

**UNIVERZITA PALACKÉHO
V OLOMOUCI**

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



**Příprava porézních polymerních struktur
a jejich kompozitů s vodivým polymerem
DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Autor:	Bc. Ivan Dědek
Studijní program:	B 1407 Chemie
Studijní obor:	Materiálová Chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Ing. Vojtěch Kupka, Ph.D.
Rok:	2020

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s vyznačením všech použitých pramenů a spoluautorství. Souhlasím se zveřejněním diplomové práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, ve znění pozdějších předpisů.

V Olomouci dne

.....

Ivan Dědek

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Vojtěchovi Kupkovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a poskytnutý čas. Děkuji také Mgr. Veronice Šedajové za cenné rady a konzultace, Mgr. Janu Pauswangovi za pomoc při experimentálním měření, Mgr. Josefovi Kašlíkovi Ph.D. za měření vzorků metodou XRD a Mgr. Kláře Čépe Ph.D. za měření vzorků technikou elektronové mikroskopie. Také chci poděkovat Regionálnímu centru pokročilých technologií a materiálů a Katedře fyzikální chemie za umožnění využití laboratoří a vybavení potřebného k vykonání této práce. A v neposlední řadě bych chtěl také poděkovat paní Karle Slavičkové za ochotu a poskytnutí laboratorního vybavení.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Bc. Ivan Dědek
Název práce:	Příprava porézních polymerních struktur a jejich kompozitů s vodivým polymerem
Typ práce:	Diplomová práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Ing. Vojtěch Kupka, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2020
Abstrakt:	Tato diplomová práce se zabývá přípravou samonosných flexibilních filmů tvořených vodivým polymerem PEDOT:PSS s možným využitím jako elektrodový materiál pro superkondenzátory. V rámci práce byla optimalizována metoda pro zhotovení filmů, následně pak byly připraveny tři typy filmů, které byly elektrochemicky a strukturně charakterizovány. Pro zlepšení hodnot kapacitance byly dále syntetizovány částice RuO ₂ a MnO ₂ a ty pak byly využity pro přípravu částicových kompozitů s polymerem PEDOT:PSS. Výsledné filmy byly elektricky vodivé, flexibilní a měly výbornou cyklickou stabilitu v rámci testů nabíjení a vybíjení.
Klíčová slova:	Vodivý polymer PEDOT:PSS; porézní, flexibilní, samonosný, film; RuO ₂ ; MnO ₂ ; kompozit
Počet stran:	72
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

Bibliographical identification

Autor's first name and surname: Bc. Ivan Dědek

Title: Preparation of porous polymeric structures and their composites with conductive polymer

Type of thesis: Master's thesis

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: Ing. Vojtěch Kupka, Ph.D.

The year of presentation: 2020

Abstract: The aim of this master's thesis is a preparation of a free-standing, flexible film made of conductive polymer PEDOT:PSS with possible use as an electrode material for supercapacitors. As part of the thesis, the technique for film fabrication was optimized, then the three types of films were prepared, which were electrochemically and structurally characterized. To improve the capacitance values, the RuO₂ and MnO₂ particles were synthesized and used for the preparation of composites with polymer PEDOT:PSS. The resulting composite films were electrically conductive, flexible and had excellent cyclic stability in charging/discharging tests.

Keywords: Conductive polymer PEDOT:PSS; porous, flexible, free-standing; RuO₂; MnO₂; composite

Number of pages: 72

Number of appendices: 0

Language: Czech

Obsah

Úvod.....	
1 Teoretická část.....	1
1.1 Vodivé polymery.....	1
1.2 Princip konduktivity polymerů.....	4
1.2.1 Zakázaný pás.....	6
1.3 Kompozit PEDOT:PSS.....	8
1.3.1 Syntéza PEDOT.....	11
1.3.2 Morfologie.....	12
1.3.3 Fázová separace.....	13
1.3.4 Konduktivita PEDOT:PSS.....	13
1.3.5 Sekundární dopování.....	14
1.4 Porozita polymerů.....	16
1.4.1 Metody vytváření pórů.....	16
1.4.2 PEDOT:PSS jako porézní materiál.....	22
1.5 Aditiva pro PEDOT:PSS.....	23
1.5.1 Oxid rutheničitý RuO ₂	23
1.5.2 Oxid mangančitý MnO ₂	24
1.6 Aplikace PEDOT:PSS.....	27
1.6.1 Náhrada Indium-tin oxide (ITO).....	27
1.6.2 Organic light-emitting diode (OLED).....	27
1.6.3 Organické solární články (OSC).....	28
1.6.4 Antistatické povrchy.....	28
1.7 Superkondenzátory.....	29
1.8 Elektrolyty.....	33
1.9 Metody měření.....	34
1.9.1 4-bodová metoda.....	34
1.9.2 Galvanostatické nabíjení/vybíjení.....	35
1.9.3 Cyklická voltametrie.....	36
2 Experimentální část.....	38
2.1 Chemikálie.....	38
2.2 Vybavení.....	38
2.3 Příprava filmu PEDOT:PSS.....	38
2.4 Příprava částic oxidu rutheničitého.....	40
2.4.1 Příprava PEDOT:PSS filmu s RuO ₂	40
2.5 Příprava částic oxidu mangančitého.....	41
2.5.1 Příprava PEDOT:PSS filmu s MnO ₂	41
2.6 Charakterizace.....	42
2.6.1 4-bodová metoda.....	42

2.6.2	Galvanostatické nabíjení/vybíjení	42
2.6.3	Zátěžový test materiálu	43
2.6.4	Rentgenová prášková difrakce	43
2.6.5	Cyklická voltametrie	43
2.6.6	Zobrazovací techniky	43
2.6.7	Dynamický rozptyl světla (DLS)	44
2.6.8	Fyzisorpční analýza (BET)	44
3	Výsledky a diskuze	45
3.1	Vývoj metodiky pro přípravu samonosných porézních filmů	45
3.2	Elektrochemická charakterizace	47
3.2.1	4-bodová metoda	47
3.2.2	Galvanostatické nabíjení/vybíjení	47
3.2.3	Zátěžový test materiálu	50
3.2.4	Cyklická voltametrie	52
3.3	Morfologie a struktura	53
3.4	Charakterizace částic RuO ₂ a MnO ₂	57
3.5	Elektrochemická charakterizace kompozitu PEDOT:PSS s připravenými částicemi	61
3.6	Morfologie kompozitu PEDOT:PSS s připravenými částicemi	64
4	Závěr	66
5	Summary	67
6	Použitá literatura	68
7	Seznam použitých zkratk	72

Úvod

Světová poptávka po energii a jejím skladování roste každým dnem. Mezi technologie pro skladování energie patří například baterie, palivové články nebo (super)kondenzátory. Baterie mají vysokou energetickou hustotu a nízký výkon. U kondenzátorů je tomu naopak. Mají nízkou energetickou hustotu a vysoký výkon. Ve srovnání s bateriemi je možné je velmi rychle nabít, jsou lehčí, bezpečnější a také jsou dlouhodobě stabilní. Superkondenzátory pak představují „most“ mezi bateriemi a kondenzátory. Superkondenzátory dokáží dodat mnohonásobně větší výkon než baterie stejné velikosti. To může být využito například pro rekuperaci náboje u elektrických dopravních prostředků, kde je také možné využít kinetickou energii při zpomalování nebo zastavení vozidla. Tento koncept je již aplikován v Číně, kde jsou superkondenzátory přítomny v autobusech.¹ Při každém zastavení jsou superkondenzátory dobity a vozidlo tak může opakovaně ujet určitou vzdálenost.

Materiál elektrod je klíčový pro superkondenzátor, proto výzkum těchto materiálů hraje významnou roli. Jako elektrody superkondenzátorů se u současných komerčních produktů využívá porézní uhlík. Je také možné využít relativně novou skupinu materiálů – vodivé polymery. Vodivé polymery mají výhodu v nízké hmotnosti, snadné přípravě a flexibilitě. Právě nedostatek flexibility a velká hmotnost omezuje komerční superkondenzátory, které jsou současně k dispozici. Od objevení vodivých polymerů je tato skupina polymerů zkoumána vědeckými skupinami po celém světě a počet jejich aplikací stoupá. Vodivé polymery mají široké možnosti využití. Dají se použít pro skladování energie, nositelnou elektroniku, organické solární články nebo organické diody.

Cílem této diplomové práce byla příprava samonosných flexibilních filmů tvořených polymerním kompozitem PEDOT:PSS. Polymerní film tvořený PEDOT:PSS může být využit jako elektrodový materiál pro superkondenzátory. Rozdílným způsobem byly připraveny tři typy polymerních filmů a následně porovnány jejich elektrochemické a strukturní vlastnosti.

Dílčím cílem byla příprava oxidu rutheničitého a oxidu manganického za účelem tvorby kompozitního filmu. Připravené kompozitní filmy byly elektrochemicky a strukturně charakterizovány.

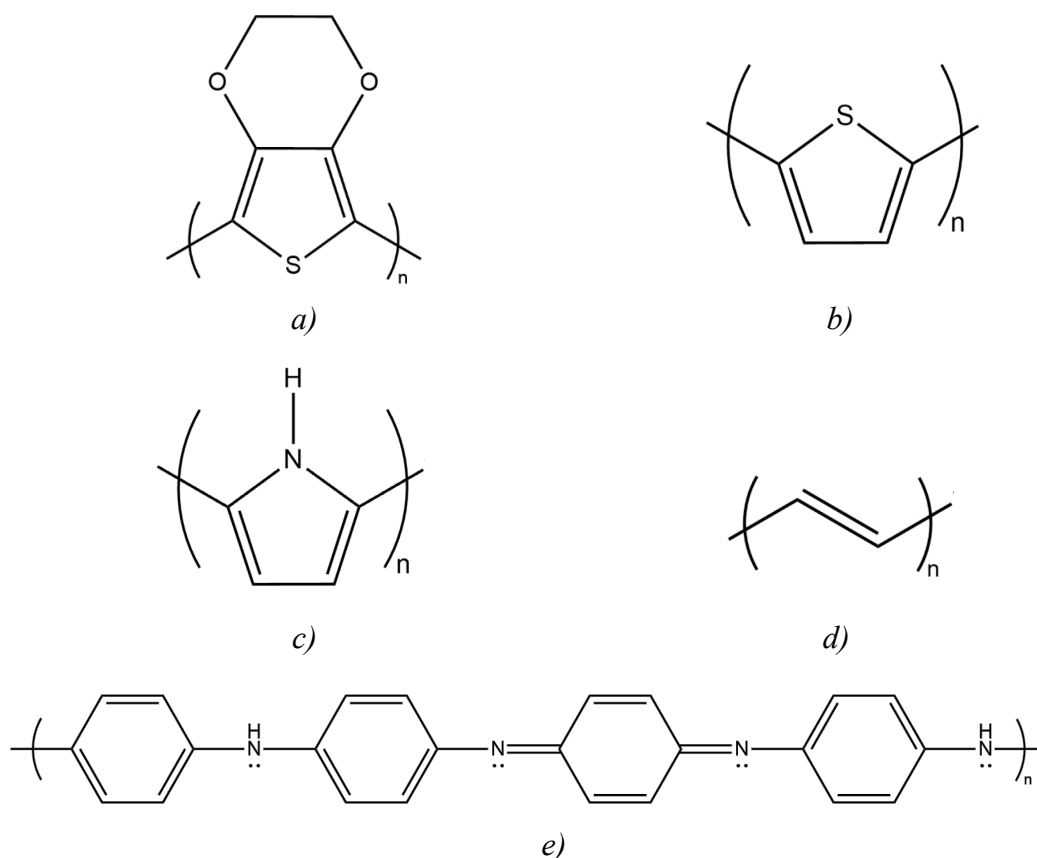
1 Teoretická část

1.1 Vodivé polymery

Výzkum vodivých polymerů (VP) začal v sedmdesátých letech dvacátého století. Byla objevena nová kategorie polymerů, které byly schopné vést elektrický proud v oxidovaném nebo redukovaném stavu. V roce 2000 byla udělena Nobelova cena Alanu J. Heegerovi, Alanu G. MacDiarmidovi a Hideki Shirakawovi za objev a vývoj vodivých polymerů.²

Vodivé polymery zastávají unikátní kombinace mechanických, elektrických, termoelektrických a optických vlastností. Jsou netoxické a jejich cena je nízká. Jeden z prvních polymerních materiálů, který byl studován, byl polyacetylen. Polyacetylen byl vystaven parám jódu, což způsobilo obrovské zvýšení konduktivity až na hodnotu $10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Bylo tak zjištěno, že halogenací lze dosáhnout zvýšení vodivosti až o pět řádů. Nicméně polyacetylen není vyhovující materiál, protože je na vzduchu nestabilní a oxiduje, na rozdíl od jiných vodivých polymerů, které jsou na vzduchu stabilní.³⁻⁵ Vodivé polymery mají vlastnosti polovodiče, avšak mechanickou stabilitu a snadnost výroby plastů. Příprava polymerních kompozitů pro polovodiče by mohla ve finále vyjít levněji než klasické polovodiče.⁶

Mezi zástupce nejčastěji studovaných vodivých polymerů patří PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (Obr. 1.a), polyanilin (Obr. 1.e), polythiofen (Obr. 1.b), polypyrrol (Obr. 1.c) a již zmiňovaný polyacetylen (Obr. 1.d). Vlastnosti těchto polymerů jsou shrnuty v Tab. 1.^{3,4}



Obrázek 1. Chemická struktura základních vodivých polymerů: (a) PEDOT; (b) polythiofen; (c) polypyrrol; (d) polyacetylen; (e) polyanilin

Vodivé polymery mají mnoho výhod. Jsou schopné iontové i elektrické vodivosti, mají velkou specifickou kapacitanci, mohou být flexibilní a stabilní na vzduchu i ve vodě. Mají vlastnost pseudokapacitance a dokáží využít téměř celý svůj objem (plochu povrchu) k akumulaci nosiče náboje. Můžeme tedy říct, že čím vyšší specifický povrch materiál má, tím větší množství náboje by měl být schopný udržet. Z toho vyplývá, že porézní systém je důležitý pro vodivé polymery určené k aplikaci akumulace náboje.^{3,4}

Vodivé polymery mají však velkou nevýhodu ve své cyklické nestabilitě. Při testování počtu nabíjecích a vybíjecích cyklů rychle klesá jejich účinnost a projeví se tak špatná mechanická stabilita. Za špatnou mechanickou stabilitou stojí efekt botnání a následného smršťování, ke kterému dochází při styku s elektrolytem. Struktura polymeru se tak deformuje a tím tak dojde k degradaci materiálu.^{3,4}

Vlastnosti polymerů mohou být vylepšeny za pomoci plniv. Plniva mohou být například porézní uhlíkové struktury, ale také různé sloučeniny kovů. Použití plniv vylepší celkovou specifickou kapacitanci daného materiálu.^{3,4}

Tabulka 1: Srovnání vlastností vodivých polymerů⁷

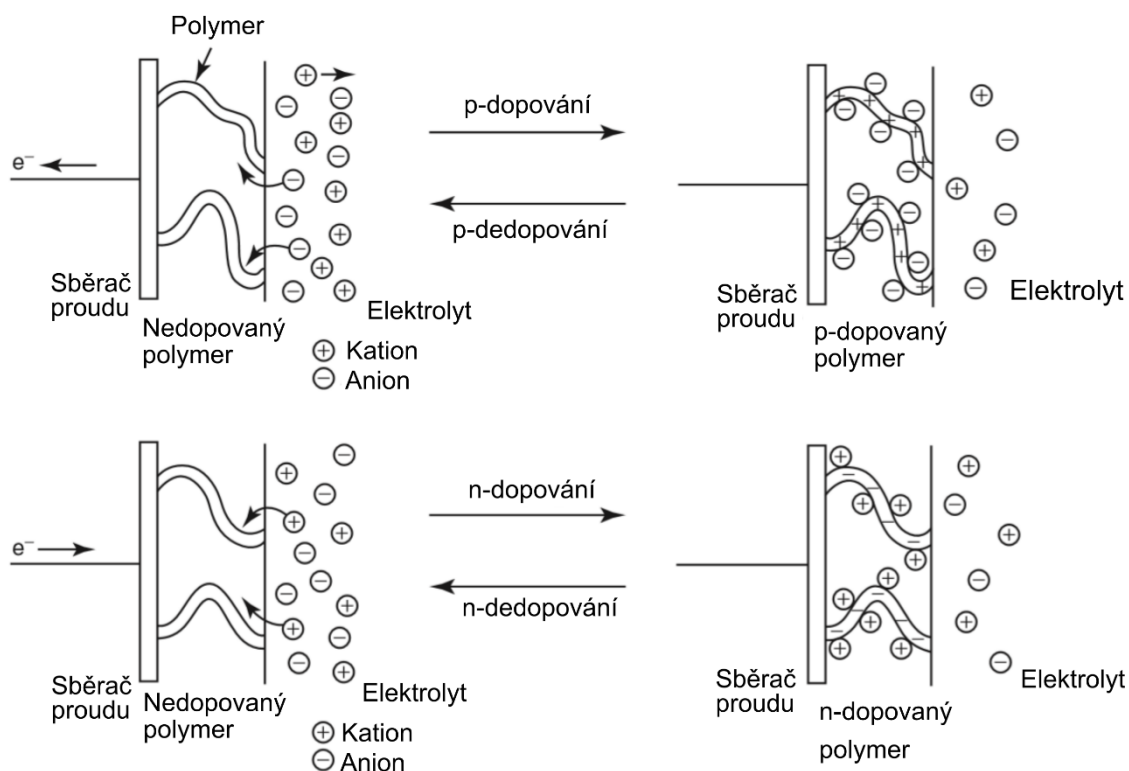
Vodivý polymer	Měrná elektrická vodivost ($S \cdot cm^{-1}$)	Specifická kapacitance $F \cdot g^{-1}$	Teplotní stabilita	Zpracovatelnost
Polyacetylen	10^5	-	nestabilní	omezená
PEDOT	500	210	stabilní	výborná
Polypyrrol	100	620	stabilní	dobrá
Polythiofen	100	480	stabilní	výborná
Polyanilin	10	750	stabilní	dobrá

1.2 Princip konduktivity polymerů

Vodivé polymery mají ve své struktuře uhlíkatý konjugovaný řetězec. Atomy uhlíku v polymerním řetězci jsou navzájem propojeny σ -vazbami a přítomnost střídajících se π -vazeb vytváří konjugovaný řetězec. Vazby σ a π se od sebe liší silou interakce a také rovinou symetrie. U σ -vazeb se p-orbitaly navzájem překrývají a díky p_z orbitalům se vytváří konjugovaný systém π -vazeb. Překryv p-orbitalů způsobuje delokalizaci elektronů, které se pak mohou volně pohybovat mezi atomy. Pohyblivost elektronů je umožněna větší vzdáleností elektronů v π -vazbě. Z tohoto důvodu je reaktivita π -vazby větší než σ -vazby.⁸

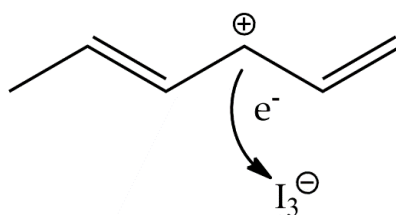
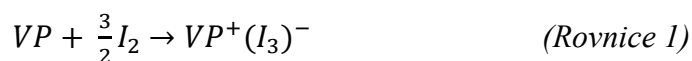
Pouhý pohyb nábojů po řetězci polymeru ještě neznamená schopnost dobré konduktivity. Je také důležité vzít v potaz schopnost náboje přeskakovat mezi řetězci polymeru. Při přeskočích náboje z jednoho polymerního řetězce na druhý je tak zapojen celý objem materiálu. Je proto výhodné, když se jednotlivé krystalické domény vodivého polymeru navzájem dotýkají.⁸

Podobně jako polovodiče, polymery v čistém stavu nejsou příliš dobrými vodiči. K vytvoření vodivého materiálu je zapotřebí dopování. Dopování u klasických polovodičů znamená vložení jiného cizího neutrální atomu do krystalové mřížky materiálu. Avšak dopování v kontextu polymerů je jiné než u klasických polovodičů. U polymerů znamená dopování částečnou oxidaci nebo redukci hlavního řetězce (Obr. 2). Díky dopování je možné z původního nevodivého konjugovaného polymeru vytvořit vodivý polymer. Oba typy dopantů, tedy n-typ (elektrony dodává) a p-typ (elektrony přijímá) dopanty se používají pro zvýšení elektrické vodivosti.⁹



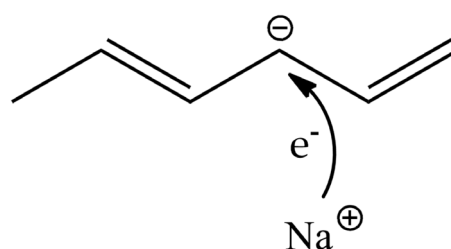
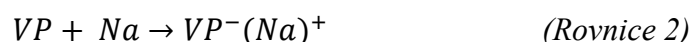
Obrázek 2: Znáornění *p*-dopování a *n*-dopování¹⁰

Vodivé polymery, které mají kladný náboj na hlavním řetězci (způsobený oxidací), jsou dopovány záporným aniontem pro udržení elektroneutrality celé molekuly. Protiion není vázán kovalentně k polymeru, ale je přitahován pouze coulombickými silami. Jsou známy jako polovodiče typu *p* (Rovnice 1). Mezi používaná oxidační činidla (akceptory) patří např. I_2 , Br_2 , AsF_5 a PTSA (kys. para-toluensulfonová). Hlavní řetězec polymeru se oxiduje, přichází o elektrony, které přejdou na akceptor a vytvoří se tak protiionty (Obr. 3).^{8,11}



Obrázek 3: Oxidace polymerního řetězce, vznik *p*-dopování

Vodivé polymery (VP) nesoucí záporný náboj na svém hlavním řetězci jsou dopovány kationty k udržení elektroneutality. Jsou známy jako polovodiče typu n (Rovnice 2). Hlavní řetězec polymeru se redukuje a přijme elektrony od redukčního činidla, které elektrony poskytuje a samo se stane kladným protiiontem (Obr. 4). Dopování opačnými ionty vede ke zvětšení objemu polymeru a změně morfologie. Na základě probíhajících redoxních reakcí jsou schopny vodivé polymery vést elektrický proud.^{8,11}



Obrázek 4: Redukce polymerního řetězce, vznik n-dopování

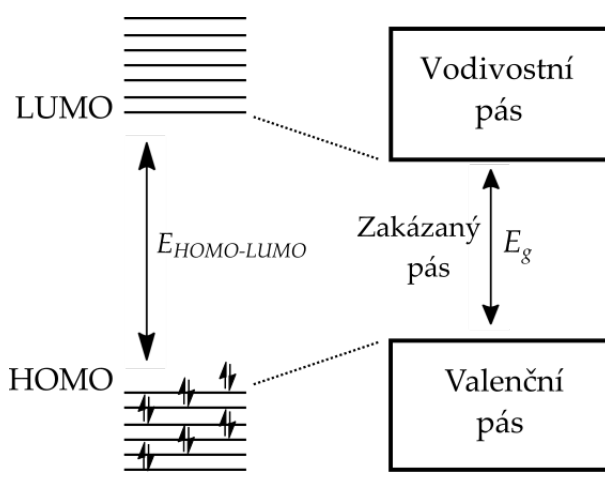
Vnesené náboje využívají defektů a jsou zabudovány ve formě polaronů, bipolaronů a solitonů. Pokud je na konjugovaný řetězec přidán nebo odebrán elektron, jedná se o polaron. Odebráním elektronu dojde k vytvoření kladné díry. Bipolarony jak už název napovídá jsou tvořeny dvojicí polaronů se stejným nábojem. Tudiž dvě kladné díry nebo dva přidané elektrony. Třetí typ jsou solitony. Solitony vznikají na pomezí cis a trans konformací. Jsou to volné radikály, které se beze změny energie mohou šířit. Nejvíce se na transportu nosiče náboje podílejí polarony a solitony.⁹

1.2.1 Zakázaný pás

Na vodivé polymery se také můžeme dívat z hlediska šířky zakázaného pásu a předpokládat tak jejich chování. Zakázaný pás (E_g) je definován jako energetický rozdíl mezi zaplněným valenčním pásem a vodivostním pásem. Odpovídá rozdílu energií mezi nejnižším neobsazeným molekulovým orbitalem (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) a nejvyšším obsazeným molekulovým orbitalem (HOMO – highest occupied molecular orbital) (Obr. 5). Běžně se vyjadřuje v jednotkách elektronvoltů. Zakázaný pás je ovlivněn zejména delokalizací π -elektronů podél uhlíkatého řetězce.¹²

Existuje několik dalších faktorů, které ovlivňují velikost E_g . Největší vliv mají délky jednoduchých a dvojných vazeb, které jsou rozdílné. Se zvětšujícím se rozdílem mezi délkami vazeb roste šířka zakázaného pásu. Konjugace závisí na velikosti překryvu orbitalů mezi sousedícími π -vazbami, který ale nezajišťuje úplnou elektronovou delokalizaci. Taktéž je negativně ovlivněna torzním napětím, rotací řetězců a skupin.¹²

Změny v rovinném uspořádání (planaritě) vedou ke zmenšení konjugace a rozšíření E_g . Výraznější afinita k elektronům vede ke snížení hodnoty E_g . V neposlední řadě přispívá také ke zvětšení zakázaného pásu aromaticita monomeru. Kombinace těchto faktorů pak ovlivní celkovou šířku zakázaného pásu.¹²



Obrázek 5: Zakázaný pás mezi vodivostním pásem (LUMO) a valenčním pásem (HOMO)¹²

Šířka zakázaného pásu rozhoduje o elektrickém chování vodivých polymerů. Pro většinu organických polovodičů je zakázaný pás o mnoho větší než 1,5 eV a proto jsou považovány za nevodiče. Vodivé polymery se zakázaným pásem nižším než 1,5 eV jsou pak považovány za polymery s nízkým zakázaným pásem. PEDOT patří k polymerům s nižším zakázaným pásem. Jeho hodnota se pohybuje v rozmezí 1,5–1,7 eV, zatímco například šířka zakázaného pásu polyanilinu je dvojnásobně větší, tedy 3,2 eV.⁶

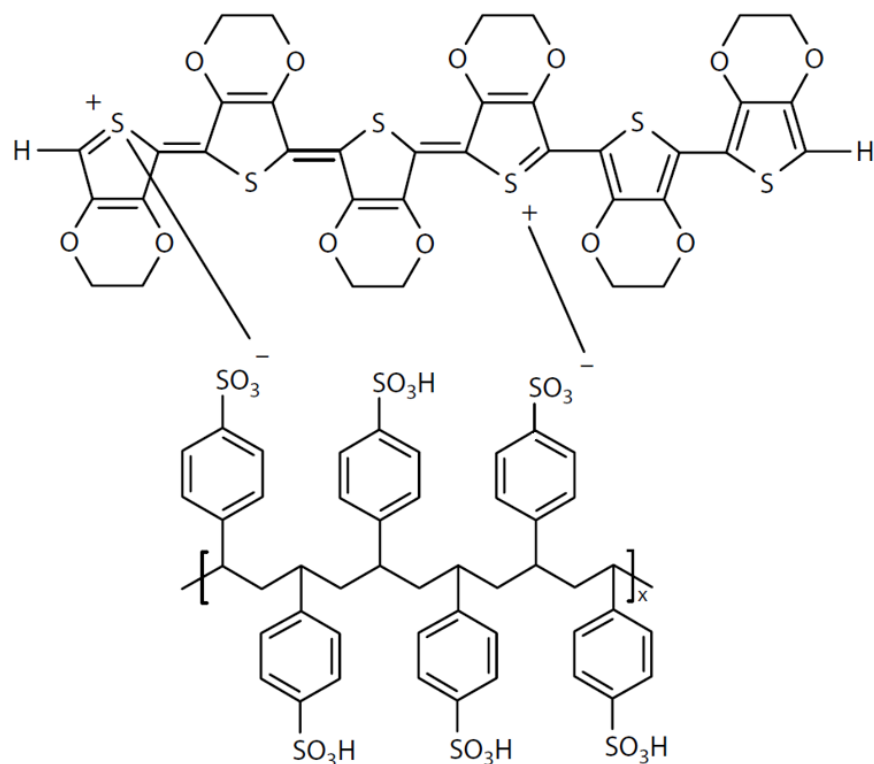
1.3 Kompozit PEDOT:PSS

V roce 1988 si vědci Jonas, Heywang a Schmidtberg patentovali syntézu nového vodivého polymeru PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiofen). PEDOT je derivát z thiofenu s velkou elektrickou vodivostí v p-dopovaném stavu. Může být p-dopován nebo taktéž n-dopován.¹³

Tento polymer byl připraven polymerací s chloridem železitým. Takto připravený PEDOT byl patentován jako nový typ vodivého polymeru, který měl velkou elektrickou vodivost a také byl dostatečně stabilní v dopovaném stavu. Tím bylo zahájeno rozsáhlé studium tohoto vodivého polymeru. V roce 1990 byl připraven první komerční roztok PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiofen)): (polystyren sulfonát) společností Bayer, která si jej patentovala. Jedno z prvních použití, bylo pro fotografické materiál jako antistatické činidlo.⁹

Od té doby se systém PEDOT:PSS těší zvýšené pozornosti, je to jeden z nejúspěšnějších vodivých polymerů. Mezi jeho výhody patří vysoká iontová i elektrická vodivost (10^{-2} až $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), nízká cena a dobrá zpracovatelnost. Velmi dobře tvoří tenké flexibilní filmy, je snadný na zpracování a také je stabilní jak na vzduchu, tak ve vodě. Ve vodě však částečně botná. Při aplikaci PEDOT:PSS jako elektrody superkondenzátoru se užívá jeho pseudokapacitních vlastností. Při kontaktu s elektrolytem však dochází k botnání. Dále pak při samotném procesu nabíjení a vybíjení dochází ke smršťování a k tvorbě prasklin v polymeru kvůli dopování a dedopování nabitými ionty. Může se projevit degradace při vyšším napětí, což vede k nižšímu pracovnímu potenciálu, proto se také cíleně vytvářejí kompozity.¹³

PEDOT:PSS se skládá z kladně nabitého PEDOT a záporně nabitého PSS (Obr. 6). PSS slouží jako stabilizátor a dopant, který pomáhá tvořit disperzi ve vodném prostředí. Role dopantu je odebrat nebo přidat elektron do polymerního řetězce. PSS se chová jako izolant, tudíž snižuje vodivost. PEDOT:PSS snadno tvoří tenké filmy na pevném i flexibilním substrátu. Má však tendenci přilnout a přilepit se k povrchu, na kterém je tvořen film. V tenké podobě (v rádech nm) může být i průhledný.¹³



Obrázek 6: Chemická struktura vodivého polymeru PEDOT:PSS

Příprava stabilního tenkého filmu je technologická výzva. Je zapotřebí zvolit vhodný substrát, ze kterého je možné sejmout polymerní film. Ze studie¹⁴ vyplývá, že kontaktní úhel (smáčivost) hraje významnou roli při volbě vhodného substrátu pro polymerní film. Ve studii byl testován substrát PET (polyethylentereftalát), kde byl zjištěn kontaktní úhel 31° a 58° a také PP (polypropylen), kde byl změřen kontaktní úhel 87°. Z toho vyplývá, že např. PP je vhodný substrát pro tvorbu filmů, jelikož vytvořená vrstva polymeru půjde snadno sejmout.^{14,15}

Dle autorů (Zhao et al.)¹⁵ nízká tloušťka přímo souvisí s elektrickou vodivostí materiálu. Tenčí filmy mají větší část vystavenou rozpouštědлу, tudíž se část PSS rozpustí a odhalí tak více PEDOT který je pak k dispozici. PSS se chová jako izolační část kompozitu, tudíž snižuje vodivost, proto byla autory (Sun et al.) zkoumána možnost odstranit část PSS například pomocí dopantů.¹³

Obecně se má za to, že trojrozměrné struktury mají větší specifickou kapacitanci oproti dvourozměrným. Větší objem struktury rozšíří možnosti, kde mohou být uloženy ionty. Je velkou výzvou vytvořit superkondenzátor s velkým měrným výkonem a velkou hustotou energie. PEDOT:PSS je dále vylepšován dodatečnými plnivy a dopanty.¹⁵

Elektrická vodivost je důležitý faktor vypovídající o vlastnostech PEDOT:PSS filmu. Nejvíce ovlivňuje vodivost tloušťka filmu a přidaná aditiva, jako jsou dopanty či plniva. Například DMSO (dimethyl sulfoxid) nebo EG (ethylenglykol) mohou zvýšit vodivost filmu až desetinásobně. Elektrickou vodivost se daří zvýšit také použitím vhodného elektrolytu, popřípadě vytvořením směsi s plnivem, jako je grafen, oxidy kovů nebo jiné alotropy uhlíku. Xia a kol.^{16,17} rozšířili možnosti, související s úpravou kompozitu PEDOT:PSS, vedoucí ke zvýšené elektrické vodivosti. Bylo zjištěno, že po aplikaci karboxylových kyselin, anorganických kyselin, diolů, některých solí a dalších sloučenin dochází k významnému navýšení elektrické vodivosti až tisícinásobně. Později se přišlo na to, že i skupina slabých organických kyselin může vylepšit vodivost až na hodnotu $3300 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.¹⁶⁻¹⁹

Ještě lepšího zvětšení elektrické vodivosti bylo dosaženo kombinací efektu kyseliny para-toluensulfonové a dimethyl sulfoxidu. Bylo dosaženo hodnot konduktivity až $3500 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.²⁰ Při použití H_2SO_4 došlo ke strukturální přeměně a byly vytvořeny nanovlákná PEDOT:PSS s elektrickou vodivostí $4380 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.²¹ Nejvyšší měrnou elektrickou vodivost se doposud podařilo docílit skupině Cho a kol. Syntetizovali krystalické PEDOT nanodrátky, a dosáhli konduktivity $8797 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.²²

Jedno z možných využití kompozitu PEDOT:PSS je i pro superkondenzátor. PEDOT:PSS má tu výhodu, že je lehce zpracovatelný do podoby tenkých filmů nebo i jiných trojrozměrných struktur. Nevýhoda PEDOT:PSS je malá cyklická stabilita, tj. životnost materiálu. Ta se dá však vylepšit využitím plniva. PEDOT:PSS se dále využívá v oblasti organických solárních článků, palivových článků, termoelektrických zařízení, a obecně při uskladňování a přeměně energie.¹³

Mechanismus dopování a dedopování popisuje Rovnice 3. M^+ reprezentuje kladně nabitý iont z elektrolytu, který je v kontaktu s polymerem a dodává do systému právě tyto kladně nabitý M^+ ionty spolu s iontovou vodivostí. Tímto nastává redukce, která se v literatuře nazývá dedopováním. Ionty dedopují polymer na povrchu i ve vnitřních vrstvách.⁹



1.3.1 Syntéza PEDOT

První PEDOT byl připraven v roce 1988 výzkumníky z německé společnosti Bayer AG. Oxidační polymerací se podařilo syntetizovat a izolovat stabilní elektricky vodivý polymer. Tento polymer byl stabilní jak na vzduchu, tak i ve vodě. Ve stejném roce byl také PEDOT připraven elektrochemickou polymerací. Avšak připravit PEDOT elektrochemickou cestou je možné pouze na vodivém substrátu. Vytvořený materiál má černou barvu a je nerozpustný. Polymerace v přítomnosti PSS umožnila vytvořit stabilní vodnou disperzi, kde PSS zastává roli protiiontu. Sulfonovaný polystyren je nejpoužívanější z polymerních protiiontů pro PEDOT. Takto vytvořená disperze PEDOT:PSS je velmi stabilní.²³

PEDOT má tři hlavní způsoby syntézy²³:

- a) Reakce dihalogenderivátů EDOT (3,4-ethylenedioxythiofen) a přechodného kovu
- b) Elektrochemická polymerace

Příprava z monomeru EDOT nebo derivátů v přítomnosti oxidačního činidla (soli) a rozpouštědla (acetonitril, voda) probíhá v tříelektrodové cele pod konstantním galvanickým proudem nebo napětím. PEDOT se tvoří na povrchu anody. Reakce je rychlá a je možné tvořit samostatný film. Produkt je tmavě modrý až průhledný (závisí na tloušťce) s vysokou elektrickou vodivostí.^{23,24}

- c) Oxidační chemická příprava

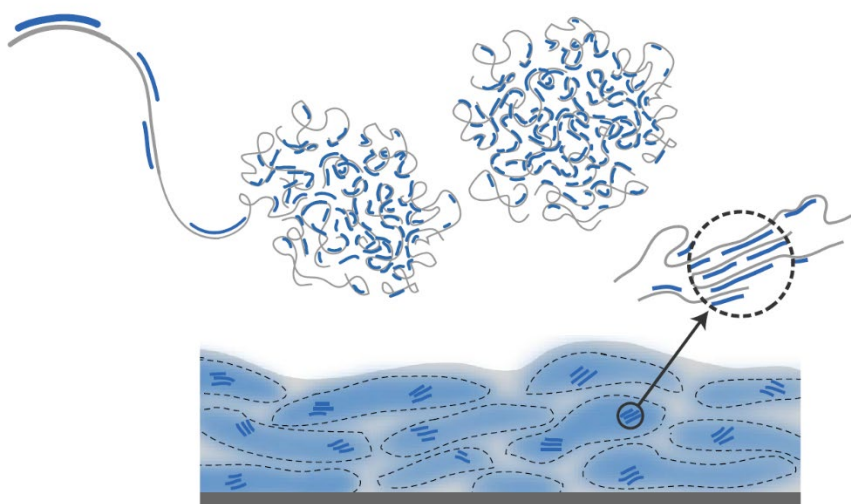
Patří mezi nejběžnější přípravy. Provádí se taktéž z monomeru EDOT. Často se využívají železité sloučeniny, jelikož jsou účinná oxidační činidla. Fe^{3+} se chová jako protiiont stabilizující výsledný produkt. Je možnost také použít jiné stabilizační ionty např. hydrofilní PSS. Mezi používané železité sloučeniny patří: FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{Tos})_3$ a $\text{Fe}(\text{methansulfonát})_3$. Nejpoužívanější oxidační činidlo je $\text{Fe}(\text{Tos})_3$.^{23,24}

Metodou, jak získat PEDOT:PSS komplex, je oxidační polymerace monomeru EDOT peroxodisíranem sodným ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ve vodném prostředí (popř. v roztoku acetonitrilu) za přítomnosti polystyrensulfonové kyseliny (PSS). Vytvoří se tmavě modrá disperze. PEDOT segmenty v komplexu jsou krátké řetězce s nízkou molekulovou hmotností. Dle analýzy MALDI-TOF se odhadovaná molekulová hmotnost pohybuje v rozmezí $1000\text{--}2500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Jako katalyzátory se používají sloučeniny halogenů BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 , nebo také protické kyseliny.^{25,26}

1.3.2 Morfologie

Aktuální model pro morfologii popisuje PEDOT:PSS systém jako protáhlou „core-shell“ strukturu, kde segmenty hydrofobního PEDOT jsou uzavřeny slupkou nevodivého hydrofilního PSS. To bylo zjištěno rentgenostrukturní analýzou a následně ověřeno a potvrzeno pomocí STM a TEM. PEDOT:PSS obsahuje vedle amorfních domén také krystalické domény až desítky nanometrů velké. Obvyklá velikost vytvořených zrn se pohybuje v rozmezí 5–50 nm. PSS tvoří slupku zhruba 5–10 nm širokou (Obr. 7, 8).^{24,27} Ostrůvkovitá struktura střídajících se domén PEDOT a PSS byla potvrzena již v několika výzkumech.^{28–31}

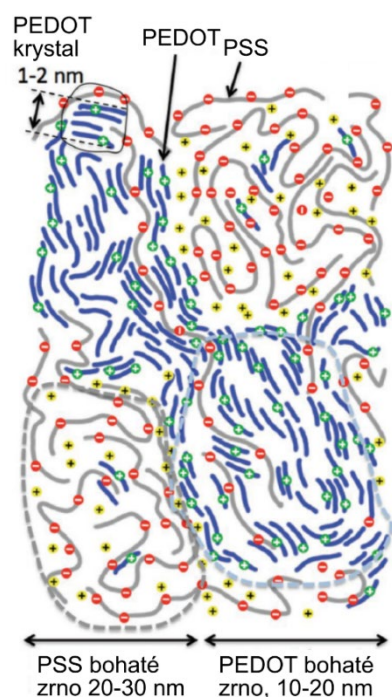
PEDOT řetězce jsou skládány s opakující se vzdáleností 6,8 Å. Mají tendenci k vytváření π -stackingu a tvorbě „palačinkovité“ struktury. Mezi řetězci jsou přítomny π - π interakce spolu s van der Waalsovými silami. Řetězce PEDOT tvoří patra a dochází k tvorbě tzv. π -stackingu (Obr. 8).²³ Dopované protiionty PSS pro stabilizaci jsou vmísены mezi tyto π patra. Vzdálenost mezi vrstvami je daná velikostí stabilizující iontu.^{25,29}



Obrázek 7: Struktura PEDOT:PSS domén. Modrá zrna reprezentují PEDOT obklopený světlým PSS.²⁹

1.3.3 Fázová separace

Je známo, že fázová separace je spojena s vyšší konduktivitou materiálu. Morfologie a uspořádání zrn PEDOT uvnitř materiálu na nano úrovni má výrazný vliv na celkovou elektrickou vodivost. PEDOT bohaté domény (zrna) jsou obklopena přebytkem PSS. Na nano úrovni je PEDOT separován od PSS. Zrna PEDOT s velikostí 5–50 nm jsou od sebe oddělena slupkou tvořící PSS. PEDOT bohaté oblasti mají o mnoho větší elektrickou vodivost než PSS. PSS je pouze slabý iontový vodič a tvoří tak překážku při přenosu náboje mezi oblastmi bohatými na PEDOT (Obr. 8).^{28,32,33}



Obrázek 8: Fázová separace PEDOT od PSS v nanoměřítku. Ve struktuře jsou přítomna střídající se zrna PEDOT a PSS³¹

1.3.4 Konduktivita PEDOT:PSS

Transport náboje je velmi rychlý podél řetězce polymeru, ale pomalý mezi rovinami domén. Při pravidelném rovnoměrném uspořádání domén (do rovin) se zvýší vodivost materiálu (viz kapitola Sekundární dopování). Obecně je známo, že stupeň uspořádanosti domén přímo souvisí s rychlostí přenosu náboje. Pro zvýšení vodivosti je tak vhodné podpořit pravidelné uspořádání.²³

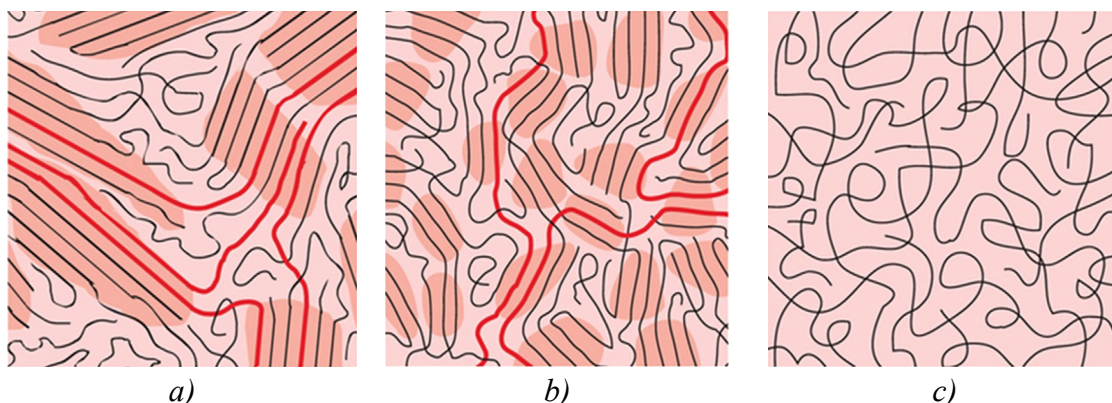
Absence krystalové symetrie vede k lokalizaci náboje, což vede k celkovému zhoršení přenosu náboje. Náboj se pak přenáší pouze z jednoho lokalizovaného do místa do jiného. Jedná se o tzv. kvantově mechanické skoky.²³

PEDOT ionty s pozitivním nábojem jsou stabilizovány PSS s negativním nábojem přes coulombické interakce. Opakující se PEDOT jednotky bývají kratší než PSS a dojde tak k zakřivení a lokalizaci náboje. Vodivá cesta tak není ideální.²³

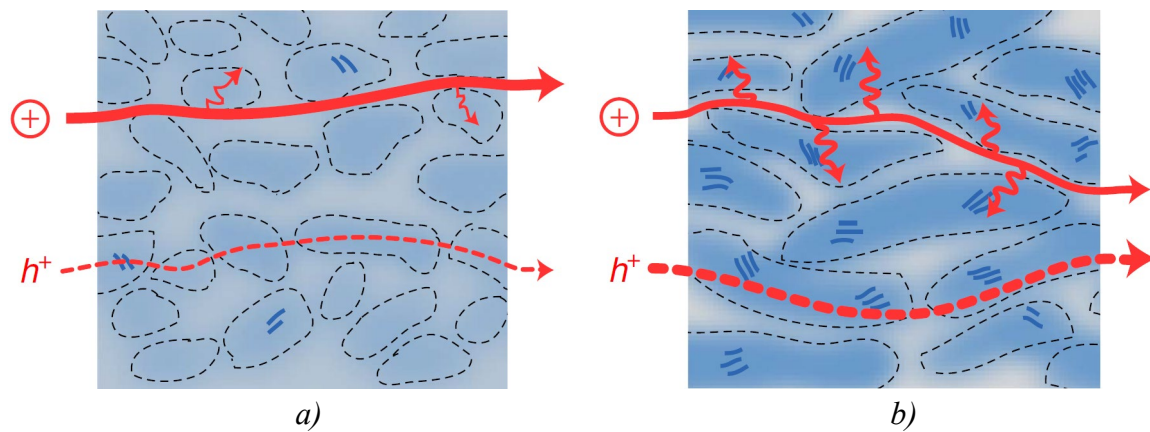
1.3.5 Sekundární dopování

Sekundární dopování by se nemělo zaměřovat s primárním dopováním, které probíhá při polymeraci EDOT. Sekundární dopování je však do jisté míry podobné s primárním. Přidáním sekundárního dopantu dochází ke snížení coulombických interakcí mezi PEDOT a PSS ionty. Dochází k částečnému odstranění PSS ze struktury a segregaci nadbytku z povrchu zrn. Vymytím PSS se také sníží tloušťka materiálu. Tím dojde k lepšímu propojení PEDOT oblastí, zvýšení krystalinity a až několikanásobnému zvýšení elektrické vodivosti (Obr. 9, 10).⁵

Sekundární dopanty se dvěma a více polárními skupinami jsou účinnější, díky interakci mezi dipóly rozpouštědla a dipóly náboje z polymeru (řetězce). Toto je původ konformačních změn ve struktuře. Zvýšení vodivosti je také možné dosáhnout žiháním, kdy dojde k agregaci PEDOT zrn. Kyselinami a organickými látkami se dá rovněž zvýšit elektrická vodivost.^{6,23}



Obrázek 9: Schématická struktura polymeru s rozdílným stupněm uspořádání. Dlouhé řetězce (červeně zvýrazněné) propojují uspořádané oblasti. (a) Velmi uspořádaná struktura; (b) neuspořádaná struktura; (c) velmi neuspořádaná struktura²³



Obrázek 10: Schématická struktura uspořádání PEDOT:PSS (a) bez sekundárního dopantu a (b) se sekundárním dopantem²⁹

1.4 Porozita polymerů

Dle IUPAC jsou porézní materiály rozděleny do tří skupin: mikroporézní, mezoporézní a makroporézní (Tab. 2). Mikroporézní materiály mají póry menší než 2 nm, mezoporézní v rozmezí 2–50 nm a makroporézní větší než 50 nm. Mezi důležité charakteristiky porézních materiálů patří velikost pórů, jejich geometrie, distribuce a dostupný povrch. Porézní struktury mají velkou výhodu právě ve svém velkém povrchu. Mohou být využity například pro skladování plynů, nebo separaci látek, také jsou vhodné jako katalyzátory.³⁴

Porézní materiály se využívají jako separační membrány pro filtrace, čištění, či osmózu. V tkáňovém inženýrství se využívají jako „scaffoldy“ – nosiče buněk. Při vytváření pórů se ve většině případů využívá vedlejší látka tzv. porogen. Porogen je látka, která po sobě zanechá póry, po odstranění ze systému.³⁴

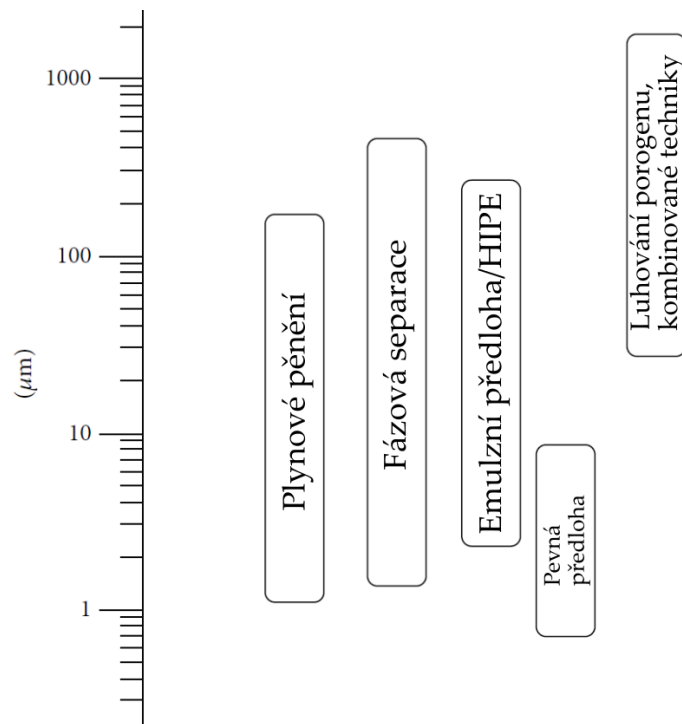
Tabulka 2: Klasifikace pórů dle velikosti podle IUPAC

Typ porézního materiálu	Velikost pórů (nm)
Mikroporézní	< 2
Mezoporézní	2–50
Makroporézní	> 50

1.4.1 Metody vytváření pórů

Porézní materiál je možné připravit několika možnými metodami. Například podle předlohy (templátu), plynovým pěněním, fázovou separací, molekulárním otiskem a mnoha dalšími metodami (Obr. 11). Srovnání metod je k nalezení v Tab. 3.

Vlastnosti polymerního porézního materiálu závisí na topologii a morfologii porézní struktury. Mezi důležité vlastnosti patří: propustnost, mechanická odolnost, průhlednost, velikost, adsorpční kapacita, propojenost pórů a v neposlední řadě specifický povrch. Rozdělení dle velikosti je důležité pro reálné aplikace. Pro každou aplikaci je možné vytvořit specificky velké póry.³⁵



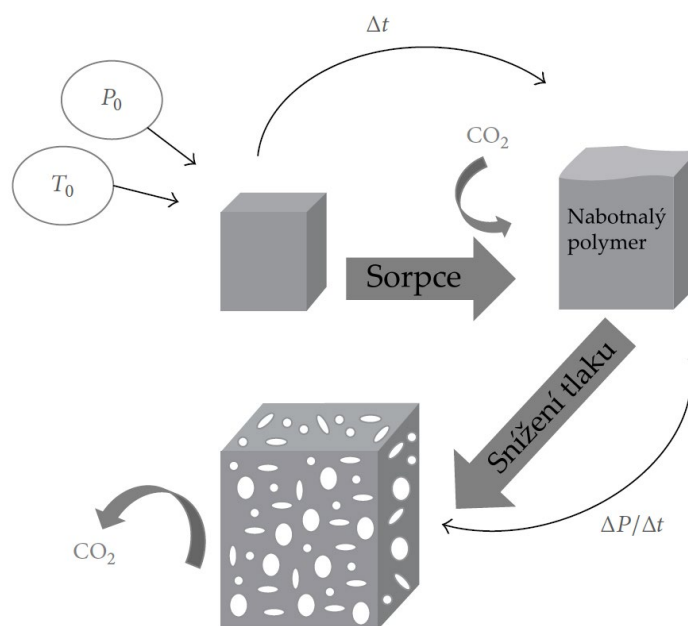
Obrázek 11: Rozdělení metod pro tvorbu porézní struktury dle výsledné velikosti pórů³⁶

Tabulka 3: Srovnání metod příprav porézních struktur³⁴

Metoda přípravy	Porogen	Velikost pórů	Výhody	Nevýhody
Plynové pění	Plyn	1 μm–500 μm	Žádná organická rozpouštědla, kontrola nad velikostí pórů	Mechanické vlastnosti, nepropojené póry, póry se nevyskytují na povrchu
Fázová separace	Rozpouštědla	1 μm–1 mm	Netřeba vysoké teploty, snadné odstranění porogenu	Vliv na morfologii, velikost pórů, časově náročné
Měkká předloha, tvorba emulze	Rozpouštědla	10 μm–100 μm	Termodynamicky stabilní	Makroskopická fázová separace
Pevná předloha	Krystaly, molekuly, micely	1 nm–100 μm	Kontrola na porozitou a geometrii	Nepropojenost a velikost pórů, mechanické vlastnosti, zbytky rozpouštědla a porogenu

1.4.1.1 Plynové pění

Plynové pění vychází z polymerní pěny, kde je polymer naplněn plynem. Pěníci techniky využívají plyn jako porogen. Polymer je nasycen superkritickým tekutým CO₂ za konstantní teploty a tlaku. Dojde k sorpci CO₂ na polymer, následkem toho dojde ke zvětšení objemu celého polymeru. Polymer bobtná a mění své fyzikální vlastnosti. Poté se změní tlak z původního vysokého na nízký a dojde k odpaření plynu. Je také možné zvýšit teplotu a plyn nechat odpařit. CO₂ bublinky nukleují a při odpaření vytvoří pórovitou strukturu (Obr. 12). Tekutý CO₂ poté plně přejde na plynnou formu. Je možné vytvořit póry s velikostí 100–500 μm. Pórovitá struktura však bývá nepropojená a póry se nevyskytují na povrchu. Výhoda této metody je, že nevyužívá žádné organická rozpouštědla. Objem pórů je možné řídit rozdílným tlakem a množstvím použitého plynu. Tato metoda je vhodná pro výrobu akustické nebo tepelné izolace nebo také pro substráty určené pro katalýzu.³⁶



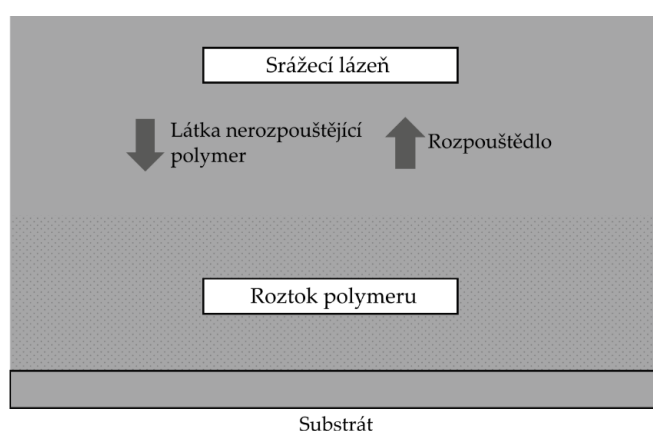
Obrázek 12: Schéma průběhu metody plynového pění³⁶

1.4.1.2 Fázová separace

Využívá se systému dvou fází – polymeru a rozpouštědla (zde rozpouštědlo zastává porogen). Nejprve se vytvoří tuhá směs, struktura se zafixuje a poté při odstranění porogenu se tvoří póry. Fázová separace může být indukována například tepelně.

1.4.1.3 Precipitace rozpouštědel

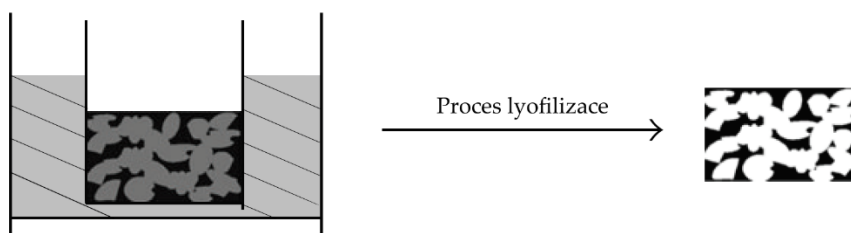
Tato metoda je často využívána k přípravě porézních membrán. Směs polymeru s rozpouštědlem je ponořena do lázně s roztokem, ve kterém není rozpustný polymer, nýbrž reaguje s rozpouštědlem. Dojde ke srážecí reakci dvou rozpouštědel. Je nutné, aby byl polymer rozpustný pouze v jednom rozpouštědle, a ne v obou. Zároveň obě rozpouštědla by měla být vzájemně mísitelná. Směs se separuje do dvou fází. Fáze bohaté na polymer a fáze bohaté na rozpouštědlo (Obr. 13). Probíhá difúze rozpouštědla z polymeru. Odstranění rozpouštědla z polymeru vede k tvorbě pórů.^{35,36}



Obrázek 13: Schéma metody precipitace rozpouštědel³⁶

1.4.1.4 Tepelně indukovaná fázová separace

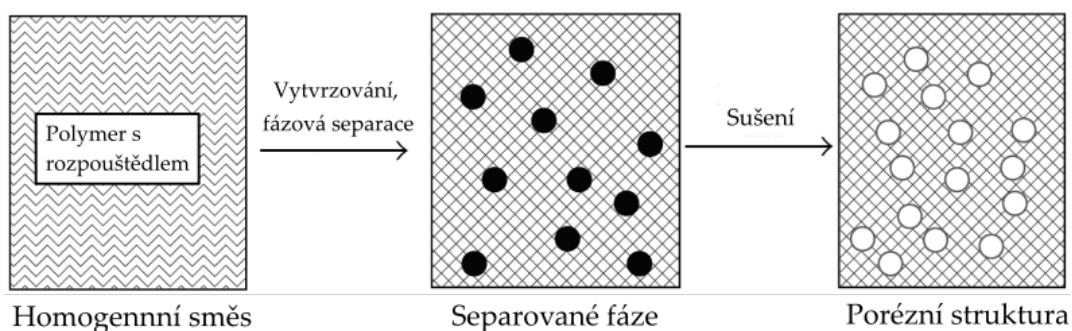
V připravené polymerní směsi s rozpouštědlem dojde k vytvoření dvou fází polymer a rozpouštědlo. Dále se postupuje snížením teploty – mražením. Tato technika se nazývá lyofilizace (Obr. 14). Tekutá směs je zamrazena na nízkou teplotu a poté je rozpouštědlo odstraněno pomocí vakua sublimací. Rozpouštědlo zde zastává funkci porogenu. Po sublimaci rozpouštědla zůstanou v polymerní struktuře póry. Touto metodou se tvoří např. porézní membrány nebo pěny.³⁶



Obrázek 14: Schéma metody lyofilizace³⁶

1.4.1.5 Chemicky indukovaná fázová separace

Záměrnou fázovou separaci lze docílit také chemickou cestou. Polymer je smíchán s nízkomolekulárním rozpouštědlem, vytvoří se homogenní směs. Po započetí procesu vytvrzování se stane z mísitelného rozpouštědla nemísitelné a dojde k separaci směsi do dvou fází. Pevné polymerní fáze a druhé fáze tvořené z vytvrzených kapiček původního rozpouštědla, které jsou v něm uzavřené. Je vytvořen zesíťovaný polymerní systém uzavírající kapky. Po dosažení fázové separace se kapky rozpouštědla odstraní zvýšením teploty a zanechají za sebou porézní strukturu (Obr. 15). Tato metoda se používá pro výrobu makroporézních termosetů a makroporézních epoxy sítí.³⁶

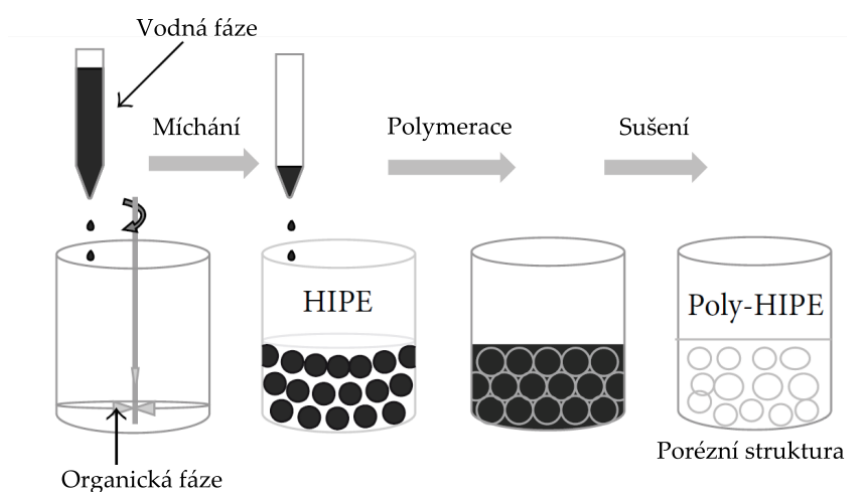


Obrázek 15: Schéma metody chemicky indukované fázové separace³⁶

1.4.1.6 Tvorba emulze

Tvorba emulze je univerzální metoda pro přípravu porézních struktur jak u polymerních materiálů, tak u anorganických. Tento postup obsahuje přípravu dvou navzájem nemísitelných kapalin – emulze. Směs tvoří kapičky jedné fáze uzavřené v druhé fázi, přičemž kapičky kapaliny jsou stabilizované surfaktantem kvůli zamezení fázové separace ve větším měřítku. Emulze může být například vytvořena systémem kapek ve vodě nebo naopak. Emulzní techniky jsou termodynamicky stabilní.³⁶

Do emulzních technik spadá metoda HIPE (high internal phase emulsion) (Obr. 16). V HIPE emulzi je vysoký obsah dispergovaného podílu. Podíl vodné fáze by měl tvořit více než 70 % celkového objemu, a to z důvodu zajištění blízkosti kapiček (olejové) fáze. Příprava probíhá přidáním koncentrovaného kapalného monomeru do vodné fáze. Poté se přidá katalyzátor, který po proniknutí ke kapičkám monomeru způsobí polymeraci. Po ukončení polymerace jsou ze systému odstraněny nežádoucí zbytkové složky (monomer, surfaktant). Je nutné, aby polymer byl v pevné formě a při promývání zachoval svou strukturu. Technikou HIPE se tvoří polymery s makroporézní strukturou.³⁶



Obrázek 16: Schéma HIPE techniky³⁶

Jedna z dalších možných metod přípravy porézních struktur je technika „Breath Figure“. Tato metoda využívá kapičky kondenzujících vodních par na povrchu roztoku polymeru, které poté vytvoří porézní strukturu.

1.4.1.7 Pevné předlohy

Lze také použít šablonu z pevného materiálu – koloidní částice, krystaly, které zastávají roli porogenu. Póry jsou pak modelovány podle těchto částic. První krok této metody je příprava koloidní matrice (šablony). Existuje vícero metod krystalizace pro přípravu takovýchto matric, jako např. sedimentace nebo filtrace. V dalším kroku se vyplní prázdný prostor v matrici jinými částicemi nebo kapalinou, ve které se má vytvořit porézní struktura. Následuje tuhnutí nově zaneseného materiálu vyplňující prostor matrice. V posledním kroku se odstraní původní krystalická matrice (např. změnou teploty), která po sobě zanechá polymerní porézní síť.^{35,36}

1.4.1.8 Bloková kopolymerace

U blokové kopolymerace je připraven heterogenní kopolymer s kovalentně vázanými monomery ve struktuře. Porézní struktura je generována na základě odstranění jednoho z polymerních bloků. Odstranění polymeru (zde porogenu) lze provést různými metodami – ozonolýzou, aplikací UV záření, vyluhováním nebo změnou teploty. Výsledná morfologie porézní sítě je ovlivněna molekulovou hmotností odstraňovaného polymeru.³⁶

1.4.1.9 Molekulární otisk

Tato technika vytváří póry na molekulární úrovni. Zesíťovaná polymerní matrice s funkčními skupinami (porogeny) slouží jako předloha pro porézní strukturu. Po odstranění funkčních skupin se vytvoří porézní struktura. Funkční skupiny se dají odstranit štěpením nebo extrakcí. Po odstranění po sobě pak zanechávají molekulární otisk.^{35,36}

1.4.2 PEDOT:PSS jako porézní materiál

Kompozit PEDOT:PSS byl mimo jiné studován jako substrát sloužící k růstu buněk. Buňky v tomto materiálu mohou být elektricky stimulovány, jelikož je PEDOT:PSS vodivý. PEDOT:PSS je vhodný jako porézní nosič buněk (scaffold) nejen díky své vodivosti, stabilitě, ale také protože není toxický.³⁷

Při vytvoření porézního scaffoldu PEDOT:PSS nijak výrazně nezmění své vlastnosti jako je konduktivita nebo termoelektrický transport. Rozdíl je však ve struktuře materiálu, ve kterém přibyly póry. S póry se dramaticky zvětšuje povrch materiálu. Porézní scaffold je tedy možné využít v tkáňovém inženýrství pro růst buněk, který navíc podpoří konduktivita materiálu. Vytvořený aerogel PEDOT:PSS je mechanicky stabilní a také má tepelně izolační vlastnosti, jelikož většinu materiálu tvoří prázdné póry. Může se taktéž chovat jako retardér hoření.³⁸

1.5 Aditiva pro PEDOT:PSS

Kompozit PEDOT:PSS má navzdory výborné konduktivitě specifickou kapacitanci v jednotkách $F \cdot g^{-1}$. Za účelem zvýšení specifické kapacity je možné do kompozitu přidat plniva ve formě oxidů kovů. Kovové sloučeniny mají o mnoho vyšší teoretickou kapacitanci než samotné vodivé polymery. Teoretická specifická kapacitance oxidu manganičitého (MnO_2) se pohybuje okolo hodnoty $1370 F \cdot g^{-1}$, zatímco teoretická specifická kapacitance vodivého polymeru PEDOT je $210 F \cdot g^{-1}$. Přidáním plniva lze zvýšit specifickou kapacitanci celého kompozitu PEDOT:PSS. Kombinací aditiv s polymerem je možné vytvořit vodivý flexibilní kompozit s prodlouženou životností.^{3,4}

1.5.1 Oxid rutheničitý RuO_2

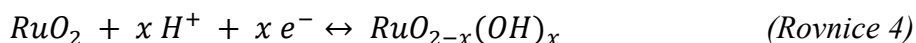
Nanočástice oxidu rutheničitého se jeví jako slibné plnivo pro účely zvýšení specifické kapacity a následného využití jako superkondenzátor. Mají vlastnost pseudokapacity, což jsou faradaické reakce pramenící ze změny oxidačních stavů, a to zejména Ru^{4+} a Ru^{3+} . Nanočástice RuO_2 mají v amorfnní a hydratované formě velký potenciál stát se ideální příměsí pro tvorbu pseudokondenzátorů. Mezi kladné vlastnosti RuO_2 se řadí především vysoká kapacitance (teoretická až $2000 F \cdot g^{-1}$), rychlé a reverzibilní elektrochemické oxidačně-redukční reakce, široké potenciálové okno, nízký odpor a dlouhá životnost. Je zde však nevýhoda v bezpečnostním riziku, nízké porositě, vysoké ceně a špatné stabilitě v kyselém elektrolytu.³⁹

Krystalická struktura a obsah vázané vody patří mezi klíčová kritéria ovlivňující celkovou specifickou kapacitanci. Amorfnní RuO_2 má lepší předpoklady ke kapacitancním vlastnostem. Náboje (protony) lépe difundují do materiálu a amorfnní materiál má tak až dvacetkrát větší specifickou kapacitanci. Je poréznější než jeho krystalická forma, avšak cena za zvýšenou kapacitanci je menší konduktivita materiálu. Konduktivita se zlepšuje v krystalické podobě, kde jsou krystalky lépe propojeny a shluknuty blíže k sobě. Hydratovaná forma taktéž razantně ovlivňuje vlastnosti materiálu. Iontová vodivost je podpořena právě hydratovanými póry s optimálním množstvím vody. Dehydratovaný RuO_2 má nejvyšší elektrickou vodivost, avšak nízkou iontovou vodivost (transport protonů). Pro zvýšení iontové vodivosti je proto zapotřebí hydratovat RuO_2 , což ovšem sníží elektrickou vodivost. Optimální obsah vody v hydratované formě se zdá být okolo $0,5 \cdot H_2O$, tedy hemihydratovaná forma. Té lze dosáhnout při žhání na teplotu $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Při

vyšších teplotách dochází ke krystalizaci, což vede ke zvýšení elektrické vodivosti, ale snížení specifické kapacity.⁴⁰

Amorfni a hydratované nanočástice RuO₂ následně vyžehané pod teplotou 150 °C mají skvělé předpoklady s údajnou specifickou kapacitací až 720 F·g⁻¹. Žeháním pod teplotou krystalizace RuO₂·xH₂O bylo dosaženo 768 F·g⁻¹.⁴¹

Mechanismus nabíjení (proces výměny protonu společně s elektrony) probíhá podle rovnice:



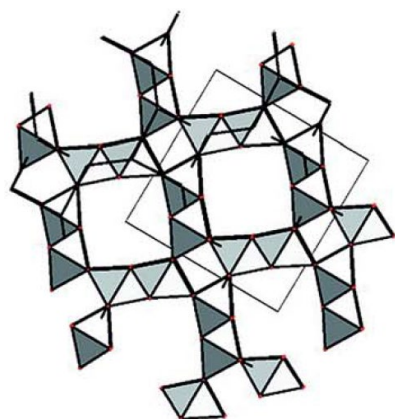
Kde platí $0 \leq x \leq 2$

1.5.2 Oxid manganický MnO₂

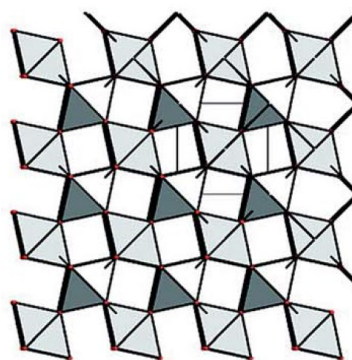
Mezi důležité parametry MnO₂ pro využití v superkondenzátorech patří morfologie, velikost částic, krystalinita, specifický dostupný povrch, vodivost materiálu, stabilita a rychlost redoxních reakcí. MnO₂ díky své nižší ceně představuje alternativu k RuO₂.⁴²

MnO₂ je netoxický a šetrný k životnímu prostředí. V současnosti je používán jako katodový materiál do baterií, molekulové síto nebo katalyzátor. Hydratovaný MnO₂ vykazuje pseudokapacitní chování. Má však velmi nízkou konduktivitu 10^{-5} – 10^{-6} S·cm⁻¹.⁴³

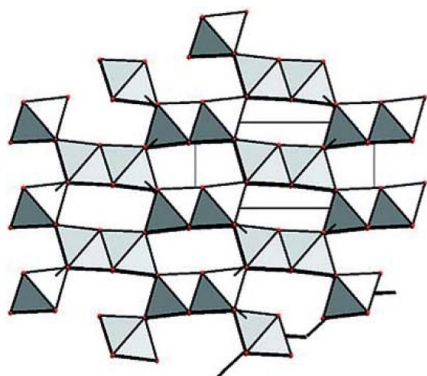
Přechod elektronů a změny mezi stavy Mn⁴⁺, Mn³⁺ a Mn²⁺ jsou odpovědné za pseudokapacitanci materiálu. Schopnost kapacity pochází z interkalace iontů do struktury MnO₂. Specifická kapacita silně závisí na krystalografické struktuře. Jen některé krystalografické struktury jsou vhodné pro účely kapacity. MnO₂ krystalizuje do několika rozdílných struktur: α, β, γ, δ a λ (Obr. 17). Struktura MnO₂ je popsána počtem oktaedrů tvořících tunel (n × m). Struktura širšího tunelu (4,6 Å) zvýhodňuje strukturu α. Struktura tvoří dostatečně široké tunely (2 × 2), do kterých se lokalizují ionty. Velký aktivní povrch α struktur vede k lepší specifické kapacitanci, oproti úzkému tunelu (1,9 Å, 1 × 1) u β struktur, kde prakticky ionty nemají možnost prostoupit do struktury tunelů. Struktura γ tvoří tunely (1 × 2), které však stále nejsou dostatečně velké pro interkalaci iontů. Struktura δ tvoří 2D plochy (1 × ∞), se šířkou tunelu až 7 Å, proto je tato struktura vhodná pro využití.^{42,43}



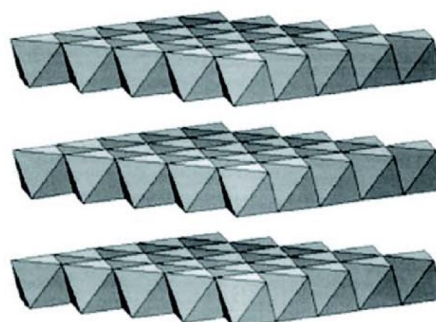
a) α - MnO_2



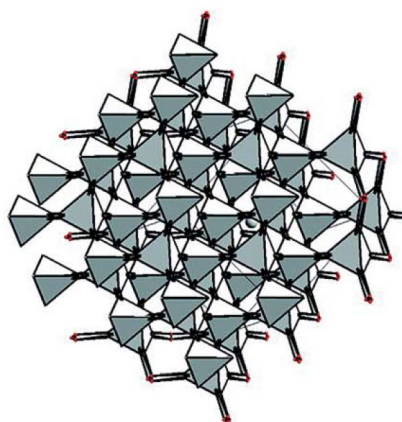
b) β - MnO_2



c) γ - MnO_2



d) δ - MnO_2



e) λ - MnO_2

Obrázek 17: Rozdílné krystalické struktury MnO_2 ⁴³

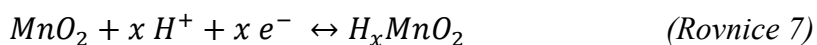
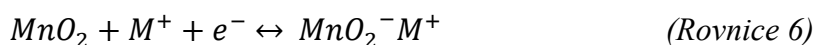
Nejlépe se osvědčily nanočástice α -MnO₂, u kterých bylo dosaženo specifické kapacity 265–320 F·g⁻¹. Srovnatelné hodnoty specifické kapacity má i δ -MnO₂, u které bylo dosaženo 236 F·g⁻¹. γ -MnO₂ měli průměrnou specifickou kapacitanci 107 F·g⁻¹. λ -MnO₂ struktura má specifickou kapacitanci 21 F·g⁻¹. Nejmenší specifická kapacitance byla naměřena u β -MnO₂ struktura, kde bylo pouhých 9–25 F·g⁻¹. Celkově je možno řadit krystalografické struktury podle specifické kapacity následovně: $\alpha \sim \delta > \gamma > \lambda > \beta$.^{43,44}

Principiálně jsou 2 mechanismy přenosu náboje:

- a) Interkalace protonů (H⁺) nebo bazických kationtů Li⁺, Na⁺, K⁺ do struktury MnO₂



- b) Adsorpce



1.6 Aplikace PEDOT:PSS

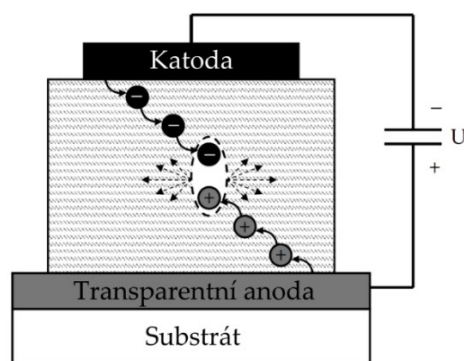
1.6.1 Náhrada Indium-tin oxide (ITO)

Transparentní vodivé oxidy jsou široce využívány jako elektrody. Mezi nejčastěji používané se řadí ITO (indium-tin oxide), AZO (aluminum-zinc oxide) a ATO (antimony-tin oxide). Tyto kompozity vodivých oxidů jsou prozatím nejlepší volba pro transparentní vodivé elektrody.⁹

Nejdůležitější parametry pro transparentní vodivé oxidy jsou kombinace optické propustnosti ve viditelné oblasti společně s elektrickou vodivostí materiálu. Z těchto důvodů se PEDOT:PSS jeví jako zajímavý materiál. Mezi jeho přednosti patří skvělá chemická, mechanická i tepelná stabilita, navíc je flexibilní oproti běžným transparentním vodivým oxidům, které jsou křehké a neohebné, následkem čehož praskají. Transparentní vodivé oxidy jsou využívány v solárních článcích, zobrazovacích zařízeních, dotykových panelech, displejích, jako elektromagnetické stínění a antistatické povrchy. Kompozit PEDOT:PSS byl již použit jako náhrada ITO.⁹

1.6.2 Organic light-emitting diode (OLED)

Jednoduchá OLED se skládá ze 3 vrstev: transparentní anoda, tenká organická vrstva a kovová katoda (Obr. 18). Transparentní anoda musí být elektricky vodivá a dostatečně průhledná. Běžně se používají transparentní oxidy kovů (např. ITO) nebo také vodivé polymery. Pro vytvoření elektroluminescence je třeba aplikovat externí napětí. Pro OLED stačí většinou malé napětí (2–4 V), záleží na energetickém rozdílu mezi LUMO a HOMO úrovněmi. Po aplikaci napětí se elektrony začnou přemísťovat a současně se začnou tvořit díry. Pod vlivem elektrického pole migrují z katody a anody směrem k protější elektrodě. PEDOT:PSS v OLED systému slouží jako mezivrstva, která dodává kladné díry při aplikování napětí, tím vylepšuje děrovou vodivost a také slouží k uhlazení povrchu. Díry jsou následně dopraveny do fotoluminiscenční části. Také má pozitivní vliv na životnost a stabilitu celé OLED. Pro OLED aplikace není zapotřebí nikterak velké elektrické vodivosti, proto také postačuje PEDOT:PSS. Jsou zde tedy dva hlavní důvody pro použití PEDOT:PSS. Zlepšuje pohyblivost kladných děr a vytváří hladší povrch anody. Navíc je možné jej snadno deponovat a vrstva je odolná vůči vnějším vlivům.⁹



Obrázek 18: Schéma OLED znázorňující migraci elektronů a děr⁹

1.6.3 Organické solární články (OSC)

Mechanické vlastnosti flexibilních polymerů předčí křehké vodivé oxidy. To je považováno za jednu z hlavních výhod polymerů. PEDOT:PSS byl úspěšně použit jako transparentní elektroda umístěna přímo na substrátu. Vodivý polymer je možné deponovat na substrát metodou spin-coating nebo metodou tisku. Výhoda PEDOT:PSS spočívá ve flexibilitě, vysoké elektrické vodivosti a nízké rezistivitě, díky čemuž má dobré předpoklady pro úspěšné použití, narozdíl od vysoké ceny křehkého materiálu ITO. PEDOT:PSS je využíván jako vyrovnávací vrstva mezi anodou (ITO) a fotoaktivní vrstvou. Jeho zakomponování zlepší výkon, uhladí povrch, nicméně je však náchylný k vázání vzdušné vlhkosti a kvůli svému kyselému pH (2–3) leptá své okolí.^{9,45}

1.6.4 Antistatické povrchy

Již v roce 1990 byl PEDOT:PSS navrhnout jako antistatický povrch. Jedno z prvních průmyslových využití bylo pro fotografické filmy (zadní strana filmu). Tvorba elektrostatického náboje na povrchu materiálu je nežádoucí. Je tvořen např. při průchodu polymerních částí výrobní technikou. Na povrchu materiálu se hromadí náboj, tomuto jevu se říká triboelektrický jev. Náboj na nevodivém povrchu vytvoří elektrické pole a přitahuje nečistoty. Cílem antistatických aplikací je speciálně upravit povrch, aby se zamezilo hromadění náboje. Vnější vrstva by měla být mimo jiné také odolná proti otěru a dobře přilnavá k povrchu.⁹

PEDOT:PSS určený pro antistatické účely má nízký obsah PSS, čímž se zvýší vodivost a odvod elektrického náboje. Vrstva je průhledná a má dobrou přilnavost k povrchu. Využívá se pro fotografické filmy, displeje, textilie, rukavice, ochranné vrstvy, nahrávací pásy.²⁵

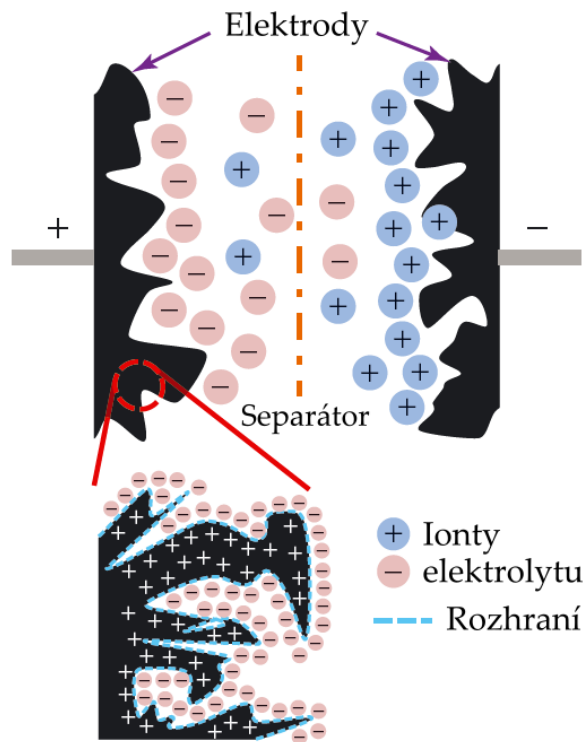
1.7 Superkondenzátory

Superkondenzátorům se v poslední době věnuje velká pozornost, a to kvůli jejich unikátním vlastnostem. Mají vysoké hodnoty specifického (měrného) výkonu současně se schopností být použitelné po mnoho cyklů, tedy dlouhodobou životností. Je zde snaha najít takový materiál, který by mohl vyplnit prostor mezi tradičními kondenzátory s rychlým nabíjením (a s velkým měrným výkonem) a bateriemi (palivovými články) s vysokou akumulací energie a pomalým výdejem energie.⁴ Hodnoty specifické energie superkondenzátorů jsou větší v porovnání s elektrostatickými a elektrolytickými kondenzátory, ale stále malé v porovnání s bateriemi nebo palivovými články.⁴⁶

Oproti bateriím vydrží superkondenzátory větší počet nabíjecích/vybíjecích cyklů (až tisícinásobně). Jsou složeny ze dvou elektrod oddělených separátorem. Iontovou vodivost mezi oběma elektrodami pak zprostředkovává elektrolyt.³

Velký povrch zlepšuje schopnost aktivního materiálu přenášet náboj a je účinněji dosažen vytvořením porézní struktury. Nejdůležitější část je tak materiál, ze kterého jsou elektrody tvořeny. Existují dvě hlavní dělení superkondenzátorů: EDLC – elektrochemické dvouvrstvé kondenzátory (electric double layer capacitors) (Obr. 19) a pseudokondenzátory – redoxní, faradaické (Obr. 20). EDLC ukládají energii ve vrstvě na rozhraní elektrolyt-elektroda, kde se ukládá náboj a ionty elektrolytu tento náboj elektroneutralně vyrovnávají. Tímto dosahuje EDLC svého výkonu a mnohonásobné cyklovatelnosti.¹⁵

Velikost povrchu a elektrická vodivost materiálu, ze které je elektroda zhotovena, ovlivní celkovou specifickou kapacitanci EDLC. Materiály s vysokým stupněm porozity (tudíž velkým povrchem) a vysokou elektrickou vodivostí mají ideální předpoklady pro elektrodu. Důležitý je také správně zvolený elektrolyt, jelikož k dosažení vysokého výkonu je potřeba vysokého napětí.¹⁵



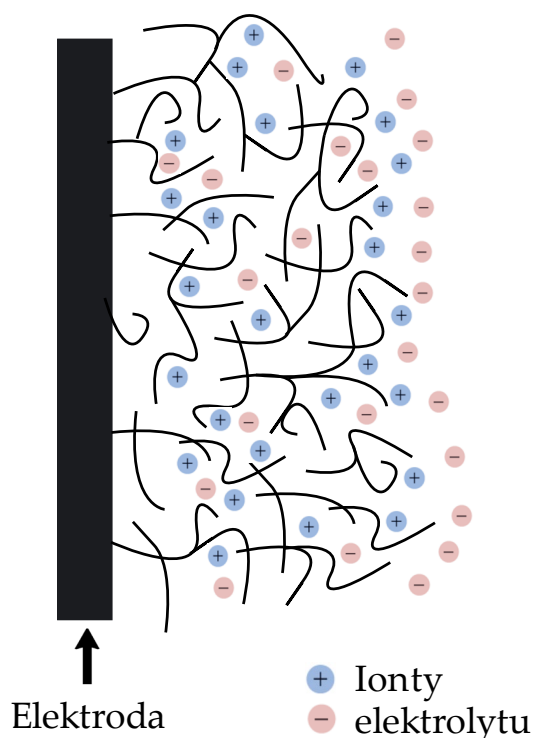
Obrázek 19: Schéma elektrochemického dvouvrstvého superkondenzátoru (EDLC)⁴⁷

U pseudokondenzátorů probíhají faradaické reakce. Faradaický proud prochází skrze články a materiál je podroben redoxní reakci. Vyskytuje se zde několik probíhajících faradaických procesů: reverzibilní adsorpce (atom vodíku na povrch zlata nebo platiny), redoxní reakce přechodných kovů a reverzibilní elektrochemické dopování. Faradaické procesy probíhají jak na povrchu elektrody, tak v objemu materiálu blízko povrchu. Proto mají pseudokondenzátory větší specifickou kapacitanci a větší měrný výkon. Jsou však z principu pomalejší než EDLC.⁴

Je zde několik faktorů, které ovlivní výkon pseudokondenzátorů, včetně vnitřní kapacity aktivního materiálu. Velikost rozhraní aktivního materiálu a elektrolytu a velikost elektrické vodivosti samotné elektrody. Velký povrch aktivního materiálu vede ke zvětšení rozhraní s elektrolytem, což vede k efektivnějšímu využití aktivního materiálu. Difúze iontů elektrolytu ovlivní účinnost redoxní reakce, což celkově ovlivní měrný výkon. U pseudokondenzátorů je pomalejší difúze iontů do objemu polymeru oproti EDLC.^{4,15}

Pro dosažení vysokého výkonu pseudokondenzátoru je zapotřebí:

- a) rozsáhlé rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem. Čím větší rozhraní, tím více se zapojí aktivní materiál do redoxní reakce
- b) vysoká elektrická vodivost elektrody pro efektivní přenos elektronů
- c) vysoká mobilita iontů k dosažení redoxní reakce



Obrázek 20: Schéma pseudokondenzátoru

Výkon jak EDLC, tak pseudokondenzátorů může být vylepšen zvětšením velikosti aktivního povrchu a elektrické vodivosti elektrodového materiálu. Použitím pórovité aktivní látky je možné zvýšit aktivní povrch elektrody a tím tak zvýšit hodnoty energetické hustoty. Nicméně nefaradaická reakce EDLC se považuje za limitující energii kondenzátoru. Pseudokondenzátory, které využívají výměnu elektronů (faradaická reakce), mají schopnost zvýšit hustotu energie daleko za schopnosti EDLC, nicméně za cenu měrného výkonu a životnosti. U pseudokondenzátorů probíhá redoxní reakce, dochází k pohybu náboje mezi elektrodou a elektrolytem. Mechanismy pseudokondenzátorů jsou studovány například cyklickou voltametrií. EDLC obecně vydrží větší počet cyklů (až 500 000), zatímco pseudokondenzátory „pouhé“ tisíce a poté degradují.¹⁵

Superkondenzátory mají několik výhod oproti bateriím, pocházející zejména z odlišného principu uchovávání náboje. Baterie využívají chemických reakcí a mohou tvořit škodlivé produkty. Materiál degraduje počas využívání a časem se snižuje výkon baterie a životnost. Superkondenzátory mohou dosahovat měrného výkonu až $10^4 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, zatímco baterie pouhých $\sim 150 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$. Další důležitou vlastností superkondenzátorů je flexibilita. Dnešní baterie jsou pevné a nedovolují žádný ohyb či pohyb ve struktuře zařízení. Na rozdíl od flexibilních superkondenzátorů, které často dovolují ohyb.¹⁵

Jedny z nejpopulárnějších superkondenzátorů dnes jsou uhlíkové, tedy EDLC, které mají enormně velký povrch pro akumulaci náboje. Uhlíkové superkondenzátory však mají limitovanou specifickou kapacitanci a také nízký měrný výkon. Pro zlepšení těchto vlastností se využívá hybridizace elektrodových materiálů s jinými elektrochemicky aktivními materiály. Pseudokondenzátory (faradaické) nebo hybridní kondenzátory mají o mnoho větší specifickou kapacitanci a energetickou hustotu než EDLC. Slibné materiály, které mají potenciální využití, jsou např. oxidy manganu MnO_x nebo oxidy ruthenia RuO_x . Mezi polymery, které byly zkoumány k využití v superkondenzátorech, patří například polythiofen a polypyrrol a také v této práci zkoumaný PEDOT.^{3,4}

Jak už bylo nastíněno, nabíjení superkondenzátorů probíhá vytvořením elektrické dvojvrstvy nebo prostřednictvím oxidačně-redukčních reakcí. Přestože bývá PEDOT:PSS zařazen mezi pseudokondenzátory, část jeho specifické kapacitance pochází z tvorby elektrické dvojvrstvy, která se vytvoří podél rozhraní mezi fázema bohatými na PEDOT a fází bohatou na PSS. Při dopředném skenu se z PEDOT vrstvy dostanou pozitivní kationty M^+ a jsou nahrazeny kladnými děrami h^+ z elektrody. Při zpětném skenu je proces obrácený.³¹

1.8 Elektrolyty

Ideální elektrolyt musí splňovat několik základních požadavků. Musí být elektrochemicky a tepelně stabilní, mít široké potenciálové okno, malý odpor, velkou koncentraci iontů, nízkou toxicitu a musí být dostupný za přijatelnou cenu.⁴

Vodné elektrolyty jsou vodné roztoky či disperze vhodných kyselin, zásad či solí např. H_2SO_4 , KOH , Na_2SO_4 nebo Li_2SO_4 . Použitelné vodné elektrolyty by měly obsahovat vysokou koncentraci iontů a mít nízký odpor (za zachování stability samotného elektrolytu). Avšak u příliš vysoké koncentrace iontů hrozí přesycení roztoku. Elektrolyt by také neměl být korozivní vůči testovanému materiálu. Superkondenzátor s vodným elektrolytem mívá větší specifickou kapacitanci v porovnání s organickými elektrolyty. Výhoda vodných elektrolytů je jejich snadná příprava. Jejich nevýhoda je malé potenciálové okno, které je jen do 1,2 V.⁴

Organické elektrolyty jsou připravovány a je s nimi manipulováno za přísných podmínek. Musí splňovat vysoké nároky na čistotu a mít velmi nízký obsah vody. Oproti vodným elektrolytům mají organické větší potenciálové okno. Používaný organický elektrolyt je např. TEABF₄ (tetraethylamonium tetrafluorborát) v propylenkarbonátu nebo acetonitrilu.^{46,48}

Iontové kapaliny jsou tepelně i chemicky stabilní a netěkavé. Jejich největší výhodou je široké potenciálové okno, dosahující v některých případech i 6 V. V iontových kapalinách není přítomno rozpouštědlo, tudíž se nevyskytuje solvatační obal a ionty mohou mít přesně definovaný průměr.⁴

1.9 Metody měření

Výkon elektrody závisí na její hmotnosti. S vyšší hmotností mají ionty elektrolytu horší přístup do vnitřní struktury, tlustší elektroda má větší odpor (ionty musejí urazit větší vzdálenost). U tenčí elektrody se zkrátí vzdálenosti, kterou musejí transportované elektrony a difundované ionty urazit.

Cyklická voltmetrie (CV) a Galvanostatické nabíjení-vybíjení (GCD) patří mezi nejlépe využívané techniky k charakterizaci superkondenzátorů. Existují dva základní typy konfigurací elektrod, dvouelektrodový systém a tříelektrodový systém.⁴⁹

1.9.1 4-bodová metoda

Konduktivita je fyzikální veličina, která popisuje, jak dobře materiál vede elektrický proud. Konduktivita je závislá na schopnosti pohybu nosičů náboje a jejich koncentraci.

Konduktivita σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) je dána vztahem:

$$\sigma = Q \times n \times \mu \quad (\text{Rovnice 8})$$

kde Q je celkový procházející náboj, n koncentrace nosičů náboje (počet elektronů) a μ je mobilita nosičů náboje. Z toho vycházejí požadavky pro dopování polymerů, tj. velká mobilita nábojů a velké množství.

Konduktivita σ je převrácenou hodnotou rezistivity ρ ($\Omega\cdot\text{m}^{-1}$)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Rovnice 9})$$

Vztah mezi konduktancí G a konduktivitou σ :

$$\sigma = \frac{G \times l}{S} \quad (\text{Rovnice 10})$$

S je plocha průřezu materiálu a l je jeho délka.

Konduktance ρ je převrácenou hodnotou elektrického odporu

$$G = \frac{1}{R} \quad (\text{Rovnice 11})$$

$$\rho = \sigma^{-1} = R \cdot d \quad (\text{Rovnice 12})$$

Kde R je odpor vrstvy a d tloušťka.

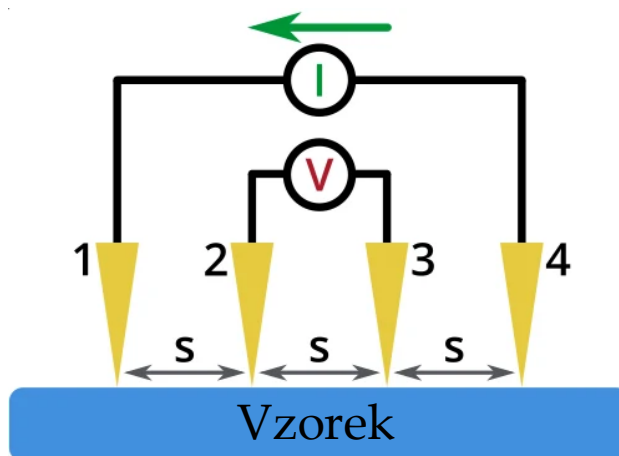
Čtyřbodová technika slouží k měření plošné rezistivity materiálu. Konfigurace se skládá ze čtyř sond (hrotů) umístěných ve stejné vzdálenosti od sebe (1,27 mm) (Obr. 21).

Na krajní dvě elektrody (1, 4) je aplikován proud a následně se měří napětí mezi dvěma vnitřními elektrodami (2, 3). Z naměřeného napětí je možné vypočítat rezistivitu a konduktivitu.

Výpočet rezistivity:

$$\rho = 2\pi \times S \times \frac{U}{I} \quad (\text{Rovnice 13})$$

Kde I je hodnota proudu, U je změřená velikost napětí, S je vzdálenost mezi elektrodami



Obrázek 21: Schéma čtyřbodové techniky. Sondy (1–4) se stejnou vzdáleností od sebe⁵⁰

1.9.2 Galvanostatické nabíjení/vybíjení

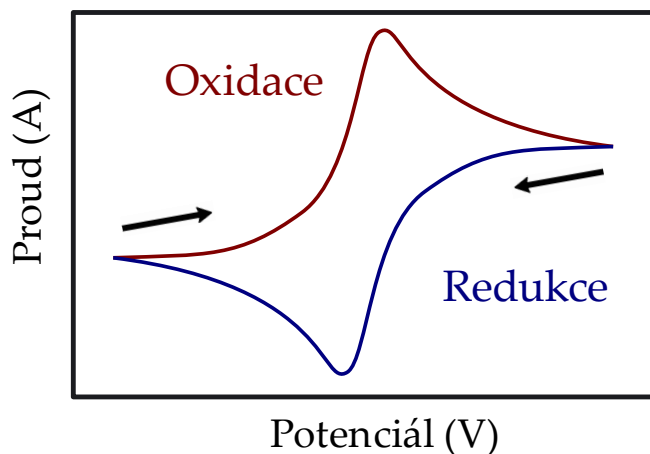
Galvanostatické nabíjení a vybíjení je metoda vhodná k určení specifické kapacitance materiálu a dlouhodobé cyklické stability. Při galvanostatickém měření prochází elektrodou konstantní proud. Kondenzátor je nabíjen a vybíjen do určitého napětí (rozdíl mezi nejnižší a nejvyšší hodnotou se nazývá potenciálové okno). Zaznamenává se napětí společně s časem (minimální a maximální hodnoty). Tato metoda dobře vystihuje reálné použití kondenzátorů. V ideálním případě je rostoucí a klesající napětí lineární. Pokud dojde k zakřivení nabíjecí nebo vybíjecí křivky znamená to, že dochází k degradaci elektrody nebo elektrolytu. Zakřivení mohou také způsobit redoxní reakce u pseudokapacitance. Z galvanostatického měření lze spočítat specifickou kapacitanci

elektrod. Specifická kapacitance se často počítá z galvanostatického měření, konkrétně z vybíjecího času. Je možné ji také vypočítat z měření cyklické voltametrie.¹⁵

1.9.3 Cyklická voltametrie

Další z metod, která se řadí mezi elektrochemické techniky, je cyklická voltametrie (CV). Je vhodná pro studium elektrochemického chování zkoumaného materiálu. Spočívá ve vkládání potenciálu na dvojici elektrod a následného měření proudu. Vkládané napětí má typický trojúhelníkový průběh. Při vkládání potenciálu dochází k oxidační nebo redukční reakci na elektrodách. Tyto redoxní reakce jsou závislé na vkládaném potenciálu. Aplikovaný potenciál přinutí ionty z elektrolytu přijmout nebo odevzdat elektrony. S rostoucím potenciálem dochází k oxidaci elektrody, a naopak se snižujícím se potenciálem dochází k redukci. Z toho vyplývá, že redoxní reakce probíhající na elektrodě je možné ovlivňovat vkládaným potenciálem.^{51,52}

Tvořený cyklický voltamogram má dvě části – dopředný sken a zpětný sken (Obr. 22). Tyto dva skeny dohromady tvoří jeden cyklus. Pokud tvar oxidační a redukční křivky bude navzájem podobný, reakce jsou reverzibilní. Reverzibilita je využita ke zhodnocení stability elektrody.⁵²



Obrázek 22: Schéma průběhu cyklického voltamogramu dle IUPAC definice. Oxidace (červená) znázorňuje dopředný sken a redukce (modrá) zpětný sken.

Při elektronovém přenosu (migraci) je udržena neutralita iontů v roztoku. Elektrony cestují z elektrody k analytu, ionty se v roztoku hýbou za účelem kompenzace náboje a udržení elektroneutrality.^{51,52}

CV nám poskytne informace o reverzibilním redoxním chování, životnosti, počtu cyklů a jejich změnách v čase, kapacitanci a potenciálovém okně. Obecně je tato technika využívána pro studium redoxních procesů, stability a přítomnosti reakčních produktů, přenosu náboje mezi elektrolytem a elektrodou (kinetika přenosu náboje) a procesu výměny iontů na elektrodě. CV je také užitečná při zjišťování a optimalizaci potenciálového okna.^{51–53}

2 Experimentální část

2.1 Chemikálie

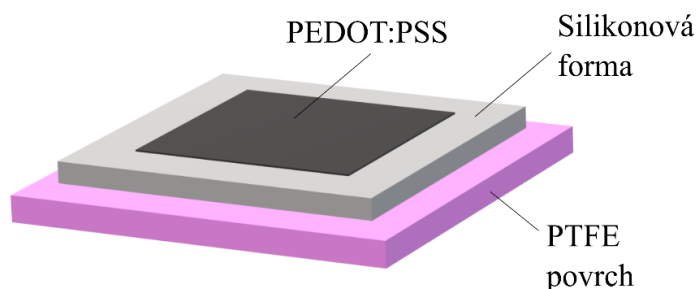
- PEDOT:PSS ((poly(3,4-ethylenedioxythiofen)):(polystyren sulfonát)) (1% roztok) Orgacon™ S315, RuCl₃·H₂O (Merck), KMnO₄ (Lach-ner 99,5%); MnSO₄·H₂O (Lach-ner 99%); NaOH (Lach-ner 99,6%)

2.2 Vybavení

- Lyofilizátor (Scanvac CoolSafe 55-4 LaboGene ApS, DK)
- Testované povrchy: POM (poly(oxy)methylen), PA6 (polyamid-6), PP (polypropylen), HDPE (high-density polyethylen), PTFE (polytetrafluorethylen), nerezový, měděný a uhlíkový povrch.
- Magnetická míchačka (Heidolph MR Hei-Mix S)
- Centrifuga (Sigma 2-16KL)
- Žíhací trouba (Binder ED 115/E2 53L)

2.3 Příprava filmu PEDOT:PSS

Samonosný PEDOT:PSS film byl připraven metodou „drop casting“. Ze zásobní lahve byl odebrán předem zvolený objem pomocí injekční stříkačky. Následně byl tento objem převeden do silikonové formy. Při malých objemech bylo nutné vrstvu polymeru rozetřít skleněnou tyčinkou po celém povrchu tak, aby byl vytvořena rovnoměrná vrstva. Připravená forma byla tvořena destičkou, na které byla nalepena teflonová folie (Obr. 23, 24). Na tuto folii byla pomocí silikonového tuku přilepena silikonová forma. Zvolené rozměry silikonové formy byly 4,5 × 5 cm.



Obrázek 23: Schéma komponentů pro přípravu filmu PEDOT:PSS

Homogenní vzorek

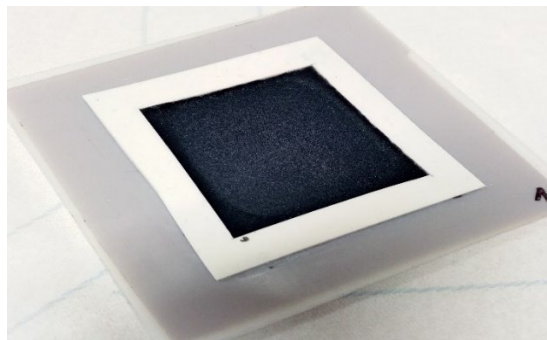
PEDOT:PSS disperze byla převedena do připravené silikonové formy a ponechána volně k odpaření přebytečné vody po dobu dvou dní při laboratorní teplotě. Výsledkem byl tenký polymerní film.

Fázově separovaný vzorek

Fázově separovaný PEDOT:PSS byl připraven zmrazením na teplotu $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve spodní části lyofilizátoru po dobu 2 hodin. Následně byl zmrazený vzorek vyjmut z lyofilizátoru a film opatrně sejmuto z PTFE povrchu.

Porézní vzorek

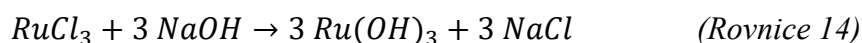
Porézní vzorek PEDOT:PSS byl připraven zmrazením na teplotu $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ v lyofilizátoru na 2 hodiny. Následně byl vzorek lyofilizován ve vakuu (100 Pa) po dobu 24 hodin. Poté byl film opatrně sejmuto z PTFE povrchu.



Obrázek 24: Fotografie připraveného porézního PEDOT:PSS v silikonové formě na teflonové podložce

2.4 Příprava částic oxidu rutheničitého

Částice byly připraveny sol-gel technikou dle následující rovnice.



V první kádince bylo připraveno 10 ml 0,1 mol·l⁻¹ roztoku RuCl₃ v destilované vodě. Ve druhé kádince bylo připraveno 10 ml NaOH o koncentraci 1 mol·l⁻¹. K roztoku RuCl₃ byl za stálého míchání přikapáván pomocí pipety roztok NaOH. Po přidání celého objemu roztoku NaOH byla směs míchána 1 hodinu při laboratorní teplotě. Poté byla směs centrifugována 10 minut (4900 rpm), promyta destilovanou vodou a opětovně centrifugována. Vzniklé částice byly vyžihány při 70 °C po dobu 24 hodin v atmosféře vzduchu. Po vyžihání byl černý prášek dispergován v destilované vodě a byla připravena 1% zásobní disperze. Připravený Ru(OH)₃ je na vzduchu nestabilní a během žihání oxiduje na RuO₂·nH₂O.

2.4.1 Příprava PEDOT:PSS filmu s RuO₂

Disperze polymeru PEDOT:PSS byla smíchána v kádince s disperzí RuO₂ v poměru uvedeném v Tab. 4. Směs byla promíchána 30 minut a poté vylita do silikonové formy, která byla umístěna na teflonové podložce. Dále byl vzorek zamrazen při teplotě -110 °C po dobu 2 hodin a následně lyofilizován 24 hodin. Byly připraveny dva typy vzorků:

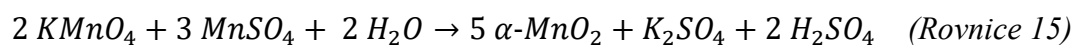
- 1) PEDOT:PSS a RuO₂ v poměru 10:1 (P/RuO₂_10)
- 2) PEDOT:PSS a RuO₂ v poměru 1:1 (P/RuO₂_1)

Tabulka 4: Poměr mezi PEDOT:PSS a RuO₂ u připravených vzorků

Název vzorku	Hmotnostní poměr PEDOT:PSS / RuO ₂	Hmotnostní zlomek RuO ₂	Objemový zlomek RuO ₂
P/RuO ₂ _10	10 / 1	0,09	0,017
P/RuO ₂ _1	1 / 1	0,50	0,145

2.5 Příprava částic oxidu manganického

Částice byly připraveny sol-gel technikou dle následující rovnice.



Bylo připraveno 10 ml 0,1 mol·l⁻¹ KMnO₄ v destilované vodě a mícháno do úplného rozpuštění. V druhé kádince byl připraven roztok 10 ml 0,15 mol·l⁻¹ MnSO₄·H₂O. Poté byl roztok KMnO₄ pipetou pomalu přikapáván do roztoku MnSO₄·H₂O. Směs byla 6 hodin míchána na magnetické míchačce. Následně byla směs centrifugována a promyta destilovanou vodou a poté znovu centrifugována. Směs byla žíhána při 70 °C po dobu 24 hodin v atmosféře vzduchu. Po vyžíhání byl černý prášek dispergován v destilované vodě a byla připravena 1% zásobní disperze.

2.5.1 Příprava PEDOT:PSS filmu s MnO₂

PEDOT:PSS byl smíchán v kádince s disperzí MnO₂ v určitém poměru uvedeném v Tab. 5. Směs byla promíchána 30 minut a poté vylita do silikonové formy, která byla umístěna na teflonové podložce. Dále byl vzorek zamrazen při teplotě -110 °C po dobu 2 hodin. Po ukončení zamrazování byl vzorek lyofilizován 24 hodin. Byly připraveny dva typy vzorků:

- 1) PEDOT:PSS a MnO₂ v poměru 10:1 (P/MnO₂_10)
- 2) PEDOT:PSS a MnO₂ v poměru 1:1 (P/MnO₂_1)

Tabulka 5: Poměr mezi PEDOT:PSS a MnO₂ u připravených vzorků

Název vzorku	Hmotnostní poměr PEDOT:PSS / RuO ₂	Hmotnostní zlomek MnO ₂	Objemový zlomek MnO ₂
P/MnO ₂ _10	10 / 1	0,09	0,023
P/MnO ₂ _1	1 / 1	0,50	0,129

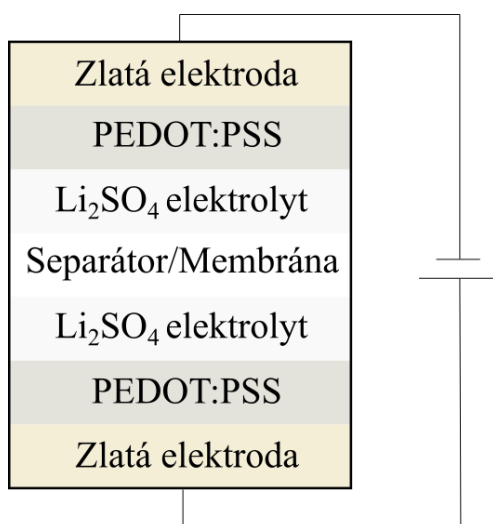
2.6 Charakterizace

2.6.1 4-bodová metoda

Měření konduktivity (rezistivity) probíhalo technikou 4-bodové metody na přístroji 4-Point Probe System Ossila. Přesnost přístroje je $\pm 0,5\%$ pro plošný odpor v jednotkách a desítkách $\Omega \cdot \text{m}^{-1}$ a $\pm 0,05\%$ pro plošný odpor ve stovkách $\Omega \cdot \text{m}^{-1}$. Správnost přístroje je $\pm 1\%$. Vzdálenost mezi sondami je 1,27 mm.

2.6.2 Galvanostatické nabíjení/vybíjení

Elektrochemické měření galvanostatického nabíjení/vybíjení a cyklické voltametrie probíhalo na přístroji Metrohm Autolab PGSTAT128N a Battery tester BCS-810 (Biologic Company). Měření vzorků probíhalo ve dvouelektrodovém systému. Použitá cela je tvořena dvěma elektrodami, které jsou od sebe odděleny porézním separátorem ze skelných vláken (Whatman[®]). Separátor umožní vodivost iontů, ale zamezí vodivosti elektronů. Obě elektrody musí být v kontaktu s kovovým sběračem proudu a na obě elektrody působí stejné potenciálové napětí. Separátor a elektrody jsou v kontaktu s elektrolytem, který je aplikován na separátor. Pro měření byly ze vzorků vyseknuty diskové elektrody o průměru 18 mm. Elektrody byly umístěny do cely dle uspořádání uvedeného na Obr. 25. Elektrolyt byl nakapáván pipetou na separátor tak, aby pokryl celou plochu. Standardní použitý elektrolyt byl $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztok Li_2SO_4 . Množství použitého elektrolytu bylo vždy 100 μl . Proudová hustota byla zvolena $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$.⁴⁶



Obrázek 25: Schéma složené cely, která byla použita pro měření PEDOT:PSS elektrod

Specifická kapacitance byla vypočítána z času vybíjení podle rovnice:

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (\text{Rovnice 16})$$

C_m je gravimetrická kapacitance ($F \cdot g^{-1}$), Δt je vybíjecí čas (s vynecháním vnitřního odporu), I je aplikovaný proud, m je celková hmotnost obou elektrod bez sběračů proudu, ΔV je potenciálové okno.

2.6.3 Zátěžový test materiálu

Pro trojici vzorků homogenní, fázově separovaný a porézní PEDOT:PSS byl proveden zátěžový test materiálu při různých proudových hustotách (rate performance test). Měření probíhalo na přístroji Battery tester BCS-810 (Biologic Company). Z těchto testů bylo odvozeno chování samonosných filmů, při rozdílné proudové hustotě. Celkově bylo testováno 7 rozdílných proudových hustot: $0,1 A \cdot g^{-1}$; $0,2 A \cdot g^{-1}$; $0,5 A \cdot g^{-1}$; $1 A \cdot g^{-1}$; $2 A \cdot g^{-1}$; $3 A \cdot g^{-1}$ a $5 A \cdot g^{-1}$, ve 30 sekvencích. Každá proudová hustota byla měřena v pěti cyklech.

2.6.4 Rentgenová prášková difrakce

Analýza pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD) byla provedena na přístroji Panalytical Empyrean, Panalytical X'Pert Pro MPD. Dále byla provedena rentgenostrukturní analýza částic MnO_2 a RuO_2 . Z XRD analýzy je možné zjistit, jestli je vzorek amorfni nebo krystalický.

2.6.5 Cyklická voltametrie

Měření probíhalo na přístroji Metrohm Autolab PGSTAT128N a Battery tester BCS-810 (Biologic Company). Skenovací rychlost byla zvolena $25 mV \cdot s^{-1}$ a potenciálové okno 0–1 V.

2.6.6 Zobrazovací techniky

Vzhled připravených filmů byl zachycen pomocí fotoaparátu mobilního telefonu. Vzorky byly podrobněji pozorovány pomocí optické mikroskopie na mikroskopu Arsenal AF5013i-T (Digitální fotoaparát Canon G9) a dále pomocí skenovací elektronové mikroskopie na mikroskopu Hitachi SU6600. Velikost pórů byla zjištěna pomocí softwaru ImageJ.

Částice RuO₂ a MnO₂ byly pozorovány pomocí transmisní elektronové mikroskopie (mikroskop JEOL 2100). Zředěná disperze částic byla před samotným pozorováním dispergována v ultrazvukové lázni po dobu 30 min.

2.6.7 Dynamický rozptyl světla (DLS)

Analýza velikosti připravených částic RuO₂ a MnO₂ byla provedena na přístroji Nano-ZS ZetaSizer Nanoseries Malvern. Pro měření byly použity zředěné disperze částic ve vodě (0,01 hm.%).

2.6.8 Fyzisorpční analýza (BET)

Analýza plochy povrchu byla provedena měřením adsorpce/desorpce N₂ při 77 K na přístroji zaznamenávající adsorpci plynu (3Flex, Micromeritics, USA) až do 0,965 P/P₀. Před analýzou byl vzorek odplyněn ve vakuu (10⁻⁴ Pa) při 130 °C po dobu 12 hodin. Použité plyny dusík i helium byly čistoty 99,999%.

3 Výsledky a diskuze

Primárním cílem této práce bylo připravit porézní samonosný film z vodivého polymeru a otestovat jeho elektrochemické vlastnosti. Samonosný film byl připraven metodou drop-casting a vytvoření porézní struktury bylo dosaženo technikou lyofilizace. Dalším parciálním cílem bylo inkorporovat do vhodného porézního filmu částice kovů pro zlepšení elektrochemických charakteristik.

3.1 Vývoj metodiky pro přípravu samonosných porézních filmů

K vytvoření samonosného filmu bylo nejdříve zapotřebí zjistit, jaký je ideální povrch (substrát) pro tvorbu filmu. Celkově bylo připraveno velké množství vzorků (více než 50) na rozdílných substrátech. Mezi testované povrchy patří: POM (poly(oxy)methylen), PA6 (polyamid-6), PP (polypropylen), HDPE (high-density polyethylen) a PTFE (polytetrafluorethylen). Dále byl testován nerezový, měděný a uhlíkový povrch. Vzorky z různých otestovaných povrchů se lišily zejména svou přilnavostí k povrchu, nikoliv elektrochemickými vlastnostmi, jako je konduktivita či specifická kapacitance. Filmy ze všech povrchů měly hodnoty konduktivity mezi 10^2 až $10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Hodnoty specifické kapacitance byly v intervalu $3,1\text{--}7,9 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Z většiny zvolených povrchů šel polymerní film špatně odlepit. Film se k povrchu lepil a v důsledky toho pak trhal. Nejsnáze bylo možné film sundat z povrchu PTFE (teflonové fólie), a proto byl dále tento povrch využíván pro přípravu všech dalších vzorků.

V druhé řadě byla řešena tloušťka materiálu. Bylo zapotřebí zjistit jaká je limitní hranice pro co nejtenčí a stále použitelný film. Od tloušťky materiálu se odvíjí jeho vlastnosti jak mechanické, tak fyzikální. S klesající tloušťkou byl film náchylnější k trhání a bylo náročnější jej sundat z povrchu. Tenčí vrstvy mají výhodu v konduktivitě, lepším přístupu iontů elektrolytu do vnitřní struktury materiálu a v lepší pohyblivosti iontů. Tloušťka výsledného filmu byla řízená objemem použitého polymeru. Pohybovala se v rozmezí $15\text{--}150 \mu\text{m}$ (Tab. 6). Testované objemy byly 1,5 ml; 2 ml; 3 ml; 5 ml. Jako nejtenčí použitelný film byl zvolen s tloušťkou pohybující se okolo $25 \mu\text{m}$ (objem 1,5 ml). Celkově byly připraveny tři sady vzorků PEDOT:PSS. Homogenní, fázově separovaný a porézní film.

Tabulka 6: Přibližná tloušťka materiálu (filmu) PEDOT:PSS korespondující se zvoleným objemem polymeru

Objem polymeru (ml)	Tloušťka materiálu (μm)
1,5	≈ 25
2	≈ 40
3	≈ 64
5	≈ 137

3.2 Elektrochemická charakterizace

3.2.1 4-bodová metoda

Vlastnosti filmu byly měřeny 4-bodovou metodou pro zjištění konduktivity, rezistivity a plošného odporu. Trojice připravených polymerních filmů byla elektricky vodivá a jejich konduktivita byla v rozmezí 10^2 – 10^4 S·cm⁻¹. Výsledky z měření PEDOT:PSS filmů jsou shrnuty v Tab. 7.

Tabulka 7: Souhrn konduktivit trojice polymerních filmů

Vzorek	Konduktivita (S·m ⁻¹)	Rezistivita (Ω ·m)	Plošný odpor (Ω ·m ⁻¹)
Homogenní	$1,2 \cdot 10^4$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	4,6
Fázově separovaný	$2,9 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	132,2
Porézní	$1,3 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	20,9

3.2.2 Galvanostatické nabíjení/vybíjení

Pro zjištění specifické kapacitance byla použita metoda galvanostatického nabíjení/vybíjení superkondenzátoru a z něho se poté vypočítala specifická kapacitance vzorku (Rovnice 17).

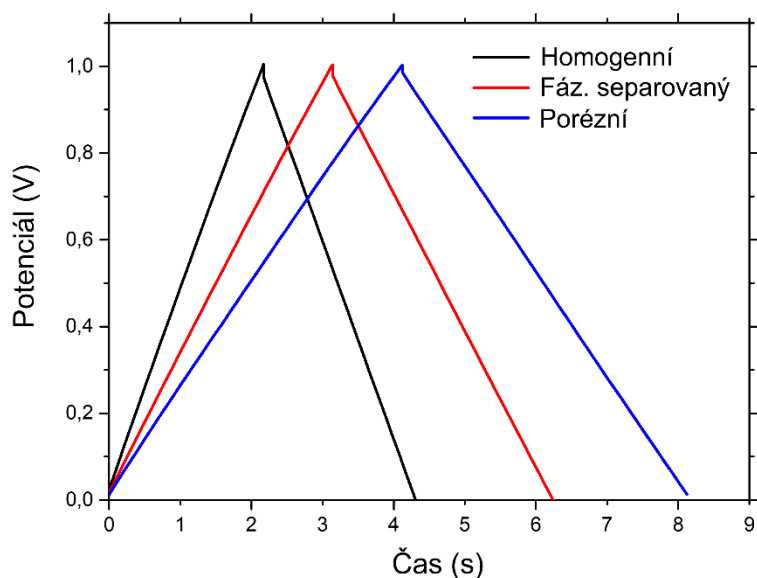
Výsledky testů galvanostatického nabíjení/vybíjení jsou uvedeny v Tab. 8. Vhodnou úpravou filmu se podařilo zvýšit specifickou kapacitance z hodnoty 2,1 F·g⁻¹ pro homogenní film na hodnotu 3,1 F·g⁻¹ pro fázově separovaný film. Nárůst specifické kapacitance byl o 48 %. Při vytvoření porézní struktury byla specifická kapacitance dále navýšena na hodnotu 4,1 F·g⁻¹, tedy téměř dvojnásobek kapacitance homogenního filmu. Pořadí dle velikosti specifické kapacitance je: porézní > fázově separovaný > homogenní. Z galvanostatických testů lze také odhadovat stabilitu nabíjení a vybíjení. Trojúhelníkový charakter (Obr. 26), znamená dobré reverzibilní kapacitní chování elektrod.

Trojice polymerních filmů byla testována také na cyklickou stabilitu po dobu 50 000 cyklů (Obr. 27). Vzorky vykazovaly excelentní stabilitu. Pokles specifické kapacitance byl velmi malý, v desetinách F·g⁻¹. Graf na Obr. 27 zobrazuje retenci vzorků až do 50 000 cyklů. Cyklická stabilita klesla u homogenního vzorku na 99,6 %, u fázově separovaného vzorku na 97,3 % a u porézního vzorku na 97,5 %.

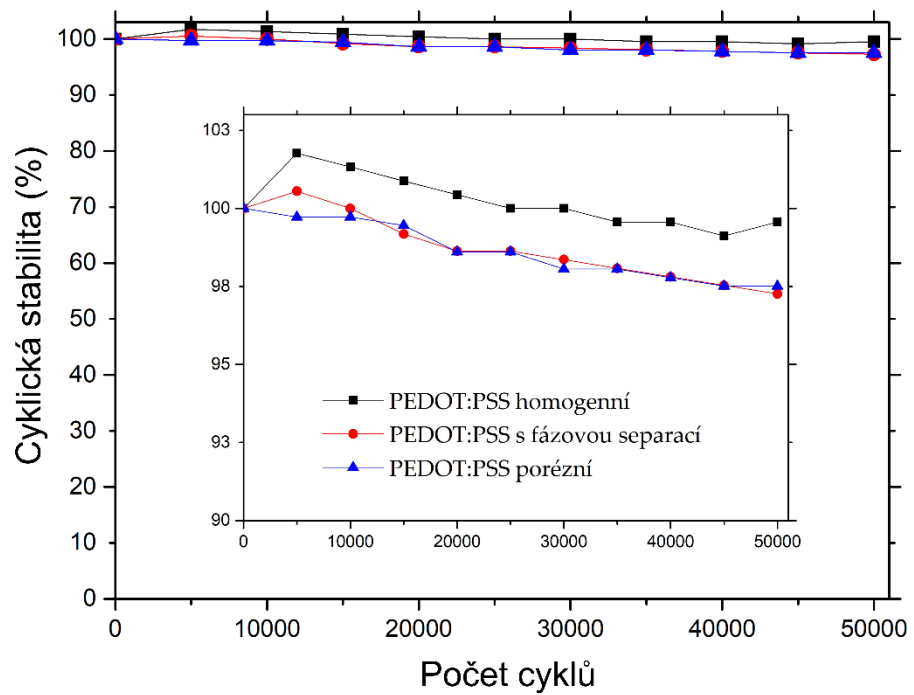
Na vynikající cyklickou stabilitou měl významný vliv zvolený elektrolyt. Vzorky byly v počátcích testovány v $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a v $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ KCl}$, ale jejich retence rychle klesala. Již při 10 000 cyklech to bylo o 10 % a při dalších 10 000 cyklech pak klesla retence o dalších 10 %, tedy přibližně na hodnotu 80 %. Naopak v případě $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$ bylo docíleno výborných výsledků v rámci cyklické stability, jak je uvedeno v Tab. 8.

Tabulka 8: Specifická kapacitance trojice vzorků z rate performance testů

Vzorek	Specifická kapacitance ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)	Retence kapacitance po 50 000 cyklech (%)
homogenní	2,1	99,6
fázově separovaný	3,1	97,3
porézní	4,1	97,5



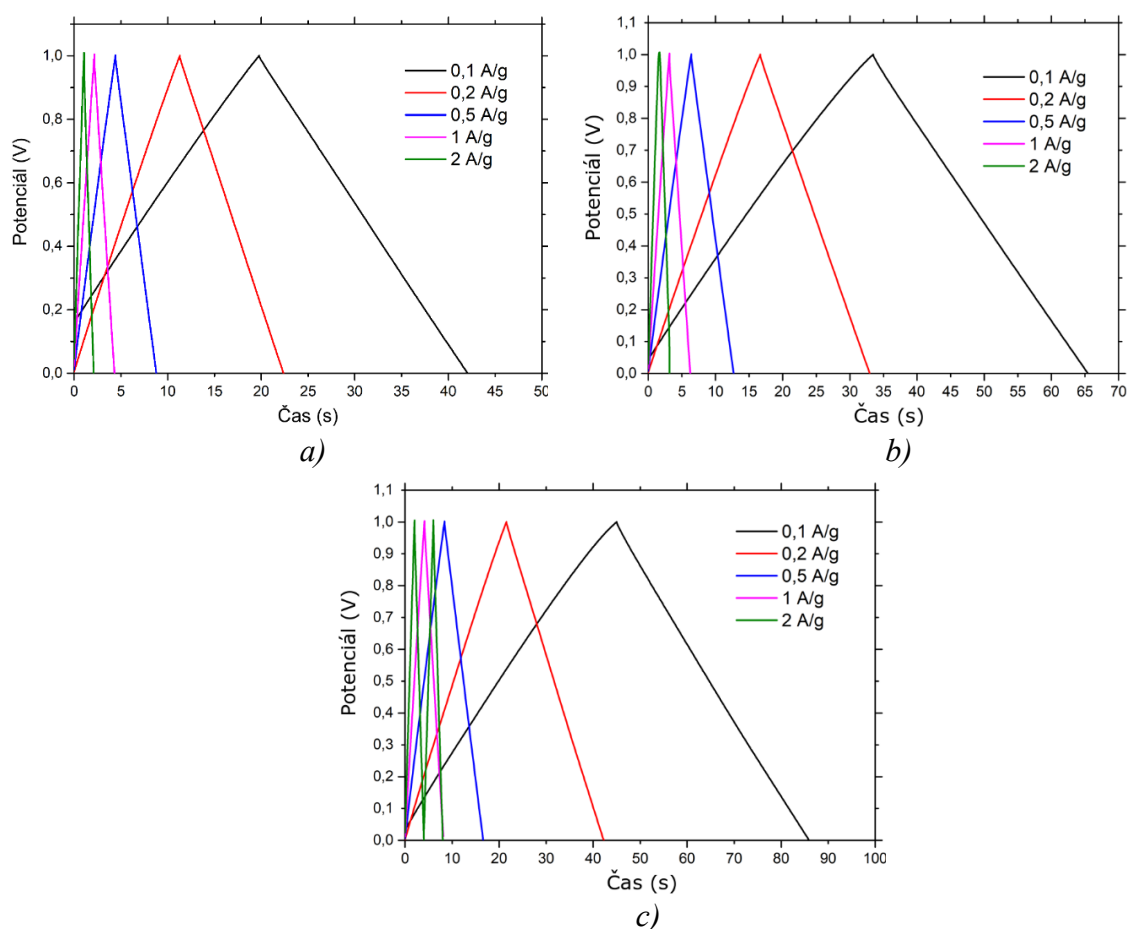
Obrázek 26: Graf měření galvanostatického nabíjení/vybíjení pro rozdílné typy vzorků (homogenní, fázově separovaný, porézní)



Obrázek 27: Graf cyklické stability trojice připravených filmů. Vnější graf zobrazuje cyklickou stabilitu s osou y v rozmezí 0–100 %. Pro lepší přehlednost je vložen vnitřní graf, který zobrazuje cyklickou stabilitu s osou y v rozmezí 90–103 %.

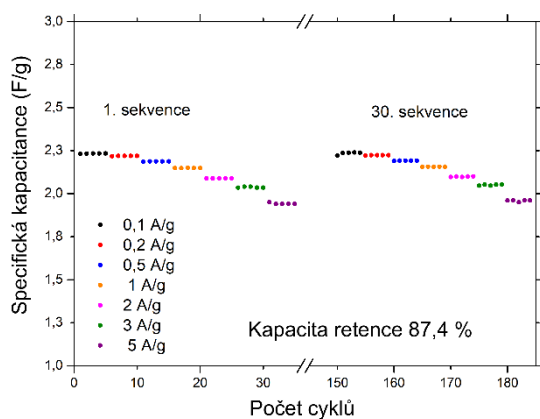
3.2.3 Zátěžový test materiálu

Zátěžový test materiálu (rate performance test) byl proveden pro trojici vzorků PEDOT:PSS (homogenní, fázově separovaný, porézní) při různých proudových hustotách (Obr. 28). Symetrický tvar křivek nabíjecích a vybíjecích cyklů napovídá dobrému reverzibilnímu procesu, bez vnějších degradací polymeru nebo elektrolytu. Probíhající proces je EDLC s povrchovou pseudokapacitancí. Při tvorbě fázové separace a porézní struktury mají vzorky zvýšenou specifickou kapacitanci.

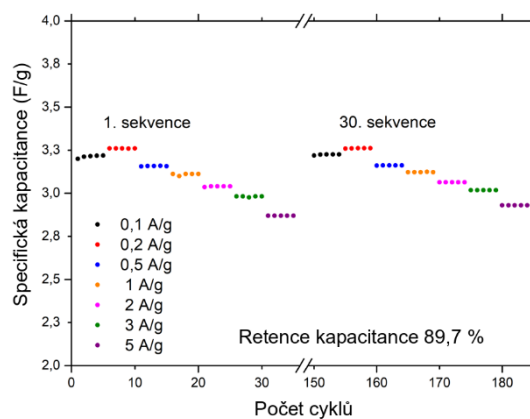


Obrázek 28: Grafy z měření galvanostatického nabíjení a vybíjení pro rozdílné proudové hustoty; (a) homogenní film; (b) fázově separovaný film; (c) porézní film

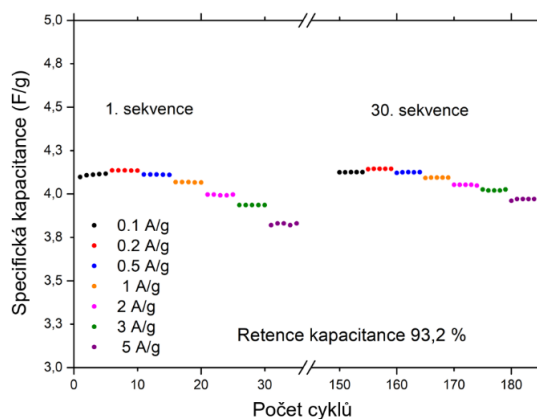
Pro trojici polymerních vzorků byla vypočítána retenční kapacitance od 1. cyklu do posledního při rozdílných proudových hustotách (Obr. 29). Pro homogenní film je retenční kapacitance 87,4 %, pro fázově separovaný film 89,7 % a pro porézní 93,2 %. Vzorek více degradoval v důsledku aplikování rozdílných proudových hustot. Se zvyšující se proudovou hustotou (s větší rychlostí nabíjení) klesá schopnost materiálu pojmout ionty.



a)



b)

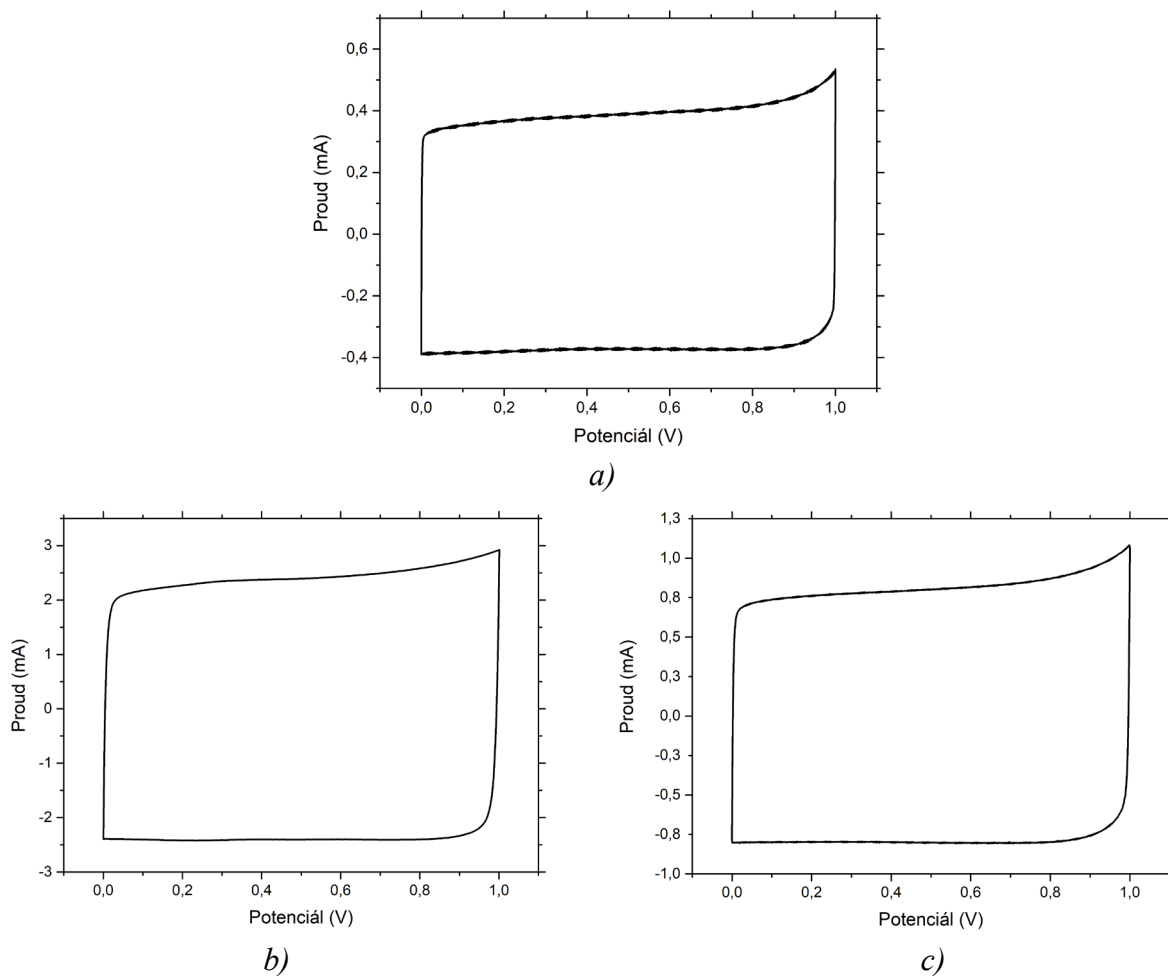


c)

Obrázek 29: Grafy pro změřené rate performance testy; (a) homogenní film; (b) fázově separovaný film; (c) porézní film

3.2.4 Cyklická voltametrie

Z výsledných křivek cyklické voltametrie lze zjistit, o jaký typ chování kondenzátorů se jedná. Testy cyklické voltametrie ukázaly obdélníkový tvar křivky (Obr. 30). Filmy vykazují dobré reverzibilní chování a z tvaru voltamogramu je možné usuzovat, že se jedná o EDLC se slabým pseudokapacitním chováním.⁵³



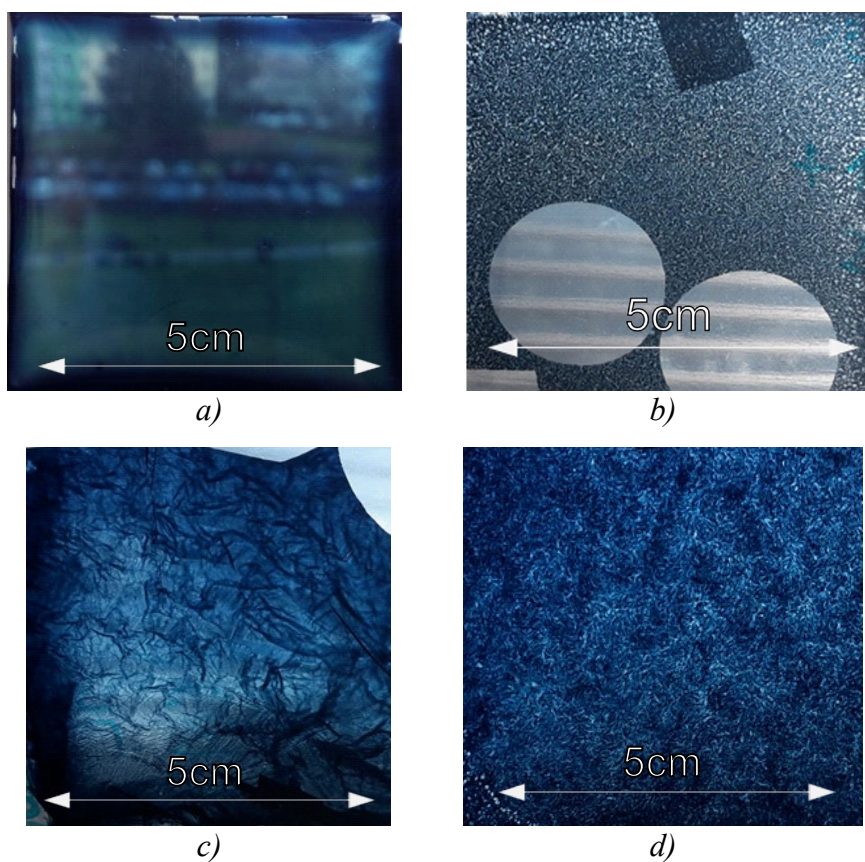
Obrázek 30: Cyklické voltamogramy zobrazující EDLC s povrchovou pseudokapacitancí. (a) homogenní film; (b) fázově separovaný film; (c) porézní film

3.3 Morfologie a struktura

Rozdílný vzhled filmů byl pozorovatelný pouhým okem, jak je zřejmé ze snímků pořízených digitálním fotoaparátem na Obr. 31. Při zamrazení vzorku na teplotu $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo k fázové separaci polymerů PEDOT a PSS ve tvaru drobných jehliček (Obr. 31 c), zatímco při teplotě $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ dojde vlivem separace obou polymerů k tvorbě ostrůvkovitých zrn (Obr. 31 d).

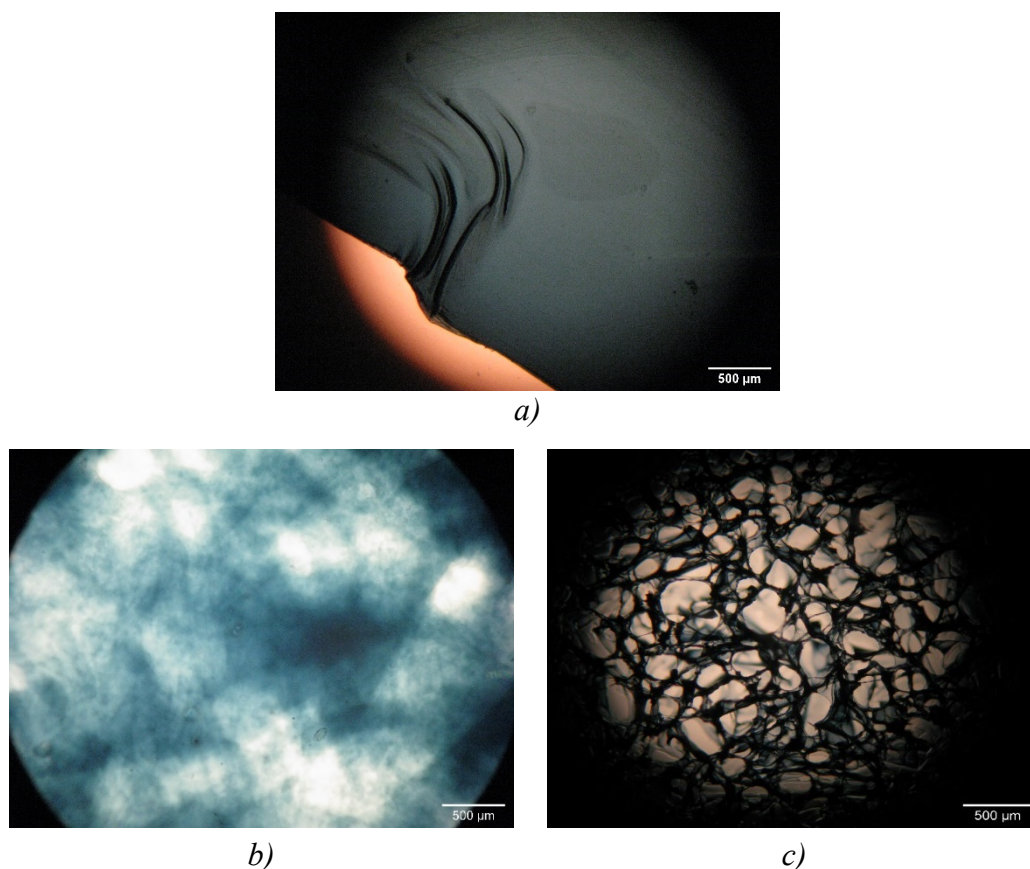
PEDOT:PSS vykazuje známky fázové separace pouze při zmrazení. Dojde k vytvoření ostrůvkovité struktury. Tmavá místa reprezentují PEDOT bohatou fázi a světlá pak PSS fázi. Jednotlivé domény PEDOT fázi mají velikost v řádech stovek mikrometrů a jsou pozorovatelné pouhým okem.

Separace na makro úrovni byla řešena například v článku od Ouyang et al.⁵⁴, kdy samotná separace polymerů byla způsobena přidáním sekundárního dopantu (polyhydroxy alkoholů). Naprostá většina publikací se však zabývá fázovou separací v nanoměřítku.^{33,55}



Obrázek 31: Digitální fotografie pořízené mobilním telefonem. (a) homogenní film; (b) porézní film; (c) fázově separovaný film teplotou $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) fázově separovaný film teplotou $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$

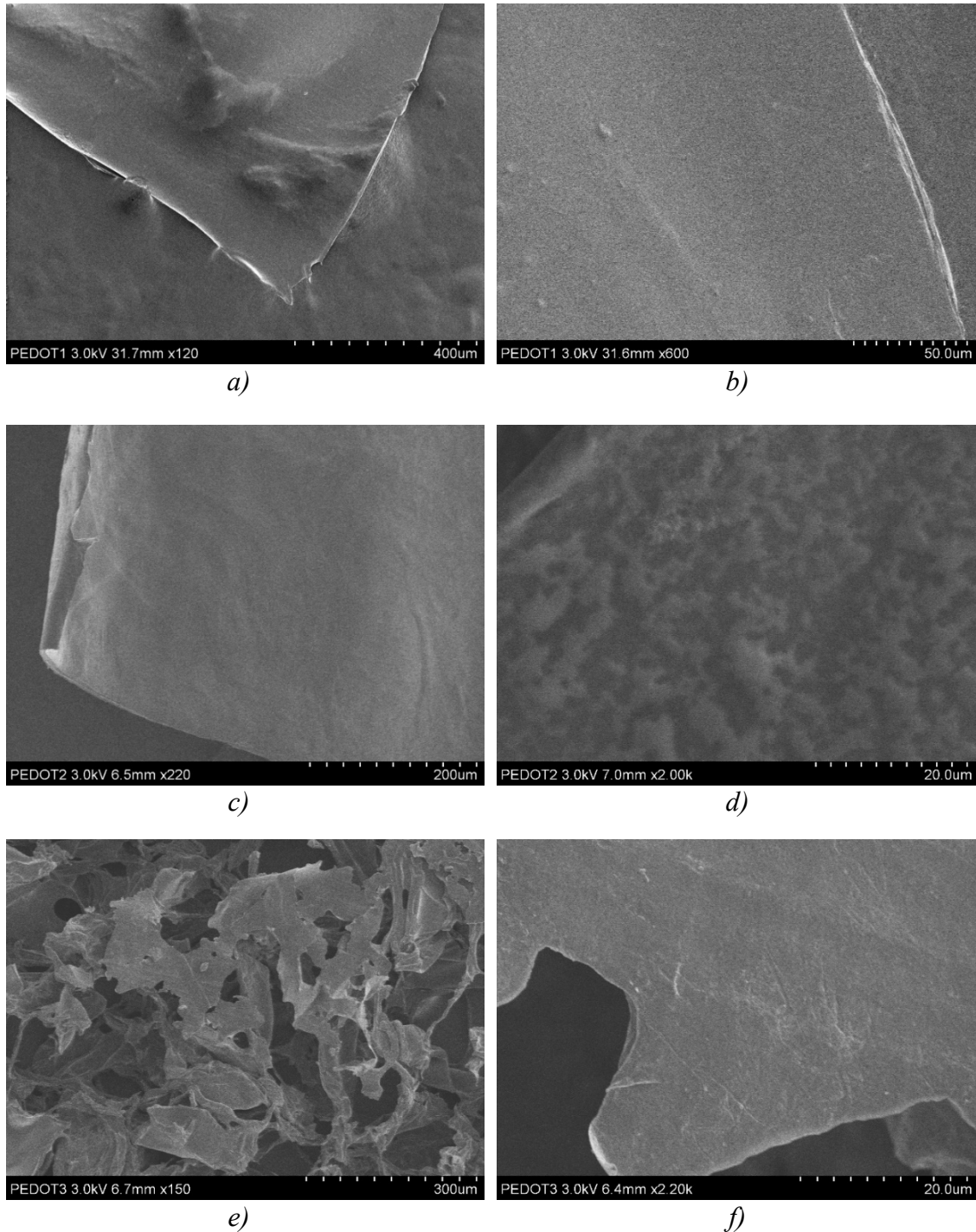
Pro podrobnější zobrazení byly filmy PEDOT:PSS vyfoceny pod optickým mikroskopem (Obr. 32 a-d). Homogenní film (Obr. 32 a) měl tendenci se přehýbat a lepit k sobě samému, což je patrné na samotném snímku a manipulace s ním tak byla náročnější. Na následujícím snímku (Obr. 32 b) je znázorněn fázově separovaný film. Fázová separace není ostrý přechod z čistého PEDOT na čistý PSS, ale postupně ubývá (resp. přibývá) jedné složky a naopak. Fázová separace do tzv. ostrůvků je způsobena zamrazením vzorku. Snímek na Obr. 32 c) ukazuje typickou porézní strukturu lyofilizovaného filmu PEDOT:PSS. Většinu prostoru filmu tvoří prázdná místa – póry. Je zde viditelná velká propojenost pórů.



Obrázek 32: Snímky z optického mikroskopu. (a) homogenní film; (b) fázově separovaný film; (c) porézní film

Nejpodrobnější vhled do rozdílné struktury připravených filmů byl proveden pomocí skenovací elektronové mikroskopie (Obr. 33 a-f). Homogenní film (Obr. 33 a, b) nevykazuje žádné charakteristické rysy. U fázově separovaného filmu (Obr. 33 c, d) je možné si všimnout patrné separace při přiblížení. Jedná se patrně o separovaný PEDOT od PSS. Na třetím snímku je zachycen porézní PEDOT:PSS (Obr. 33 e, f). Je zde vidět

porézní struktura materiálu, která byla obdobná u všech ostatních porézních vzorků. Velikost pórů se pohybuje v rozmezí 100–200 μm .



Obrázek 33: Struktura polymerních filmů. (a, b) homogenní film; (c, d) fázově separovaný film; (e, f) porézní film

Porézní struktura byla vytvořena s cílem zvětšit specifický povrch materiálu a zlepšit tak jeho výkon v rámci kapacitance. Na připravených vzorcích proto byla provedena fyzisorpční analýza. Hodnoty specifického povrchu připravených vzorků jsou shrnuty v Tab. 9. Porézní aerogely vytvořené lyofilizací jsou širší než jejich neporézní protějšky, což indikuje, že nabobtnalý polymer si udrží svůj objem a po sublimaci vody vznikne prázdný prostor. V materiálu je velká propojenost pórů. Vytvořením porézní struktury byl specifický povrch filmu zvětšen dvojnásobně.

Tabulka 9: Plochy povrchů trojice vzorků.

Vzorek	Specifický povrch ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Homogenní	13,7
Fázově separovaný	16,1
Porézní	26,1

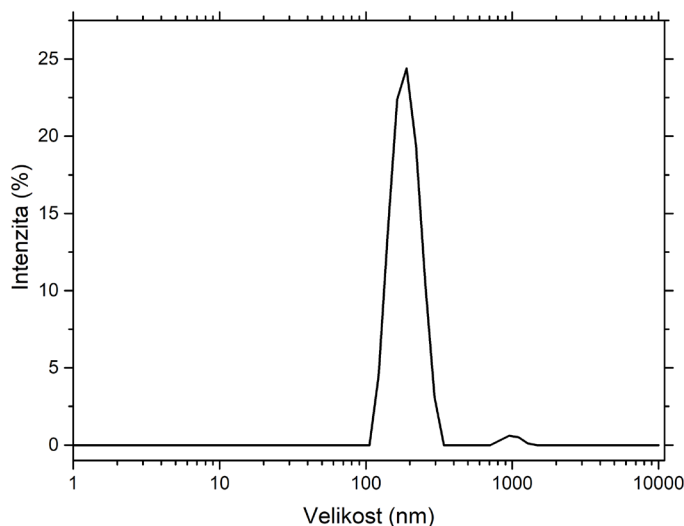
Zvětšením plochy povrchu byl vytvořen větší prostor pro umístění iontů. Porézní PEDOT:PSS je možné také využít v oblasti tkáňového inženýrství, kde může být použit jako nosič buněk určený pro jejich růst.^{37,56}

Je také nutné se vyjádřit k mechanickým vlastnostem filmů, jelikož se od sebe liší. Homogenní vzorek se snadno ohýbal a vlnil. Jeho nevýhoda byla také nadměrná lepivost. Naproti tomu porézní vzorek lepivý nebyl. Manipulace byla snadnější oproti ostatním. Navíc byl stále flexibilní a ohebný.

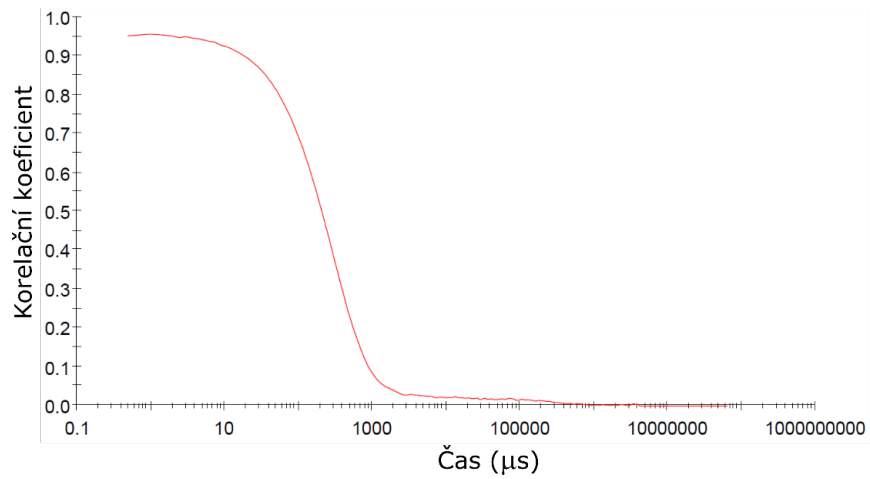
3.4 Charakterizace částic RuO₂ a MnO₂

Po dosažení reprodukovatelných a opakovatelných výsledků v rámci přípravy porézního filmu byla dále snaha zlepšit hodnoty specifické kapacity částicemi oxidů kovů. Byli vybráni dva zástupci – oxid rutheničitý a oxid manganičitý. Oxid rutheničitý a oxid manganičitý byly vybrány z důvodu reportované velké specifické kapacity, a tudíž potenciálního zlepšení specifické kapacity polymerního kompozitu.

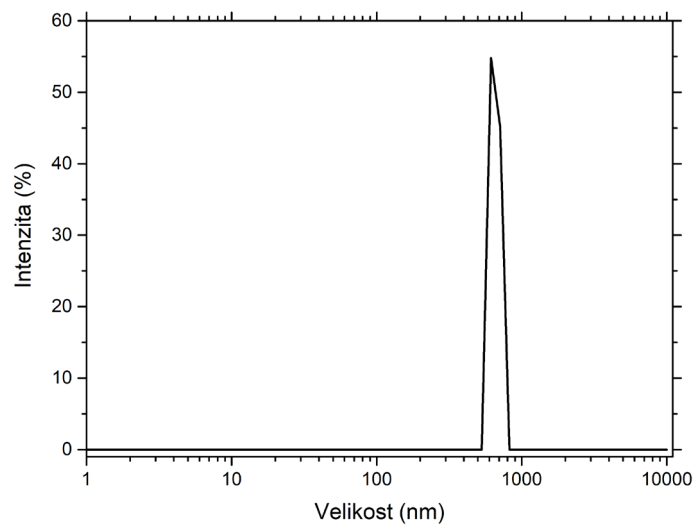
Metoda dynamického rozptylu světla umožnila rychlé charakterizování velikostí částic ihned po samotné přípravě. Částice RuO₂ mají dle intenzitní distribuce velikost kolem 190 nm (Obr. 34). Dle korelační funkce (Obr. 35) mají částice RuO₂ menší polydisperzitu ve srovnání s MnO₂ (Obr. 36). Podobně byly charakterizovány částice MnO₂. Maximum intenzitní distribuce bylo změřeno kolem 738 nm. Připravené MnO₂ mají velkou polydisperzitu, proto dochází k nepřesnému měření velikosti částic. Vysoký stupeň polydisperzity potvrzuje tvar korelační funkce (Obr. 37). Intenzitní distribuce je citlivá na velké částice, a tak lze na základě daných výsledků usuzovat, že je disperze tvořena menšími částicemi, ale vyskytují se zde také agregáty.



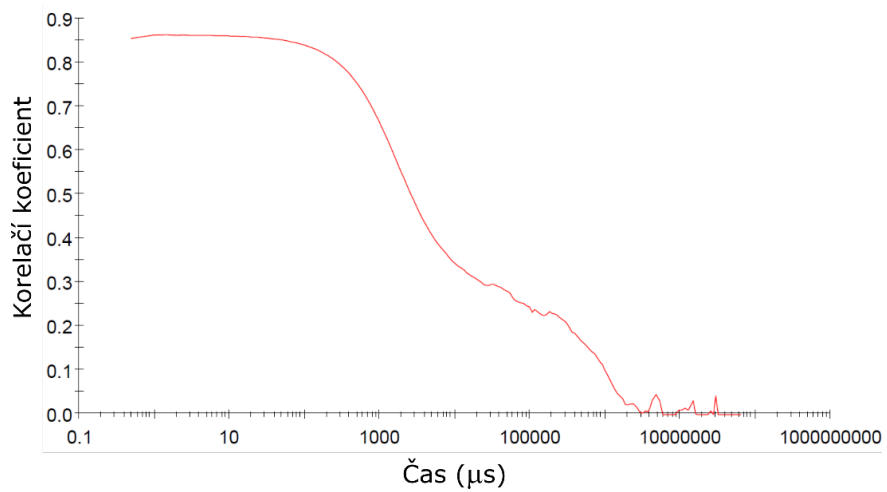
Obrázek 34: DLS graf RuO₂. Distribuce dle intenzity



Obrázek 35: Korelační funkce RuO_2

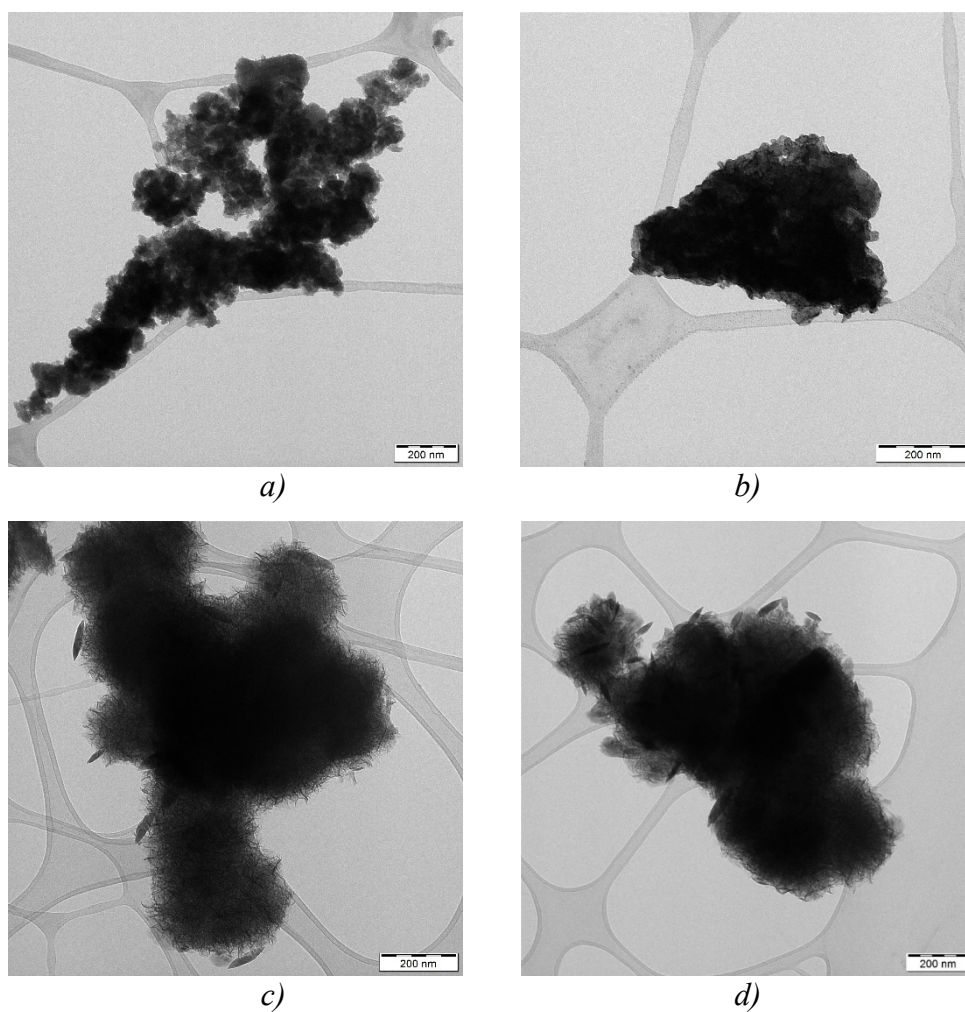


Obrázek 36: DLS graf MnO_2 . Distribuce dle intenzity



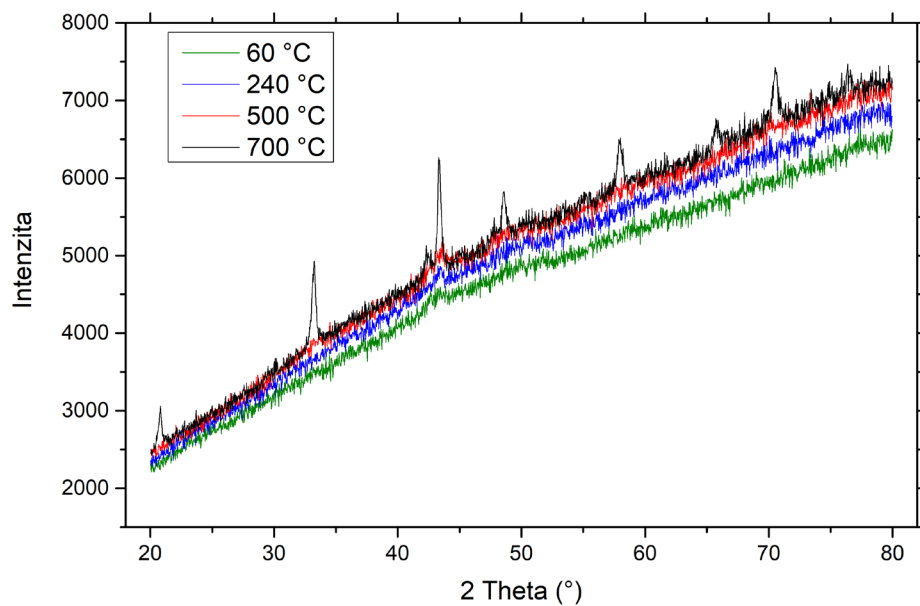
Obrázek 37: Korelační funkce pro MnO_2

Připravené částice RuO_2 a MnO_2 byly dále pozorovány mikroskopií TEM (Obr. 38 a-d). Na snímcích je viditelná agregace částic. Samotné částice mají velikost ve stovkách nanometrů. Velikost RuO_2 se shoduje s výsledky z DLS, nicméně u MnO_2 bylo pravděpodobně přítomno větší množství agregátů, které ovlivnily výsledky měření DLS. Částice tvoří agregáty (snímky 39. a) a c)) o velikosti mikrometrů. Tyto agregáty se projeví při měření DLS.



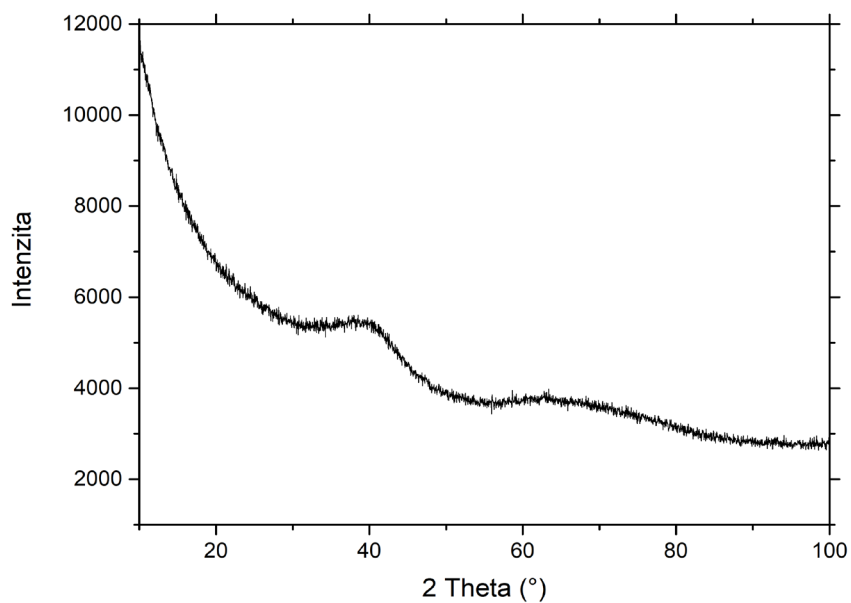
Obrázek 38: Částice použitých oxidů kovů zobrazené metodou TEM; (a,b) částice RuO_2 ; (c,d) částice MnO_2

Jak již bylo v rámci literární rešerše uvedeno, amorfni nebo krystalická struktura částic má zásadní vliv na výsledné elektrochemické vlastnosti. Vyšší hodnoty specifické kapacity mají obvykle amorfni částice oproti krystalickým. Spektrum na Obrázku 39. ukazuje změnu v krystalické struktuře při žihání částic MnO_2 . Z počáteční amorfni fáze částic postupně přecházejí na krystalickou strukturu. U spektra MnO_2 je možné vidět dva hlavní píky při 33° a 43° .



Obrázek 39: Graf pro XRD spektrum MnO₂

Taktéž částice RuO₂ vykazují amorfní strukturu (Obr. 40). Tyto částice byly žihány na 70 °C . U úhlu 40° se začíná tvořit pík, který by se pravděpodobně zvyšoval při dalším žihání.



Obrázek 40: Graf pro XRD spektrum RuO₂

3.5 Elektrochemická charakterizace kompozitu PEDOT:PSS s připravenými částicemi

Pro zlepšení elektrochemických charakteristik byly do porézního filmu přidány připravené částice RuO₂ a MnO₂. Tyto oxidy kovů by měly dle dostupné literatury poskytnout zvýšení specifické kapacity.^{41,57-62}

Porézní polymerní filmy s přidávanými částicemi RuO₂ a MnO₂ byly testovány metodou galvanostatického nabíjení/vybíjení. Otestovány byly rozdílné hmotnostní poměry částic ku polymeru (1:1 a 10:1) (Obr. 41).

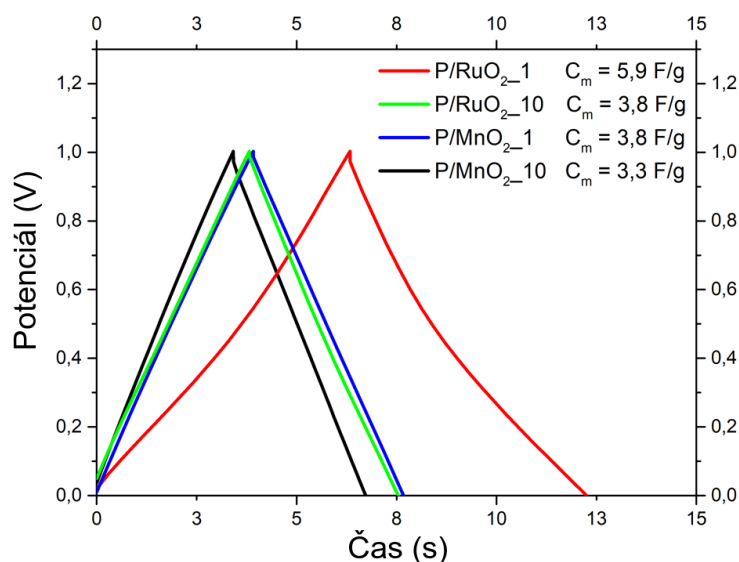
S přidávanými částicemi oxidů kovu zůstaly filmy nadále flexibilní a ohebné. Výsledky z měření konduktivity PEDOT:PSS s přidávanými částicemi RuO₂ a MnO₂ jsou shrnuty v Tab. 10, dále jsou shrnuty výsledky měření kapacity v Tab. 11.

Tabulka 10: Souhrn konduktivit porézního filmu s přidávanými částicemi (PEDOT:PSS = P)

Vzorek	Poměr	Konduktivita (S·m ⁻¹)	Rezistivita (Ω·m)	Plošný odpor (Ω·m ⁻¹)
P / RuO ₂ _10	10:1	3·10 ³	3,3·10 ⁻⁴	11
P / RuO ₂ _1	1:1	1·10 ³	1·10 ⁻³	16,4
P / MnO ₂ _10	10:1	5·10 ²	1,9·10 ⁻³	63,7
P / MnO ₂ _1	1:1	1,7·10 ²	9,2·10 ⁻³	138,8

Tabulka 11: Specifické kapacity PEDOT:PSS s oxidy kovů (PEDOT:PSS = P)

Vzorek	Poměr	Specifická kapacita (F·g ⁻¹)	Retence kapacity po 50 000 cyklech (%)
P / RuO ₂ _10	10:1	3,8	98,7
P / RuO ₂ _1	1:1	5,9	85,3
P / MnO ₂ _10	10:1	3,8	97,9
P / MnO ₂ _1	1:1	3,3	98,2



Obrázek 41: Graf měření galvanostatického nabíjení/vybíjení pro rozdílné množství přidávaných částic oxidů kovů do PEDOT:PSS

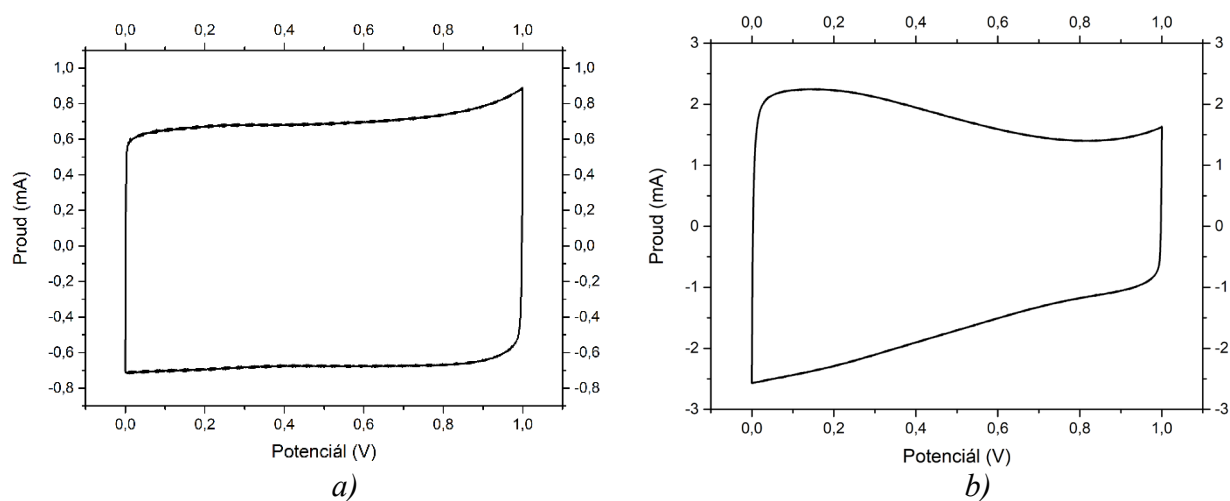
Specifická kapacitance klesla u vzorku P/RuO₂_10 na 98,7 % své původní hodnoty, u vzorku P/MnO₂_10 na 97,9 %; u vzorku P/RuO₂_1 na 85,3 % a u vzorku P/MnO₂_1 na 98,2 %. Specifická kapacitance nebyla po přidání oxidů kovů výrazně zvětšena. Je pravděpodobné, že částice oxidů kovů byly zalepeny v polymerní struktuře, a proto nebyl zcela využit jejich potenciál. To je možné pozorovat na snímcích ze SEM (více v kapitole 3.6). Nicméně stabilita (retence) v rámci GCD zůstala bez větších změn. Oba filmy byly stále stabilní i po dobu několika desetitisíců cyklů.

Elektrochemické experimenty byly standardně prováděny ve vodném elektrolytu Li₂SO₄ o koncentraci 1 mol·l⁻¹. Pro připravený porézní film s částicemi RuO₂ a MnO₂ byly také otestovány elektrolyty 1 mol·l⁻¹ H₂SO₄ a 1 mol·l⁻¹ KOH. V těchto elektrolytech se zvýšila specifická kapacitance filmu s částicemi RuO₂, avšak docházelo k degradaci elektrodového materiálu. Hydratovaná forma RuO₂ umožní lepší transport iontů, které mají navíc menší velikost.

Pro srovnání je možné uvést výsledky z publikovaných článků, kde se autoři věnovali podobné studii. Yang et al. se podařilo se dosáhnout specifické kapacitance kompozitního filmu 321,4 F·g⁻¹ při 0,5 A·g⁻¹, nicméně cyklická stabilita byla 90 % po pouhých 4000 cyklech.⁵⁷ Ve studii (Ranjusha et al.) mělo samotné PEDOT:PSS velmi nízkou cyklickou stabilitu, po pouhých 1000 cyklech klesla na 67 %, nicméně po přidání MnO₂ si vzorek udržel svou stabilitu.⁵⁸ Chen et al. se podařilo docílit 92% cyklickou

stabilitu po 5500 cyklech přípravě kompozitu PEDOT:PSS/MnO₂/PEDOT.⁵⁹ V publikovaných článcích se tedy většinou vyskytuje zvýšená specifická kapacitance materiálu, nicméně cyklická stabilita je velmi malá.

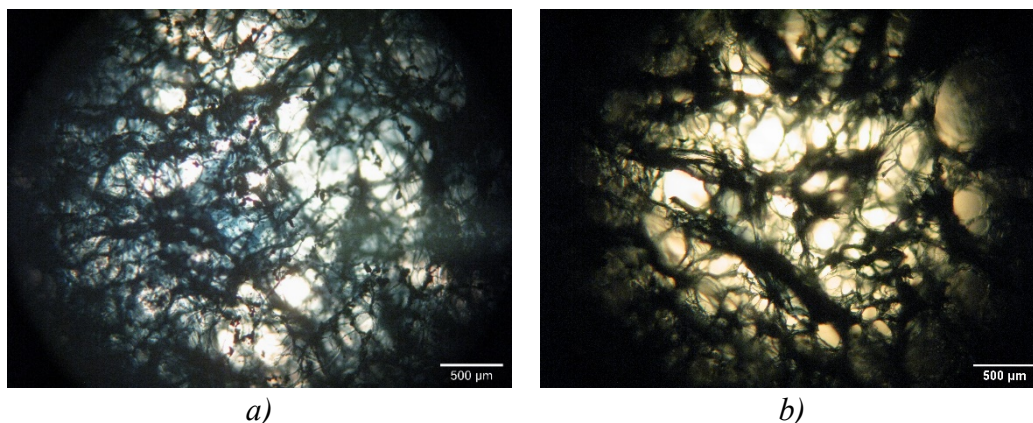
Z měření cyklické voltametrie PEDOT:PSS filmů s přidáním částicemi je možné zjistit stabilitu vzorku. Vzorek s přidáním částicemi MnO₂ (P/MnO₂_1) má obdélníkový charakter, vykazuje stabilní a reverzibilní chování (Obr. 42 a). Z tvaru křivky je možné usuzovat, že se jedná o EDLC kondenzátor se známkami povrchové pseudokapacitance. Vzorek s přidáním částicemi RuO₂ (P/RuO₂_1) má deformovaný tvar křivky (Obr. 42 b). Je možné, že dochází k degradaci vzorku a zhoršení celkové stability.



Obrázek 42: Cyklické voltamogramy zobrazující pseudokapacitance vzorků; (a) P/MnO₂_1 porézní film s přidáním MnO₂ (poměr 1:1); (b) P/RuO₂_1 porézní film s přidáním RuO₂ (poměr 1:1)

3.6 Morfologie kompozitu PEDOT:PSS s připravenými částicemi

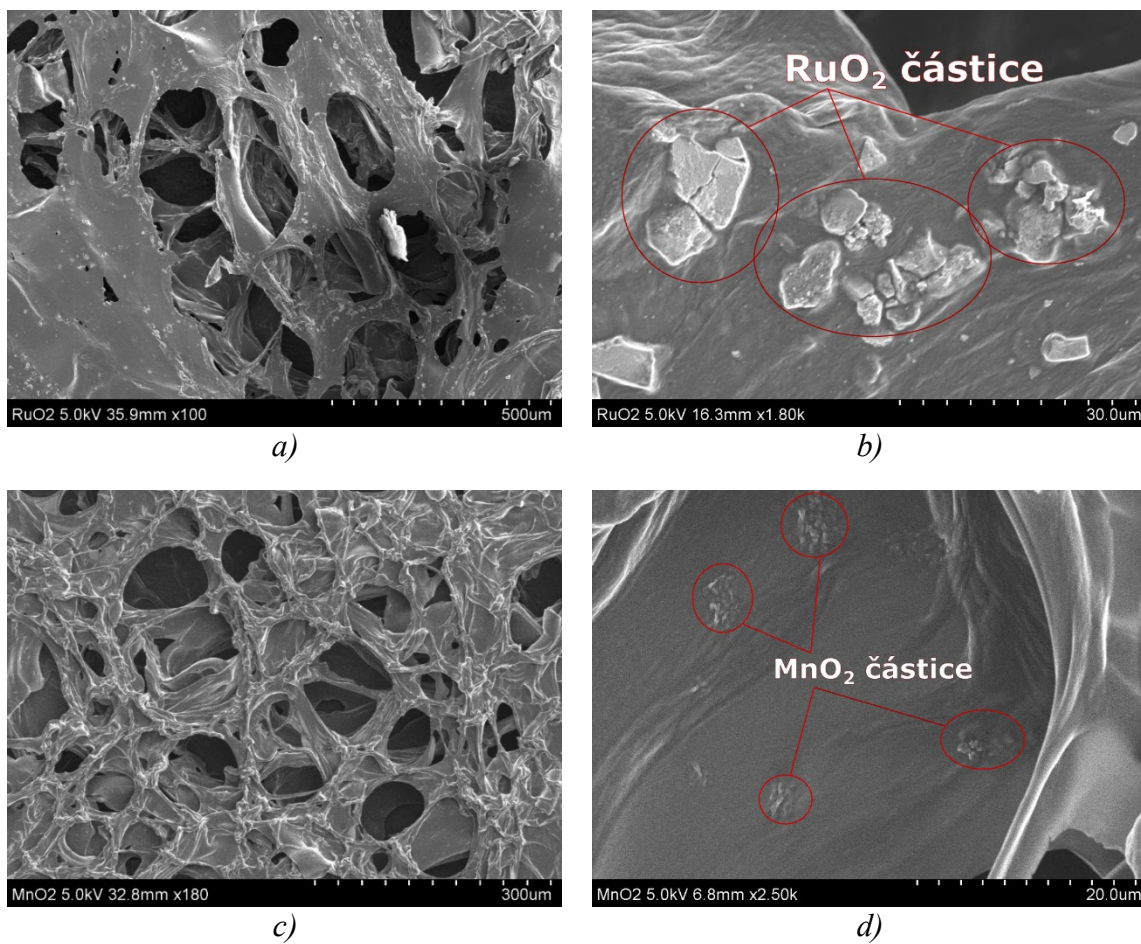
Porézní filmy PEDOT:PSS s přidanými částicemi byly vyfoceny pod optickým mikroskopem (Obr. 43). Při přidavku částic MnO_2 nebo RuO_2 dojde k potrhání struktury polymeru (viditelné na Obr. 43 a), b)). Částice se zachytí nejen do pórů, ale také se uzavřou v polymerní struktuře.



Obrázek 43: (a) *P/RuO₂_1* porézní film s RuO_2 ; (b) *P/MnO₂_1* porézní film s MnO_2

Pro detailnější pohled na strukturu byly vzorky podrobeny skenovací elektronové mikroskopii. Na snímcích Obr. 44 a) a c) je vidět porézní struktura filmu s přidanými částicemi. Při pohledu na snímek a, b) jsou vidět drobné částice umístěné na polymerní struktuře. Jedná se patrně o přidané RuO_2 částice. Jedna z nevýhod RuO_2 je náchylnost částic k agregaci. Podle článků^{60,63} PEDOT:PSS zabrání agregaci RuO_2 stericou a elektrostatickou stabilizací. Nicméně zde na snímcích je viditelná agregace částic.

Na snímcích Obr. 44 c) a d) je kompozitní struktura s přidanými částicemi MnO_2 . Částice jsou viditelné až při větším zvětšení. Vzhledem k tomu, že se zvýšila hmotnost i tloušťka filmu, částice budou pravděpodobně zalepeny v polymerní struktuře.



Obrázek 44: Struktura porézních filmů s přidanými oxidy kovů. (a,b) P/RuO₂_1 porézní film s přidanými RuO₂ (poměr 1:1); (c,d) P/MnO₂_1 porézní film s přidanými MnO₂ (poměr 1:1)

4 Závěr

Hlavním cílem této diplomové práce byla příprava samonosných vodivých porézních PEDOT:PSS filmů. Byly připraveny tenké filmy metodou „drop-casting“, kde tloušťka filmu byla řízena objemem. V rámci optimalizace přípravy byla vybrána teflonová fólie jako ideální povrch pro tvorbu filmů. Připravené filmy jsou flexibilní, elektricky vodivé a také mají kapacitanci vlastnosti. Byly připraveny tři typy PEDOT:PSS filmů: homogenní, fázově separovaný a porézní.

Podařilo se vytvořit stabilní a reprodukovatelné polymerní filmy. Homogenní film byl náročný na manipulaci a měl nejnižší specifickou kapacitanci. Při vytvoření porézní struktury se specifická kapacitance zvýšila dvojnásobně (z hodnoty $2,1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ na $4,1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$), a i přes porézní strukturu si vzorek stále udržel svou cyklickou stabilitu a flexibilitu. Vytvořením porézní struktury v materiálu se nesnížila jeho konduktivita, která byla v rozmezí 10^2 – $10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Navíc se vylepšily mechanické vlastnosti filmu. Trojice polymerních filmů byla testována na cyklickou stabilitu po dobu 50 000 cyklů při proudové hustotě $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. Vzorky vykazovaly vynikající stabilitu, retence kapacitance neklesla pod 97 %.

Vedlejším cílem byla příprava aditiv pro polymerní filmy. Jako aditiva byly zvoleny oxid rutheničitý a oxid manganičitý. Připravené částice měly amorfni charakter a velikost ve stovkách nanometrů, nicméně se shlukovaly do větších agregátů o velikosti mikrometrů. Z připravených částic byly připraveny kompozitní filmy. Tyto kompozity byly elektrochemicky charakterizovány stejným způsobem jako samotné polymerní filmy. Pro srovnání vzorků byly pořízeny také snímky ze skenovací elektronové mikroskopie a optické mikroskopie. I po přidavku částic do polymerní matrice se nezhoršily vlastnosti materiálu. Film byl stále elektricky vodivý, cyklicky velmi stabilní a flexibilní.

5 Summary

The main goal of the master's thesis was the preparation of a free-standing conductive PEDOT:PSS sheets. Thin films were prepared by drop-casting technique, where the thickness of a film was controlled by volume. As an ideal surface for the creation of films was chosen a teflon surface. Fabricated films are flexible, electrically conductive and also have capacitance properties. Three types of PEDOT:PSS samples were prepared, whose properties were compared. Homogeneous, phase-separated and porous.

Stable and reproducible polymer films were created. The manipulation with a homogeneous film was difficult. By creating a porous structure, the specific capacitance was doubled (from the value $2.1 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ to $4.1 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), and even with the porous structure, the sample keeps its cyclic stability and flexibility. By creating a porous structure, the conductivity remained at the same value, which was in a range of 10^2 – $10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Furthermore the mechanical properties were improved. Triad of polymer films were tested by cyclic stability for 50 000 cycles at current density $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. Samples are shown excellent stability, the capacity retention did not drop under 97 %.

A secondary goal was the synthesis of additives for polymer films. As additives were selected ruthenium (IV) oxide and manganese (IV) oxide. Particles of oxides were synthesized and characterized by x-ray powder diffraction, dynamic light scattering and transmission electron microscopy.

Prepared particles had amorphous character and size in hundreds of nanometres. Nevertheless, they created larger aggregates with the size of micrometres. Together with the prepared particles the composite films were fabricated. These composites were electrochemically characterized by the same methods as pristine polymer films. For the comparison of samples, the images from scanning electron microscopy were taken. Even with added particles into the polymer matrix, the properties of the material did not deteriorate. The film was still electrically conductive, very stable and flexible.

6 Použitá literatura

1. Zhu, C., Lu, R., Tian, L. & Wang, Q. The Development of an Electric Bus with Super-Capacitors as Unique Energy Storage. in *Vehicle Power and Propulsion Conference* 1–5 (IEEE, 2006).
2. Inzelt, G. Applications of Conducting Polymers. in *Conducting Polymers* (Springer Berlin Heidelberg, 2012).
3. Snook, G. A., Kao, P. & Best, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J. Power Sources* **196**, 1–12 (2011).
4. Wang, G., Zhang, L. & Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev* **41**, 797–828 (2012).
5. Xu, S. *et al.* High-Performance PEDOT:PSS Flexible Thermoelectric Materials and Their Devices by Triple Post-Treatments. *Chem. Mater.* **31**, 5238–5244 (2019).
6. Nardes, A. M. *On the conductivity of PEDOT:PSS thin films*. Disertační práce. (Technische Universiteit Eindhoven, 2007).
7. Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K. & Lee, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 783–810 (2009).
8. Banerjee, J., Dutta, K., Kader, M. A. & Nayak, S. K. An overview on the recent developments in polyaniline-based supercapacitors. *Polym. Adv. Technol.* **30**, 1902–1921 (2019).
9. Elschner, A. PEDOT:PSS. in *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer* (CRC Press, 2011).
10. Kim, B. K., Sy, S., Yu, A. & Zhang, J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. in *Handbook of Clean Energy Systems* (John Wiley & Sons, Ltd, 2015).
11. Sun, S.-S. & Dalton, L. R. Charge Transport in Conducting Polymers. in *Introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices* (CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017).
12. Rasmussen, S. Low-Bandgap Polymers. in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (eds. Kobayashi, S. & Müllen, K.) (Springer Berlin Heidelberg, 2013).
13. Sun, K. *et al.* Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **26**, 4438–4462 (2015).
14. Liu, C. *et al.* Highly conducting free-standing poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) films with improved thermoelectric performances. *Synth. Met.* **160**, 2481–2485 (2010).
15. Zhao, Z. *et al.* PEDOT-based composites as electrode materials for supercapacitors. *Nanotechnology* **27**, 042001 (2016).
16. Xia, Y., Sun, K. & Ouyang, J. Highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) films treated with an amphiphilic fluoro compound as the transparent electrode of polymer solar cells. *Energy Env. Sci* **5**, 5325–5332 (2012).
17. Xia, Y. & Ouyang, J. Anion effect on salt-induced conductivity enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) films. *Org. Electron.* **11**, 1129–1135 (2010).
18. Xia, Y., Sun, K. & Ouyang, J. Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices. *Adv. Mater.* **24**, 2436–2440 (2012).

19. Ouyang, J. Solution-Processed PEDOT:PSS Films with Conductivities as Indium Tin Oxide through a Treatment with Mild and Weak Organic Acids. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 13082–13088 (2013).
20. Mukherjee, S. *et al.* Solution-Processed Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Thin Films as Transparent Conductors: Effect of p-Toluenesulfonic Acid in Dimethyl Sulfoxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 17792–17803 (2014).
21. Kim, N. *et al.* Highly Conductive PEDOT:PSS Nanofibrils Induced by Solution-Processed Crystallization. *Adv. Mater.* **26**, 2268–2272 (2014).
22. Cho, B. *et al.* Single-Crystal Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanowires with Ultrahigh Conductivity. *Nano Lett.* **14**, 3321–3327 (2014).
23. Gueye, M. N., Carella, A., Faure-Vincent, J., Demadrille, R. & Simonato, J.-P. Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review. *Prog. Mater. Sci.* **108**, 100616 (2020).
24. Martin, D. C. *et al.* The Morphology of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Polym. Rev.* **50**, 340–384 (2010).
25. Kirchmeyer, S. & Reuter, K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *J. Mater. Chem.* **15**, 2077 (2005).
26. Lefebvre, M., Qi, Z., Rana, D. & Pickup, P. G. Chemical Synthesis, Characterization, and Electrochemical Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene-4-sulfonate) Composites. *Chem. Mater.* **11**, 262–268 (1999).
27. Lang, U., Müller, E., Naujoks, N. & Dual, J. Microscopical Investigations of PEDOT:PSS Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1215–1220 (2009).
28. Nardes, A. M. *et al.* Microscopic Understanding of the Anisotropic Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films. *Adv. Mater.* **19**, 1196–1200 (2007).
29. Rivnay, J. *et al.* Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nat. Commun.* **7**, 11287 (2016).
30. Wei, Q., Mukaida, M., Naitoh, Y. & Ishida, T. Morphological Change and Mobility Enhancement in PEDOT:PSS by Adding Co-solvents. *Adv. Mater.* **25**, 2831–2836 (2013).
31. Volkov, A. V. *et al.* Understanding the Capacitance of PEDOT:PSS. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1700329 (2017).
32. Donoval, M. *et al.* Relation between secondary doping and phase separation in PEDOT:PSS films. *Appl. Surf. Sci.* **395**, 86–91 (2017).
33. Palumbiny, C. M. *et al.* Molecular Reorientation and Structural Changes in Cosolvent-Treated Highly Conductive PEDOT:PSS Electrodes for Flexible Indium Tin Oxide-Free Organic Electronics. *J. Phys. Chem. C* **118**, 13598–13606 (2014).
34. Wu, D. *et al.* Design and Preparation of Porous Polymers. *Chem. Rev.* **112**, 3959–4015 (2012).
35. Hentze, H.-P. & Antonietti, M. Porous polymers and resins for biotechnological and biomedical applications. *Rev. Mol. Biotechnol.* **90**, 27–53 (2002).
36. Berro, S., El Ahdab, R., Hajj Hassan, H., Khachfe, H. M. & Hajj-Hassan, M. From Plastic to Silicone: The Novelties in Porous Polymer Fabrications. *J. Nanomater.* **2015**, 1–21 (2015).
37. Guex, A. G. *et al.* Highly porous scaffolds of PEDOT:PSS for bone tissue engineering. *Acta Biomater.* **62**, 91–101 (2017).
38. Gordon, M. P. *et al.* Soft PEDOT:PSS aerogel architectures for thermoelectric applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **134**, (2017).
39. Liu, R.-S., Zhang, L. & Sun, X. Electrochemical Fundamentals. in *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion: Handbook of Battery Materials* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011).

40. Majumdar, D., Maiyalagan, T. & Jiang, Z. Recent Progress in Ruthenium Oxide-Based Composites for Supercapacitor Applications. *ChemElectroChem* **6**, 4343–4372 (2019).
41. Chang, K.-H. & Hu, C.-C. Hydrothermal Synthesis of Hydrous Crystalline RuO₂ Nanoparticles for Supercapacitors. *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, A466 (2004).
42. Huang, M., Li, F., Dong, F., Zhang, Y. X. & Zhang, L. L. MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **3**, 21380–21423 (2015).
43. Devaraj, S. & Munichandraiah, N. Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties. *J. Phys. Chem. C* **112**, 4406–4417 (2008).
44. Zhang, K. *et al.* Nanostructured Mn-based oxides for electrochemical energy storage and conversion. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 699–728 (2015).
45. Kim, Y. H. *et al.* Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 1076–1081 (2011).
46. Stoller, M. D. & Ruoff, R. S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy Environ. Sci.* **3**, 1294 (2010).
47. Kim, B. K., Sy, S., Yu, A. & Zhang, J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. in *Handbook of Clean Energy Systems* (ed. Yan, J.) 1–25 (John Wiley & Sons, Ltd, 2015).
48. Pal, B., Yang, S., Ramesh, S., Thangadurai, V. & Jose, R. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. *Nanoscale Adv.* **1**, 3807–3835 (2019).
49. Bakandritsos, A., Jakubec, P., Pykal, M. & Otyepka, M. Covalently functionalized graphene as a supercapacitor electrode material. *FlatChem* **13**, 25–33 (2019).
50. Sheet Resistance Equations and Theory | Complete Guide. *Ossila enabling materials science* <https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory> (2020).
51. P.S., J. & Sutrave, D. S. A Brief Study of Cyclic Voltammetry and Electrochemical Analysis. *Int. J. ChemTech Res.* **11**, 77–88 (2018).
52. Elgrishi, N. *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **95**, 197–206 (2018).
53. Ratha, S. & Samantara, A. K. Characterization and Performance Evaluation of Supercapacitor. in *Supercapacitor: Instrumentation, Measurement and Performance Evaluation Techniques* (Springer Singapore, 2018).
54. Ouyang, L., Musumeci, C., Jafari, M. J., Ederth, T. & Inganäs, O. Imaging the Phase Separation Between PEDOT and Polyelectrolytes During Processing of Highly Conductive PEDOT:PSS Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19764–19773 (2015).
55. Kara, M. O. P. & Frey, M. W. Effects of solvents on the morphology and conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, n/a-n/a (2014).
56. Wan, A. M.-D. *et al.* 3D conducting polymer platforms for electrical control of protein conformation and cellular functions. *J. Mater. Chem. B* **3**, 5040–5048 (2015).
57. Yang, Y. *et al.* Manganese dioxide nanoparticle enrichment in porous conducting polymer as high performance supercapacitor electrode materials. *Electrochimica Acta* **165**, 323–329 (2015).
58. Ranjusha, R. *et al.* Supercapacitors based on freeze dried MnO₂ embedded PEDOT:PSS hybrid sponges. *Microporous Mesoporous Mater.* **186**, 30–36 (2014).
59. Chen, Y. *et al.* The preparation and electrochemical properties of PEDOT:PSS/MnO₂/PEDOT ternary film and its application in flexible micro-supercapacitor. *Electrochimica Acta* **193**, 199–205 (2016).

60. Huang, L.-M., Lin, H.-Z., Wen, T.-C. & Gopalan, A. Highly dispersed hydrous ruthenium oxide in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic acid) for supercapacitor electrode. *Electrochimica Acta* **52**, 1058–1063 (2006).
61. Chang, Y. *et al.* High-performance flexible-film supercapacitors of layered hydrous RuO₂/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) through vacuum filtration. *Electrochimica Acta* **283**, 744–754 (2018).
62. McKeown, D. A. *et al.* Structure of Hydrous Ruthenium Oxides: Implications for Charge Storage. *J. Phys. Chem. B* **103**, 4825–4832 (1999).
63. Cho, S., Kim, M. & Jang, J. Screen-Printable and Flexible RuO₂ Nanoparticle-Decorated PEDOT:PSS/Graphene Nanocomposite with Enhanced Electrical and Electrochemical Performances for High-Capacity Supercapacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 10213–10227 (2015).

7 Seznam použitých zkratek

PEDOT	poly(3,4-ethylenedioxythiofen)
PSS	polystyren sulfonát
VP	vodivý polymer
PTSA	para-toluenesulfonic acid (kyselina para-toluensulfonová)
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (nejnižší neobsazený molekulový orbital)
HOMO	highest occupied molecular orbital (nejvyšší obsazený molekulový orbital)
DMSO	dimethyl sulfoxide (dimethylsulfoxid)
EG	ethylene glycol (ethylenglykol)
HIPE	high internal phase emulsion (vysoce disperzní fázová emulze)
EDLC	electric double layer capacitor (elektrochemický dvouvrstvý kondenzátor)
PTFE	polytetrafluorethylen