinky byly umístěny na elektromagnetickou míchačku a jejich obsah se nechal 5 minut důkladně promíchat. Definované množství daného uhlíku viz tabulky 3.1 – 3.3 se vždy vloží do 250 ml kádinky a zalije se vodným roztokem připraveného monomeru 0,2 M AH v první kádince a směs se nechá 10 minut promíchat na elektromagnetické míchačce. Poté se již provede samotná polymerizace AH. Reakce probíhala při stálém míchání a laboratorní teplotě na vzduchu. Polymerizaci inicializujeme postupným přikapáváním oxidantu z druhé 50 ml kádinky s vodným roztokem 0,25 M peroxodisýranu amonného do promíchané směsi AH s aktivovaným uhlíkem. Reakce byla ukončena po 45 minutách, kdy se vypnulo míchání, kádinka byla odstavena a směs se nechala 24 hodin odstát v lednici. Poté byla pevná složka

připraveného kompozitního materiálu PANI/C oddělena filtrací za sníženého tlaku v Büchnerově nálevce. Finální produkt se 3x promyje 50 ml 0,2 M HCl (prakticky 2,65 ml 35 % HCl dolijeme do 150 ml destilovanou vodou) a poté 3x 50 ml acetonu. Promýváním vodného roztoku HCl se odstraní vedlejší produkt oxidace, a zbylý monomer a oxidant a zároveň je zajištěn prakticky homogenní protonový doping vzniklé emeraldinové soli PANI. Promýváním acetonem se odstraní oligomery anilinu a vedlejší produkty typu organických látek. Vzniklá materiálová hmota se vysype na Petriho misku a nechá se 24 hodin sušit při teplotě 50°C. Potom se směs zváží a zaznamená hmotnost výtěžku. Připravený materiál se rozmělní a homogenizuje ve třecí misce a uchová se ve skleněné vzorkovničce.

3.3.5 Postup výroby elektrod

Bylo připraveno devatenáct párů elektrod. Tři páry elektrod jen z různých vytipovaných uhlíkových materiálů bez PANI. Jeden pár elektrod pouze z PANI a patnáct párů z kompozitních materiálů o různém poměru PANI/C. Odváží se 0,27 g hmoty PANI/C a přidá se 0,03g pojiva PVdF (Polyviniliden fluorid) a vhodné množství NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon) k rozpuštění pojiva. Vznikla nevodná emulze připravená k nanesení na tenkou hliníkovou fólii. Tenká vrstva emulze byla nanesena na tenkou hladkou hliníkovou fólii kruhového rozměru o průměru 1,8 mm. Byly vždy připraveny dvě elektrody pro každou hmotu. Elektrody byly sušeny do konstantní hmotnosti při teplotě 50°C, pak byly zváženy a hmotnost zaznamenána. Odečtením hmotností páru kruhových hliníkových fólií od páru hliníkových fólií s nanesenou tenkou vrstvou kompozitní hmoty se získala hmotnost aktivní kompozitní hmoty páru elektrod.

3.4 Výsledky a pojednání

3.4.1 Příprava podmínek

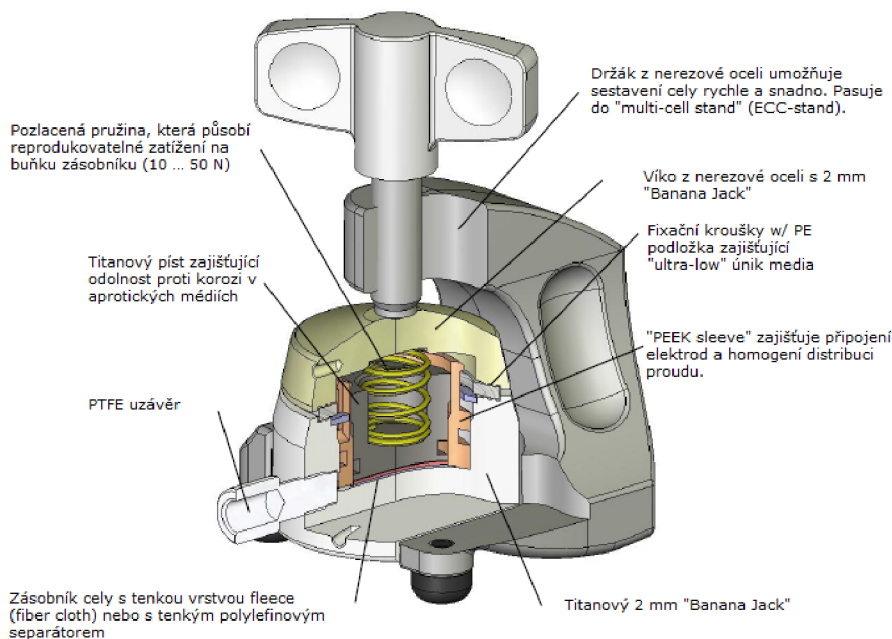
Při výrobě PANI se tato studie opírala převážně o zkušenosti publikované panem doktorem Stejskalem z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i. Zkoumali se možnosti jak pozměnit, upravit i vylepšit strukturu průmyslově vyráběných uhlíkových materiálů, pro uchování elektrického náboje, za pomoci PANI. Vodivý polymer byl připraven dle publikovaného postupu „standardní“ příprava polyanilinu [31]. Dle tohoto postupu osm jednotlivců připravilo, v laboratoři pěti různých zemí světa, PANI s vodivostí $4.4 \pm 1.7 \text{ S.cm}^{-1}$ (průměr 59 vzorků) [31]. Po syntéze PANI/C zůstávalo v produktu poměrně hodně odpadních produktů „nečistot“, nicméně převážná většina z nich, lze odstranit promýváním zředěnou kyselinou a acetonem. Po promytí roztokem HCl se produkt zabarvuje ještě výrazněji

do zelena. Roztok HCl po promytí produktu získá fialovou barvu. Po promytí produktu acetonu má aceton žlutohnědou barvu, což naznačuje odstranění zbylého nezoxidovaného monomeru. Z důvodu nedostatečného množství oxidantu eventuelně i nedostatečná doba polymerace PANI/C. Ukázalo se, že za daných podmínek a při tomto množství, je reakční doba 45 minut k úplnému proběhnutí polymerizace nedostatečná. Produkt PANI/C, jenž se filtroval po 24 hodinách od nakapání roztoku oxidantu do roztoku monomeru s uhlíkem, tento jev při promývání acetonem nevykazoval. Při promývání produktu roztokem HCl po delší době než zmíněných 24 hodin neměl roztok již tak výrazně sytou fialovou barvu. Syntéza dle „standardní“ přípravy polyanilinu nebyla ve specifických případech striktně dodržena. Vzorky připravených patnácti různých hmot PANI/C k výrobě patnácti párů elektrod pro patnáct cel testovacích superkondenzátorů nebyly sušeny ve vakuové sušičce. Ukázalo se, že to může mít velký vliv na finální vlastnosti hmoty. Zřejmě dochází k nedostatečnému odpaření všech možných nečistot z mikropórů aktivního uhlíku. Nejpravděpodobnější příčinou asi bude překrytí mikropórů na povrchu uhlíkové částice PANI filmem. Ten se vytváří velmi snadno při syntéze na všech materiálech stabilních v kyselém prostředí a je poměrně odolný proti otěru (např. ze skla pouze opakovaným stíráním ostřejším předmětem). Je důležité vědět kolika procent mikropórů, ústící na povrchu uhlíkové částice, se to týká. Tento údaj může být závislý na stavu, je-li zjišťován před nebo po vysušení materiálu v nevakuové sušárně. Odpařováním některých látek při sušení, výpary vzniklé uvnitř mikropóru, mohou narušit PANI film. Otázkou zůstává, zdali jej naruší natolik, aby do něj mohly vnikat ionty elektrolytu. Vakuum zajišťuje jakousi jistotu dobrého vysušení a zbavení nečistot i z hloubky mikropórů.

3.4.2 Cella testovacího superkondenzátoru

K proměření připravených elektrod se použila elektrochemická cela (ECC) – obrázek 3.3 a přístroj BioLogic s program EC-Lab. Pro každý kompozitní materiál, se v dry-boxu sestavil testovací superkondenzátor. Vždy byly použity dvě aktivní elektrody tak, aby strany s aktivní hmotou směřovaly k sobě. Aktivní elektrody byly odděleny papírovým separátorem. – obrázek 2.2. Injekční stříkačkou byl do cely vložen elektrolyt 1M LiClO₄. Připravená cela se vyndala ven z dry-boxu a připojila se kladná a záporná elektroda. Systém se proměřil sledem procedur: impedanční spektroskopii (PEIS1), galvanostatickou metodou (GCPL1), cyklickou voltametrií (CV1), galvanostatickou metodou (GCPL2), cyklickou voltametrií (CV2), impedanční spektroskopii (PEIS2).

První impedanční spektroskopie byla určena primárně k odhalení nežádoucímu vzájemnému dotyku elektrod v cele. Např. při porušeném separátoru.



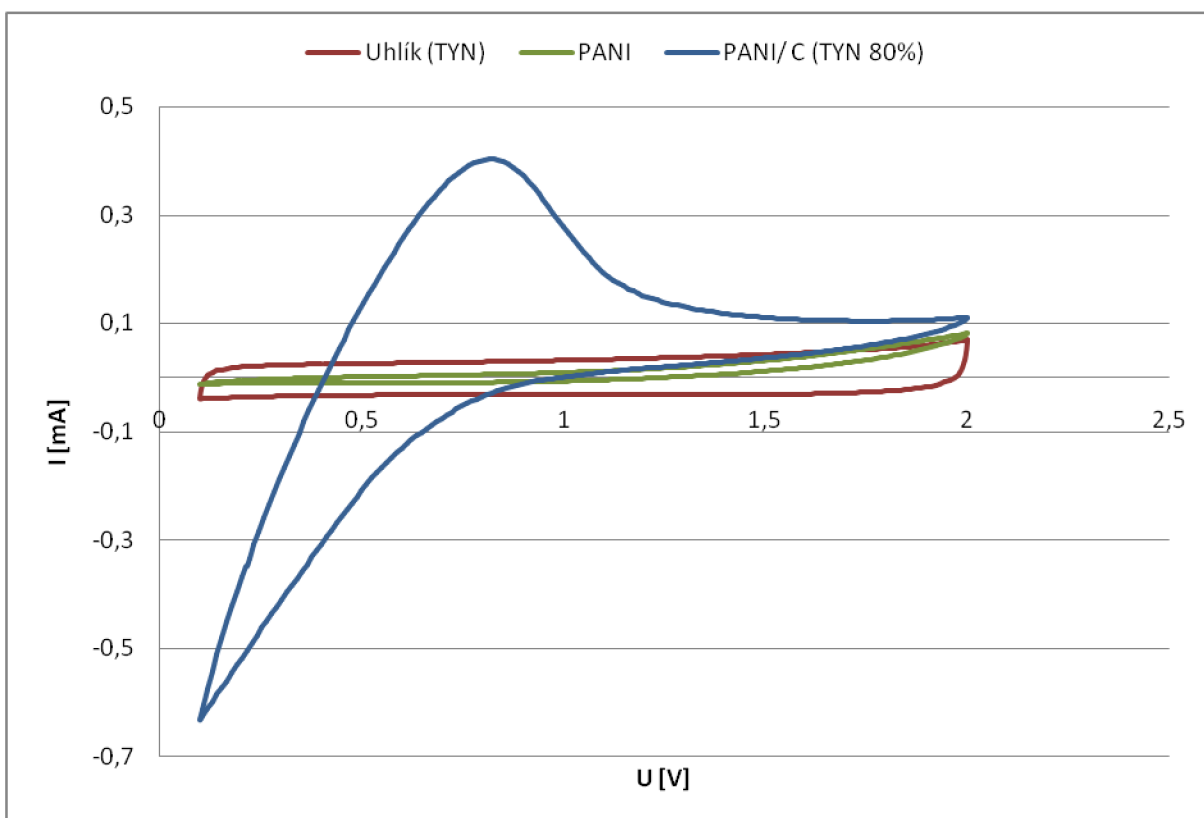
Obr. 3.3 Elektrochemická testovací cela ECC-Std

3.4.3 Cyklická voltametrie

Kapacita naměřených vzorků se zjistí pomocí metody cyklické voltametrie – obrázek 3.4. Princip této metody je takový, že na kondenzátor se přivede napětí trojúhelníkového průběhu a měří se vybíjecí a nabíjecí proud. Tyto hodnoty se zjistí z dat zaznamenávaných programem EC-Lab. Kapacita byla určována vždy z pátého scanu, u kterého byly hodnoty ustálené. Rychlost změny napětí ν [$V \cdot s^{-1}$] byla pro všechna měření $0,01 V \cdot s^{-1}$. Pomocí EC-lab se určí rozdíl nabíjecího a vybíjecího proudu ΔI a tyto hodnoty se dosadí do vzorce (7).

$$C_{celk} = \frac{1}{2} \frac{\Delta I}{\nu} [F] \quad (7)$$

kde C [F] je kapacita, ΔI [A] je rozdíl nabíjecího a vybíjecího proudu, ν [$V \cdot s^{-1}$] je scan rate. Pro možnost porovnání jednotlivých elektrod s různými hmotnostmi aktivní elektrodové hmoty, bylo nutné nejprve zvážit elektrodu, pak od ní odečíst hmotnost hliníkové folie, a tím byla získána hmotnost samotné aktivní elektrodové hmoty. Poté se pak přímou úměrností zjistí kapacita ve Faradech na gram.



Obr. 3.4: Cyklická voltametrie pro tři testovací superkondenzátory. Materiál elektrod: samotný uhlík, PANI a ompozitní materiál PANI/C s 80 hm. % uhlíku.

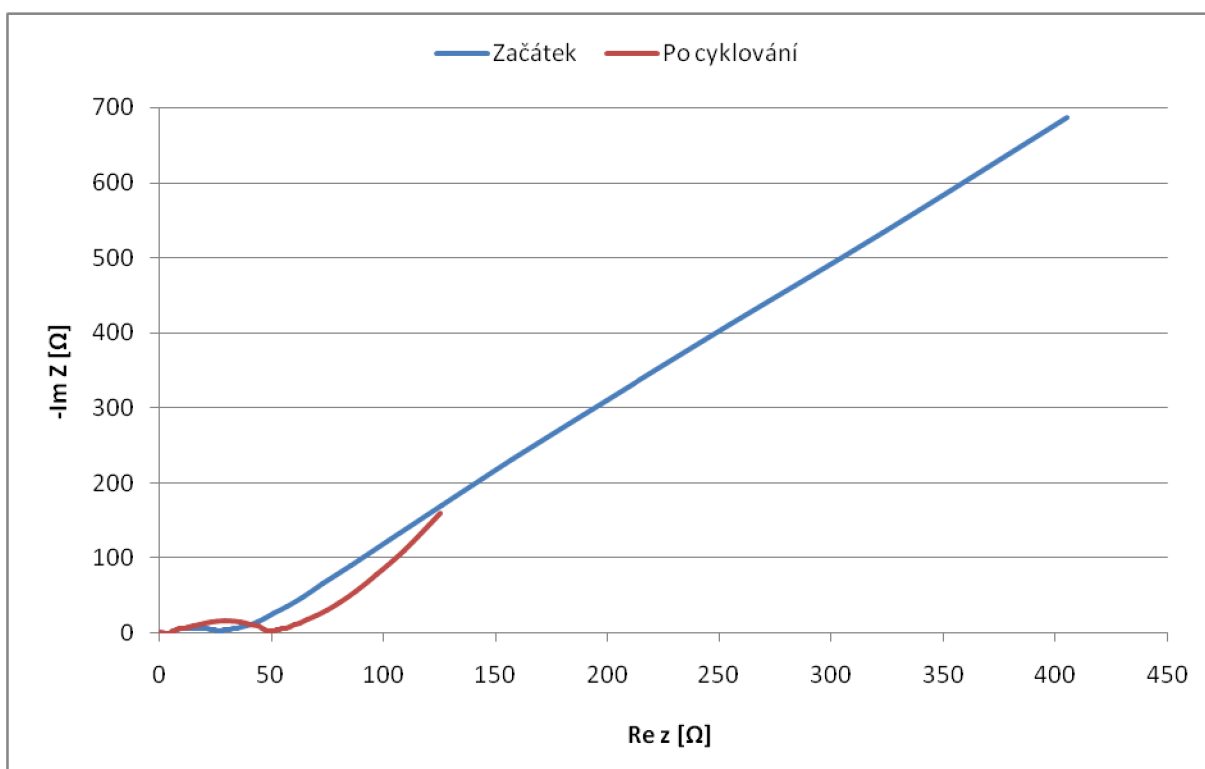
Porovnání všech tří průběhů v jednom grafu vypovídá o rozdílném mechanismu uložení elektrického náboje. Samotný uhlík má typický průběh zařízení, kde je náboj uložen mechanismem vzniku EDL. Průběh samotného PANI dokazuje, že jen velmi malý je dostupný pro interkalace do struktury PANI a zřejmě jen do omezené vzdálenosti od povrchu. Křivka kompozitu dokresluje značný nárůst kapacity při 0,7 V, kde dochází k interkalaci do objemu hmoty.

3.4.1 Impedanční spektroskopie

Odečetla se hodnota $-\text{Im } Z$ a – obrázek 3.5 a určila se kapacita. Vycházelo ze vzorce

$-Z = \frac{-1}{j\omega C}$. Odvodil se finální a spočítala se kapacita testovaného superkondenzátoru:

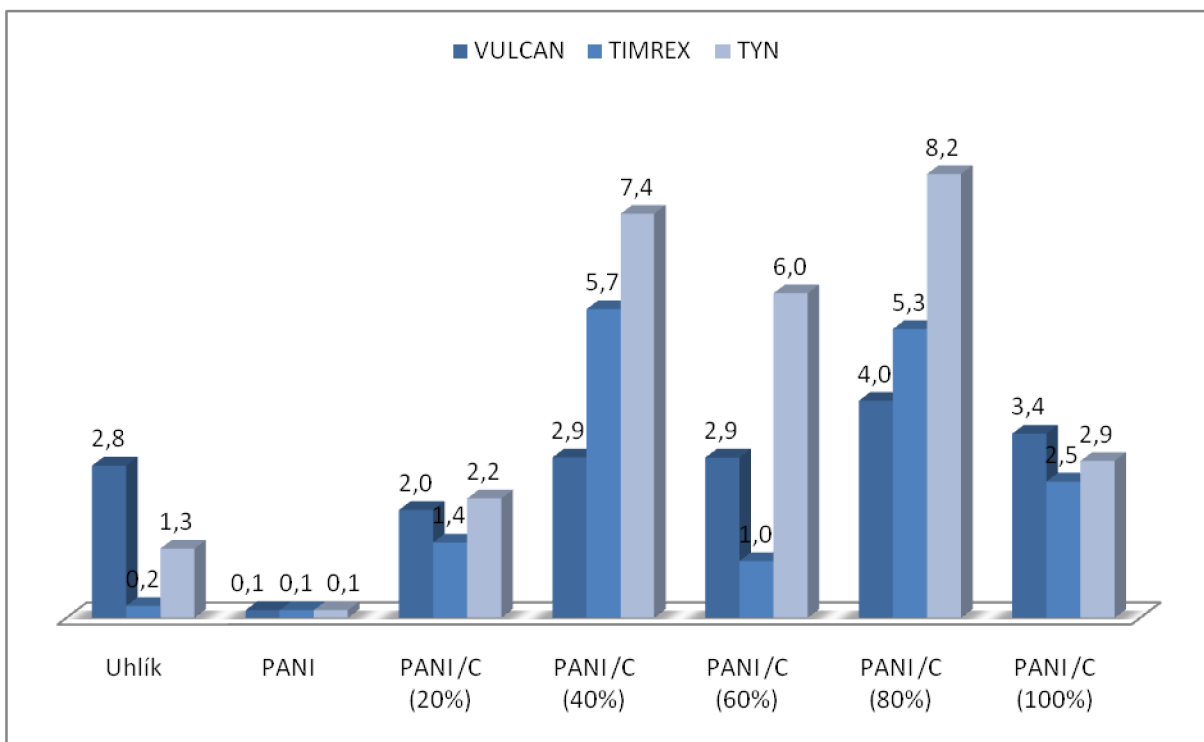
$$C_{\text{celk}} = \frac{1}{2\pi f * Z} [F] \quad (8)$$



Obr. 3.5: Impedanční spektroskopie: průběh na začátku měření a po cyklování (opakovaném vybíjení/nabíjení) vzorku PANI/C s 80 hm. % uhlíku TIMREX

Přitom některé kompozity PANI/C mají mnohem vyšší kapacitu než tento součet. K°jevu interkalace nosičů náboje z elektrolytu do objemu PANI dochází, po přiložení napětí na elektrody. S největší pravděpodobností jsou tyto nosiče schopné interkalovat jen do určité

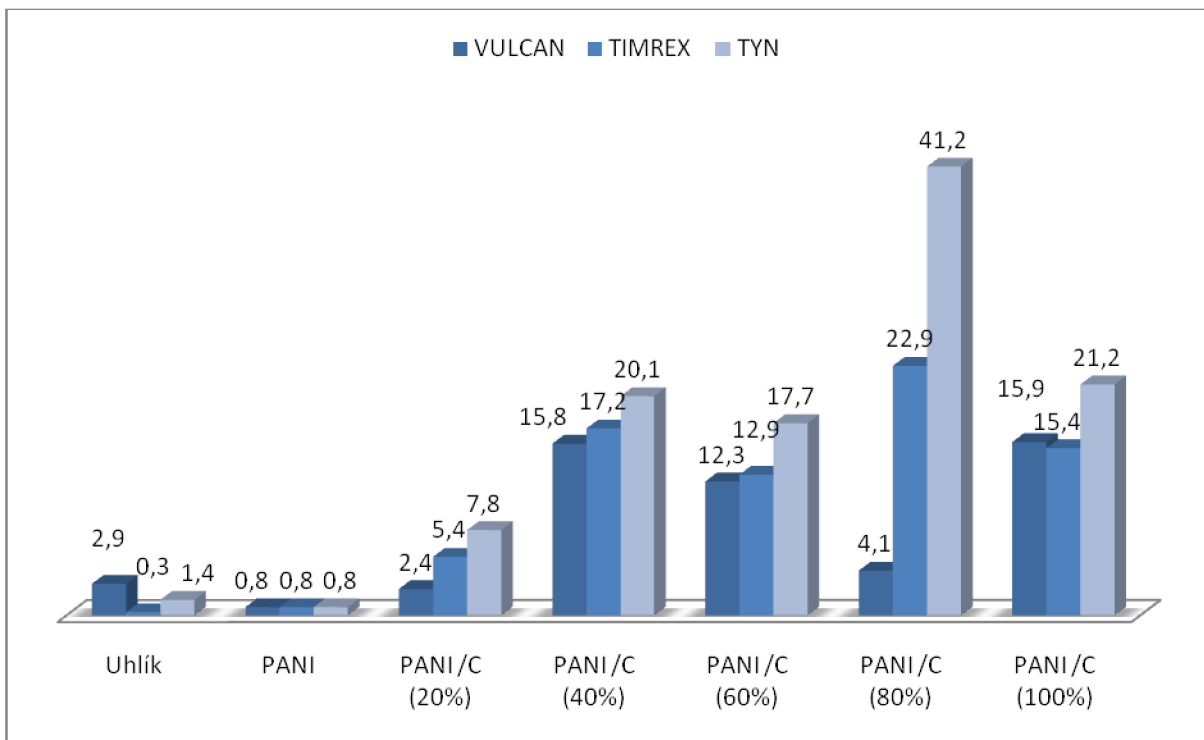
hloubky, což dokazuje obrázek 3.4, nepomůže ani zvýšení intenzity elektrického pole. Intenzita elektrického pole mezi elektrodami je limitovaná hodnotou, při níž dochází k rozkladu elektrolytu. Řešením se zdá být hledání vhodných elektrolytů, jejichž nosiče elektrického náboje budou snadno interkalovat do hloubky. Možností je prozkoumat dva odlišné PANI/C materiály.



Obr. 3.6: Kapacita určená z impedanční spektroskopie na začátku měření

Kladná elektroda se bude již při syntéze p-dopovat. Z důvodu zabudování dopantů hluboko do značného objemu PANI/C. Ideálně ionty obsaženými v elektrolytu s malou šířkou zakázaného pásu, jenž brání uvolnění p-dopantu z PANI. Záporná elektroda se bude n-dopovat. Po přiložení napětí, na takový systém, se z aktivní hmoty kladné elektrody uvolní p-dopanty a tím vytvoří nové mikropóry ochotné přijmout opačně nabitě ionty, velmi podobných vlastností a rozměrů, obsažené v elektrolytu. Důkazem je i zvýšení kapacity již cyklovaného materiálu – obrázek 3.6 a obrázek 3.7. Je zajímavé, že kompozitní materiály mají vyšší kapacitu než prostý součet kapacit jednotlivých materiálů, z nichž se skládají. Velmi pravděpodobně totiž již při syntéze dochází k pokrývání uhlíkových částic PANI filmem. Tím se zvětšuje povrch schopný účastnit se procesu interkalace. Což má samozřejmě

za následek uchování většího množství náboje v PANI/C materiálech. Otázkou zůstává, jak se tento jev projeví na uhlíkových částicích a jejich povrchu, jenž je schopný uchovávat náboj mechanismem vzniku EDL.



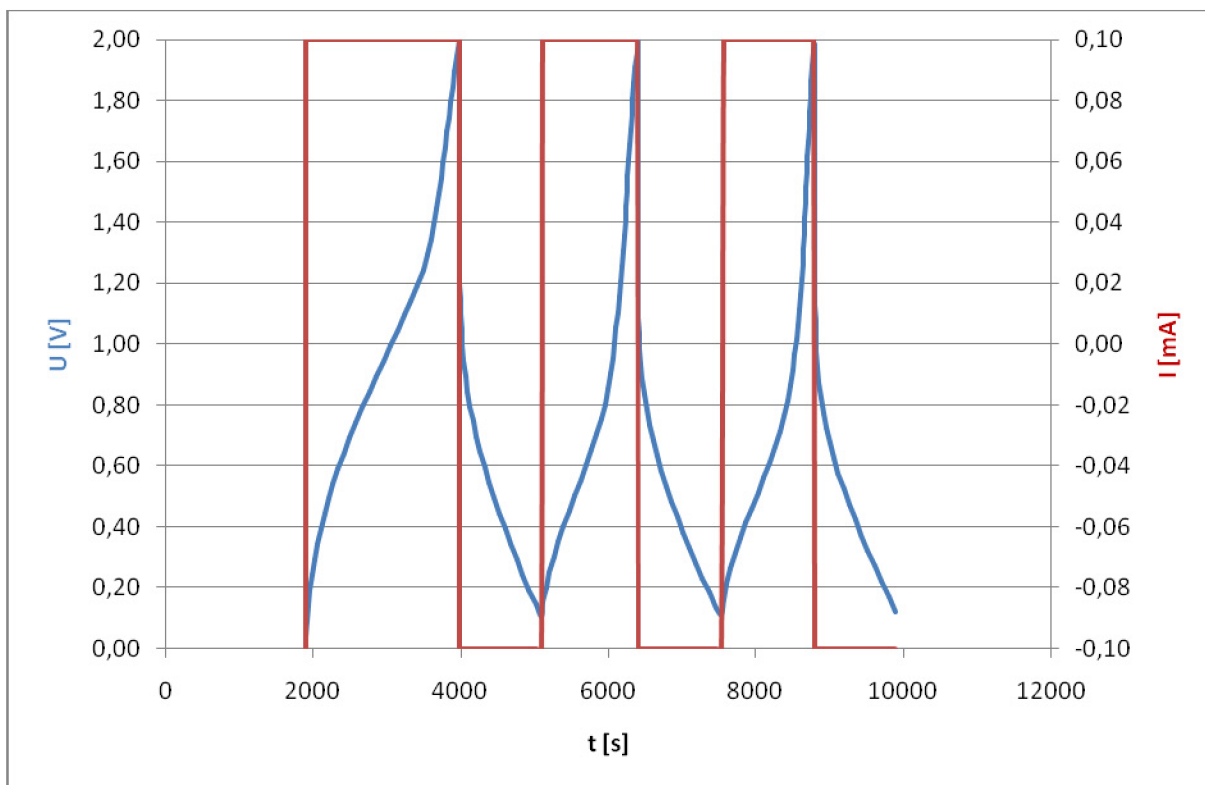
Obr. 3. 7: Kapacita určená z impedanční spektroskopie po cyklování vzorku předcházejícím měřením PEIS, GCPL1, CV1, GCPL2 a CV2.

3.4.2 Galvanostatická metoda

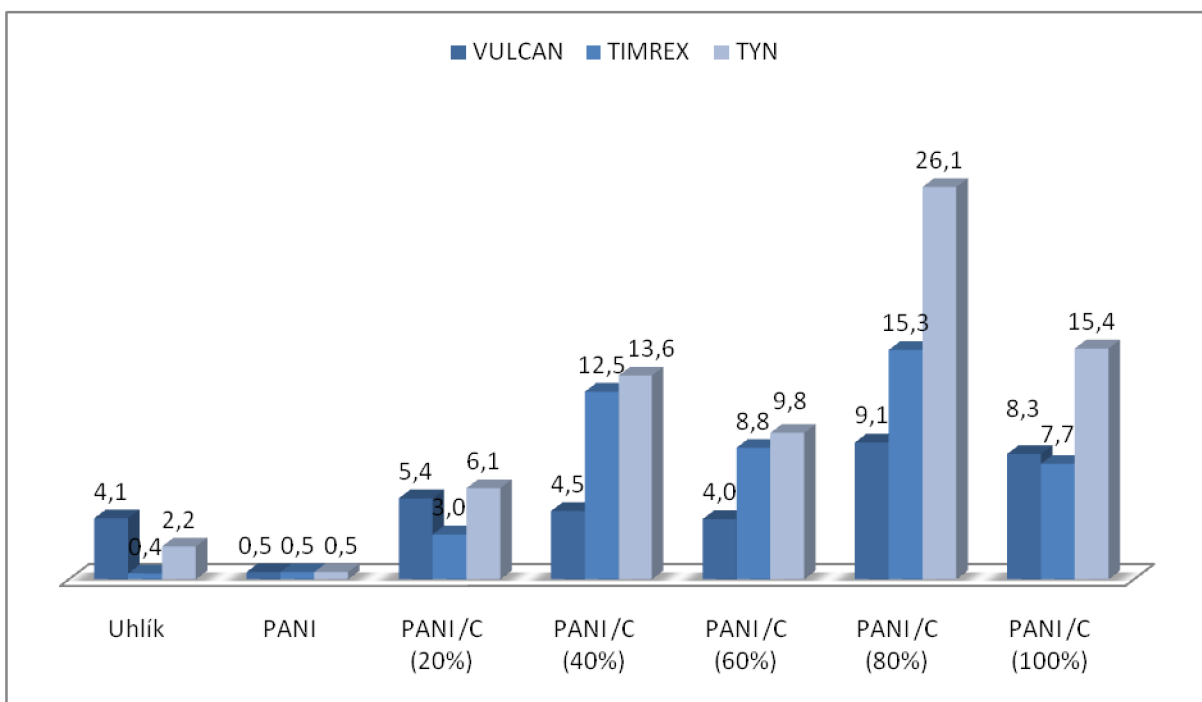
Z průběhu grafů – obrázek 3.8 se odečetl nabíjecí i vybíjecí čas testovacího superkondenzátoru, který byl nabíjen konstantním proudem 0,1 mA a vybíjen konstantním proudem -0,1 mA v potenciálovém okně 0,1 V až 2 V – obrázek 3.8. Pro druhé měření bylo zvětšeno potenciálové okno 0,1 V až 3 V a superkondenzátor se nabíjel konstantním proudem 0,25 mA a vybíjel proudem -0,25 mA. Při určení kapacity se vycházelo ze vzorce $Q = C * U$. Za náboj se dosadilo ze vzorce $Q = I * t$. Výsledný vzorec, ze kterého se spočítala kapacita testovaného superkondenzátoru je:

$$C_{celk} = \frac{I * t}{U} [F] \quad (8)$$

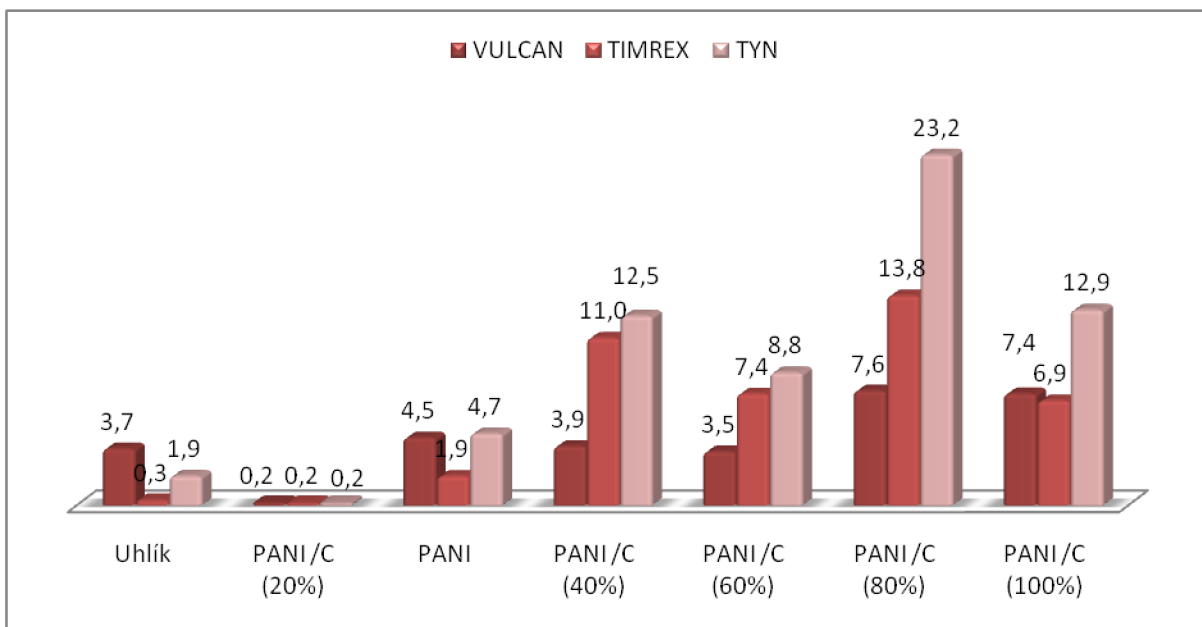
Byla spočítána kapacita při nabíjení i vybíjení pro odlišné provozní parametry – obrázek 3.9, 3.10, 3.11, 3.12. Také se určila účinnost superkondenzátoru - obrázek 3.13 z podílu množství náboje přijatého a vydaného zařazením za dobu vybíjení a nabíjení.



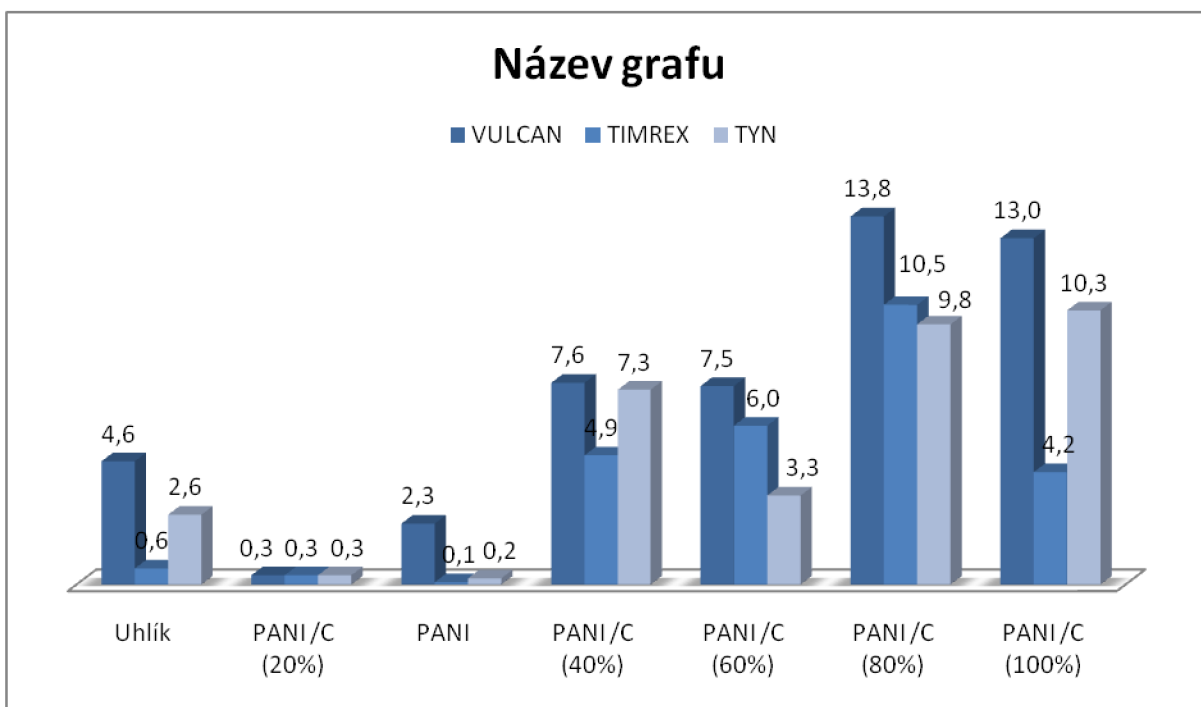
Obr. 3.8: Galvanstatická metoda: průběh nabíjení a vybíjení vzorku PANI/C s 80 hm. % uhlíku TIMREX



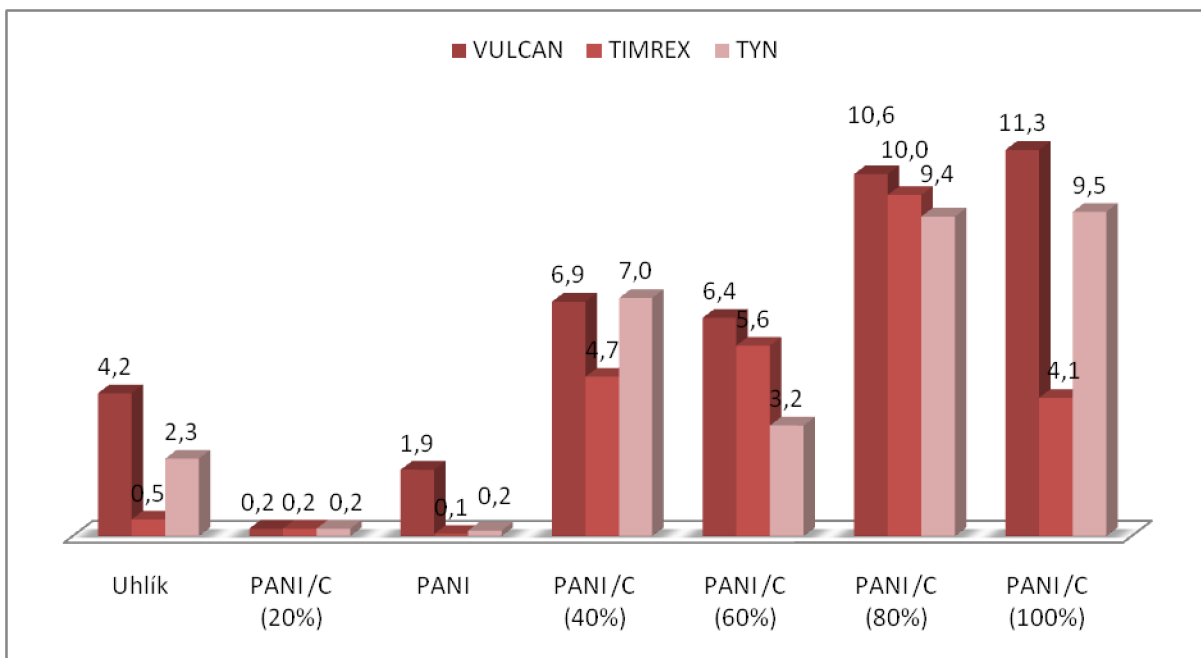
Obr. 3.9: Porovnání kapacit určených galvanostatickou metodou z průběhů nabíjení jednotlivých materiálů testovacího superkondenzátoru, který byl nabíjen konstantním proudem 0,1 mA v potenciálovém okně 0,1 V až 2 V



Obr. 3.10: Porovnání kapacit určených galvanostatickou metodou z průběhů vybíjení jednotlivých materiálů testovacího superkondenzátoru, který vybíjen konstantním proudem -0,1 mA v potenciálovém okně 0,1 V až 2 V



Obr. 3.11: Porovnání kapacit určených galvanostatickou metodou z průběhů nabíjení jednotlivých materiálů testovacího superkondenzátoru který byl nabíjen konstantním proudem 0,25 mA v potenciálovém okně 0,1 V až 2 V



Obr. 3.12: Porovnání kapacit určených galvanostatickou metodou z průběhů vybíjení jednotlivých materiálů testovacího superkondenzátoru, který vybíjen konstantním proudem -0,25 mA v potenciálovém okně 0,1 V až 2 V

3.5 Elementární výsledné kapacity

Tab. 3.2: Přehled závislosti kapacity na hmotnostním poměru PANI/C i na zvolené metodě měření (uhlík VULCAN XC72R)

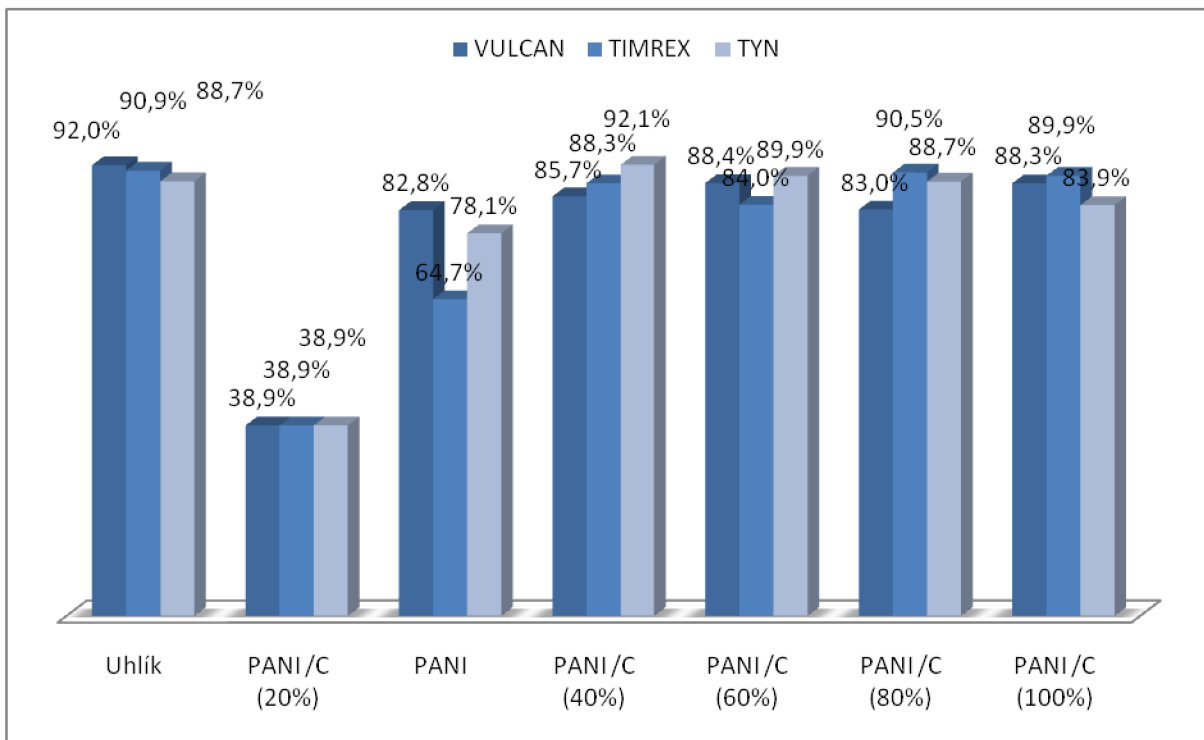
Označení elektrodové hmoty	CV	PEIS	GCPL 1 (vybití)	GCPL 2 (vybití)
Kapacita aktivních materiálů [F.g⁻¹]				
VULCAN	3,3	2,9	3,7	4,2
PANI	0,3	0,8	0,2	0,2
PANI/C (20 hm. %)	4,0	2,4	4,5	1,9
PANI/C (40 hm. %)	4,6	15,8	3,9	6,9
PANI/C (60 hm. %)	5,3	12,3	3,5	6,4
PANI/C (80 hm. %)	7,6	4,1	7,6	10,6
PANI/C (100 hm. %)	25,2	15,9	7,4	11,3

Tab. 3.2: Přehled závislosti kapacity na hmotnostním poměru PANI/C i na zvolené metodě měření (uhlík TIMREX SFG75)

Označení elektrodové hmoty	CV	PEIS	GCPL 1 (vybití)	GCPL 2 (vybití)
Kapacita aktivních materiálů [F.g⁻¹]				
TIMPEX	0,3	0,3	0,3	0,5
PANI	0,3	0,8	0,2	0,2
PANI/C (20 hm. %)	0,5	5,4	1,9	0,13
PANI/C (40 hm. %)	4,6	17,2	11,0	4,7
PANI/C (60 hm. %)	10,5	12,9	7,4	5,6
PANI/C (80 hm. %)	15,6	22,9	13,8	10,0
PANI/C (100 hm. %)	5,4	15,4	6,9	4,1

Tab. 3.3: Přehled závislosti kapacity na hmotnostním poměru PANI/C i na zvolené metodě měření (uhlík TYN CR2995)

Označení elektrodové hmoty	CV	PEIS	GCPL 1 (vybití)	GCPL 2 (vybití)
Kapacita aktivních materiálů [F.g⁻¹]				
TYN	1,8	1,4	1,9	2,3
PANI	0,3	0,8	0,2	0,2
PANI/C (20 hm. %)	0,8	7,8	4,7	0,2
PANI/C (40 hm. %)	6,3	20,1	12,5	7,0
PANI/C (60 hm. %)	4,2	17,7	8,8	3,2
PANI/C (80 hm. %)	4,3	41,2	23,2	9,4
PANI/C (100 hm. %)	14,6	21,2	12,9	9,5



Obr. 3.13: Účinnost jednotlivých cel testovacích superkondenzátorů.

4 Závěr

Byl naplněn primární cíl projektu. Podařilo se reprodukovatelně připravit „standardní“ vodivý polymer – polyanilin a pochopit základní mechanismy jeho vzniku a možnosti jeho dopování. Zkoumání přineslo ujištění, že příprava kompozitních aktivních hmot pro elektrody superkondenzátorů má značný význam. Měření potvrdilo možnost připravit konkurenceschopnou hmotu z průmyslově vyráběného uhlíku, tedy materiálu s mechanismem uložení náboje založeného na vzniku elektrické dvouvrstvy a vodivého polymeru s mechanismem uložení nosičů elektrického náboje v jeho objemu. Nicméně z tabulek 3.3 – 3.6 je patrné že bude nutné proměřit i druhou polovinu hmotnostních poměrů, kde bude mít aktivní uhlík většinové zastoupení. Účinnost takových hmot je okolo 90 %. Byly vytipovány faktory, které mohou mít vliv na výslednou kapacitu kompozitů PANI/C. Především sušení připravené hmoty ve vakuové sušičce velmi výrazně zvyšuje kapacitu. Významnou roli na vyniklou strukturu může mít i doba, po kterou se nechá uhlík nasáknout v monomoru, před zahájením polymerizace. Bude dobré se zaměřit na řadu různých modifikací formy i vlastností polyanilinu, jeho dopováním eventuelně koncentrací a složením roztoků ve kterém je polymerizován. Obrázek vnitřní struktury materiálu PANI/C z elektronového mikroskopu přinese další mnohé poznatky k dokonalému pochopení fungování superkondenzátorů.

5 Použitá literatura

- [1] STATEMASTER. *Supercapacitor*, 2010. Dostupné z WWW: <http://www.statemaster.com/encyclopedia/Supercapacitor#History>
- [2] B. E. CONWAY. *Electrical capacitors – Their Nature, Function, and Applications*. Electrochemistry encyclopedia, 2010. Dostupné z WWW: <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-c03-elchem-cap.htm>
- [3] J. R. MILLER, S.M. BUTLER. *Capacitor energy storage for stationary-power application*. Battcon International Stationary Battery conference, 2010. Dostupné z WWW: <http://www.battcon.com/PapersFinal2004/MillerPaper2004.pdf>
- [4] P. DVOŘÁK. *Superkondenzátory s nanomateriály*. Brno, 2007. 53 s. VUT v Brně. Diplomová práce.
- [5] Z. ČEŘOVSKÝ, V. PAVELKA. *Podmínky pro vybíjení superkondenzátorů použitých v hybridních elektrických vozidlech*. Fakulta elektrotechnická, ČVUT v Praze, 2010. Dostupné z WWW: http://www3.fs.cvut.cz/web/fileadmin/documents/12241-BOZEK/publikace/2003/Supcap2_PPVS.pdf
- [6] EPCOS comp.. *UltraCap technology*, 2010. Dostupné z WWW: <http://www.epcos.com/inf/20/35/ds/technology.pdf>
- [7] V. PAVELKA. *Rekupační systém se superkondenzátorem*. ČVUT v Praze, 2010. Dostupné z WWW: http://www3.fs.cvut.cz/web/fileadmin/documents/12241-BOZEK/publikace/2003/Supcap4_RSSS.pdf
- [8] A. VOJÁČEK. *Superkondenzátor*, 2010. Dostupné z WWW: <http://automatizace.hw.cz/clanek/2006122601>
- [9] J. NOVÁK. *Podarí se vyrobit baterii snů?*, 2009. Dostupné z WWW: <http://www.21stoleti.cz/view.php?cisloclanku=2006062305>
- [10] CABOT corp. *Bezpečnostní list*, 2009. Dostupné z WWW: [http://www.cabotcorp.com/cws/product.nsf/MSDSKEY/VXC72~CS~Europe/\\$FILE/VXC72-EURCS.pdf?OpenElement](http://www.cabotcorp.com/cws/product.nsf/MSDSKEY/VXC72~CS~Europe/$FILE/VXC72-EURCS.pdf?OpenElement)
- [11] J. STEJSKAL. *Optimalizace pojidel pro superkondenzátory*. Brno, 2007. 57 s. VUT v Brně. Diplomová práce.
- [12] WANG a kolektiv. *Hybrid electrochemical supercapacitors based on polyaniline activated carbon electrodes*. Acta Phys. –Chim. Sin., 2005, 21(3): s. 261 – 266.

- [13] J. A. IRVIN a kolektiv. *Advanced Power Source Reseaech at NAWCWD*. Naval Air Warfare Center Weapons Division, 2010. Dostupné z WWW: <http://www.nawcwpd.com/PowerSourcesTalk>
- [14] R.A.HUGGINS. *Advanced Batteries*. Department of Material Science and Engineering, Stanford University, Stanford, 2009. 474 s. ISBN: 978-0-387-76423-8
- [15] J.B. GOODENOUGH. *Basic Research Needs for Electrical Energy Storage*. Report of the Basic Energy Sciences Workshop for Electrical Energy Storage, Office of Basic Energy Sciences, Department of Energy, 2007. Dostupné z WWW: http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/EES_rpt.pdf
- [16] WIKIPEDIE. *Elektrická dvojrstva*, 2009. Dostupné z WWW: http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektrick%C3%A1_dvojrstva
- [17] VŠCHT. *Elektrická dvojrstva*, 2009. Dostupné z WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/elektricka_dvojrstva.html
- [18] J. BAREK, F. OPEKAR, K. ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Univerzita Karlova v Praze, 2005. 188 s. ISBN 80-246-1146-5
- [19] VŠCHT. *Modely elektrické dvovrstvy*, 2009. Dostupné z WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es001/hesla/modely_elektricke_dvovrstvy.html
- [20] J.STEJSKAL. *Polyanilin: vodivý polymer*, 2007. Dostupné z WWW: <http://www.otvorena-veda.cz/ov/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>
- [21] R. VIK. *Vliv elektrického pole na vodivost nedopovaného polyanilinu*. Fakulta elektrotechnická, ZČU v Plzni. Electroscope, číslo III, ročník 2009. Dostupné z WWW: http://147.228.94.30/index.php?option=com_content&task=view&id=208&Itemid=42
- [22] J. PROKEŠ, J. STEJSKAL, M. OMASTKOVÁ. *Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymer*. Chemické listy, 2001. Poč. 95, č.8, s. 40
- [23] J. STEJSKAL, J SAPURINA. *I. Povrchová modifikace materiálů vodivými polymery*, 2009. Dostupné z WWW: www.aipcr.cz/ppt/STEJSKAL.ppt
- [24] WIKIPEDIE. *Elektrolyt*, 2009. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektrolyt>
- [25] 3.PÓL. *Jak uložit energii*, 2009. Dostupné z WWW: <http://www.tretipol.cz/index.asp?clanek&view&470>
- [26] P. KALOUDA. *Fyzikální chemie*. Ostrava: Pavel Kalouda, 2002. 140 s. ISBN 80-86369-06-04

- [27] J. BAREK, F. OPEKAR, K. ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Univerzita Karlova v Praze, 2005. 188 s. ISBN 80-246-1146-5
- [28] WIKIPEDIE. *Sol Gel*, 2007. Dostupné z WWW: http://cs.wikipedia.org/wiki/Sol_gel
- [29] WIKIPEDIE. *Anilinium chloride*, 2010. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:AniliniumChloride.png>
- [30] WIKIPEDIE. *Ammonium persulfate*, 2010. Dostupné z WWW: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/d/df/Ammoniumpersulfate.svg/400px-Ammonium-persulfate.svg.png>
- [31] J. STEJSKAL. *Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem., Vol.74, No. 5, pp. 857-867, 2002