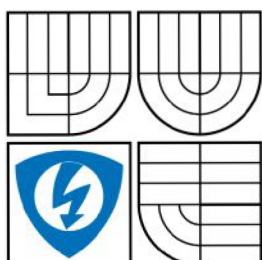


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTROTECHNOLOGY

UHLÍKOVÉ MATERIÁLY PRO ALTERNATIVNÍ ZDROJE ENERGIE
CARBON MATERIALS FOR ALTERNATIVE ENERGY SOURCES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

JIŘÍ TICHÝ

Ing. PETER BARATH, Ph.D.

BRNO 2009

Abstrakt:

Bakalářská práce se zabývá studiem uhlíkových materiálů a jejich použitím pro alternativní zdroje energie. Cílem práce byla příprava elektrod s různými uhlíkovými materiály a proměření jejich vlastností. Teoretická část pojednává o uhlíku, jeho vlastnostech a použití v palivových článcích a Ni-Cd akumulátorech. Experimentální část popisuje výrobu elektrod s různými uhlíkovými materiály a shrnuje výsledky jejich měření.

Abstract:

This work deals with carbon materials and using them in alternative energy sources. Object of this work was prepared electrodes with carbon materials and investigate their electrical properties. The practical part objects of the carbon materials, their properties and application in fuel cells and Ni-Cd batteries. Analysis describes the electrochemical processes in electrode materials with carbon as conductive element.

Klíčová slova:

uhlík, uhlíkové materiály, grafit, palivový článek, baterie

Keywords:

Carbon, carbon materials, graphite, fuel cell, batteries

Bibliografická citace díla:

Tichý, J. Uhlíkové materiály pro alternativní zdroje energie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 55 s.

Vedoucí bakalářské práce Ing. Peter Barath, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona

č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 3.6.2009

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Peteru Barathovi, Ph.D. za metodické, cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na tuto bakalářskou práci a za jeho odborné rady.

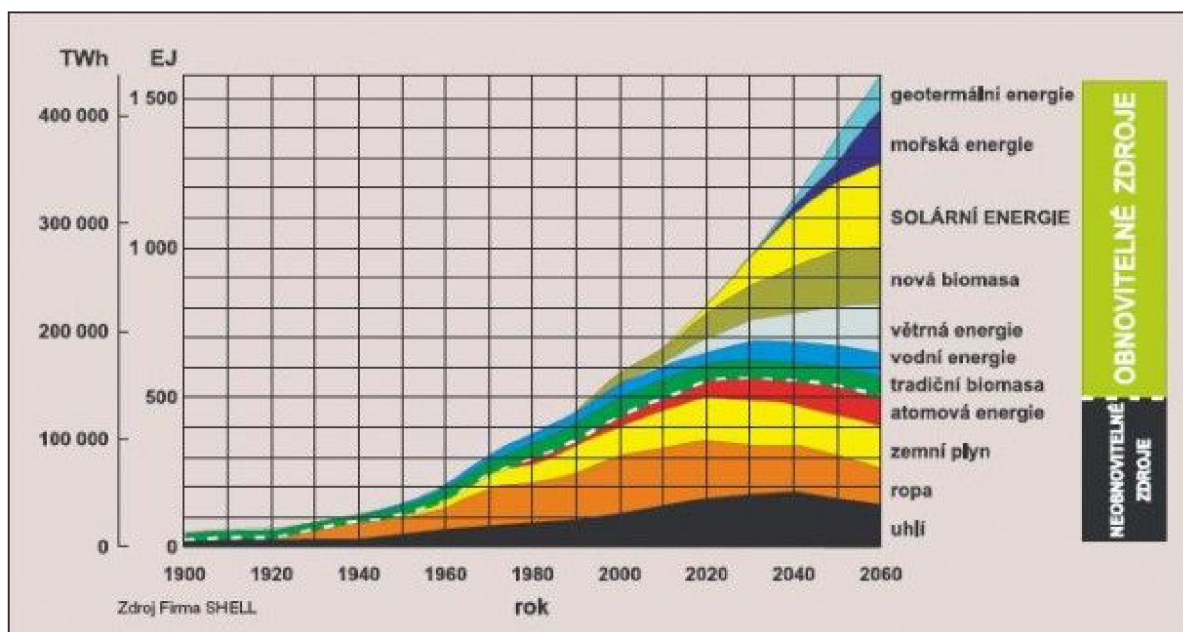
OBSAH

1 ÚVOD	5
2 TEORETICKÁ ČÁST	6
2.1 Palivové články.....	7
2.1.1 Princip funkce palivového článku	7
2.1.2 Rozdělení palivových článků.....	8
2.1.3 Některé způsoby použití palivových článků.....	8
2.2 Akumulátory.....	11
2.2.1 Složení Ni-Cd a Ni-MH akumulátorů.....	11
2.2.2 Vlastnosti a použití Ni-Cd a Ni-MH akumulátorů.....	11
2.2.3 Hydroxid nikelnatý β -Ni(OH) ₂	12
2.3 Uhlíkové materiály	13
2.3.1 Rozdělení uhlíků dle základních forem	13
2.3.2 Uhlíkové saze	15
2.3.2 Použití grafitu.....	15
2.3.3 Výroba a modifikace uhlíkových materiálů	16
2.4 Elektrochemické měřicí metody.....	19
2.4.1 Cyklická voltametrie	19
2.4.2 Impedanční spektroskopie – frekvenční analýza (FRA)	20
2.4.3 Ovládací software pro potenciostaty Autolab	21
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
3.1 Měřené materiály.....	26
3.2 Příprava vzorků uhlíkových materiálů.....	27
3.3 Měření vzorků uhlíkových materiálů.....	28
3.4 Výsledky měření.....	28
4 ZHODNOCENÍ.....	50
5 ZÁVĚR.....	52
6 POUŽITÁ LITERATURA	53
7 SEZNAM ZKRATEK	55

1 Úvod

V posledních letech je spotřeba energií, jejich výroba a zdroje často diskutovanou otázkou. Spotřeba elektřiny se stále zvyšuje v důsledku rozvoje průmyslu, pronikání elektroniky čím dál tím více do všech oblastí lidského života a se stoupajícím počtem obyvatel světa. Takzvané obnovitelné zdroje energie se stávají stále důležitějšími, nejen protože zásoby klasických energetických surovin nejsou nekonečné a kvůli zachování přijatelného životního prostředí, ale také kvůli takzvané diverzifikaci zdrojů. Diverzifikace je rozdělení využívaných zdrojů tak, aby byly optimálně využity místní zdroje (není například příliš výhodné provozovat uhelné tepelné elektrárny v oblasti bez zdrojů uhlí) a zároveň aby společnost nebyla odkázána pouze na jeden hlavní zdroj. Výpadek v dodávkách tohoto zdroje pak může způsobit velké problémy (jak jsme se mohli přesvědčit na počátku tohoto roku při přerušení dodávek zemního plynu).

Mezi alternativní zdroje elektrické energie patří například vodní elektrárny, větrné elektrárny, solární systémy, zdroje využívající biomasy, zdroje využívající energie moře a také zatím nepříliš rozšířené palivové články. Palivové články nejsou prozatím více rozšířené, protože jejich vývoj neustále pokračuje a některé problémy spojené s jejich výrobou a používáním nebyly ještě plně dořešeny. Při výrobě palivových článků i jiných elektrochemických zdrojů elektrické energie se s výhodou používá uhlíkových materiálů.



Obrázek 1: odhad růstu spotřeby energie [1]

2 Teoretická část

Tato část pojednává o uhlíku - jeho vlastnostech, k čemu se používá. Také popisuje vybrané způsoby jeho přípravy a některé metody používané k měření vlastností uhlíkových materiálů.

Uhlíkové materiály se používají ve zdrojích energie (Ni-Cd, Ni-MH baterie, palivové články) pro svoji dobrou vodivost a také kvůli tomu že některé formy uhlíku, pokud jsou správně upraveny, mají velmi velký vnitřní povrch.

Dále jsou zde uvedeny základní informace o palivových článcích a Ni-Cd / Ni-MH akumulátorech, kde se s výhodou používají právě uhlíkové materiály jako materiály pro výrobu elektrod. Mezi informace o palivových článcích patří například základní rozdělení palivových článků, reakce probíhající v nízkoteplotním článku, a některé aplikace palivových článků.

Měření vlastností uhlíkových materiálů je hlavní náplní této práce a je mu věnována celá experimentální část této práce. V této teoretické části je dán alespoň částečný teoretický základ pro tato měření, a jejich interpretaci. Jsou představeny měřicí metody použité pro měření připravených materiálů a také software použitý pro obsluhu měření a zpracování dat.

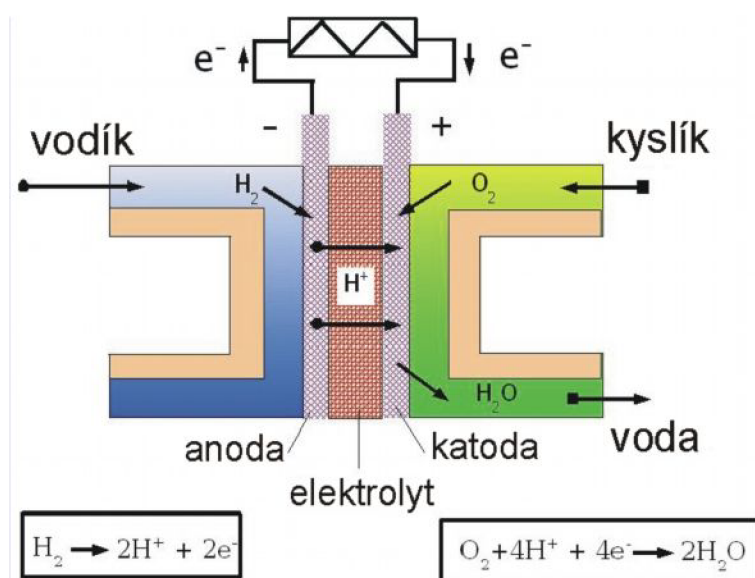
2.1 Palivové články

Jednou z oblastí, kde se s výhodou používají uhlíkové materiály, jsou elektrody palivových článků. Zde je výhodou poměrně dobrá vodivost uhlíku a především velmi velký vnitřní povrch těchto materiálů. Díky tomu je možné přenášet potřebný proud elektrodou.

2.1.1 Princip funkce palivového článku

Palivový článek je zdroj proudu, který přeměňuje chemickou energii přímo na energii elektrickou. (Neuskutečňují se zde žádné další mezistupně přeměny jako se to děje například u výroby elektřiny v tepelných elektrárnách - přeměna chemické energie na tepelnou, pak na mechanickou a nakonec na elektrickou.) Pro vysvětlení činnosti je vhodný například nízkoteplotní článek s iontoměničovou membránou (PEM – proton exchange membrane):

Jako palivo přiváděné na anodu je použit vodík, na katodu se přivádí kyslík. Elektrolytem je speciální polymerní iontoměničová membrána, která propouští pouze protony vodíku. Vodík se tedy na anodě za přispění katalyzátoru (většinou platina - Pt) štěpí na elektrony e^- a protony vodíku H^+ . Protony projdou skrz membránu, elektrony prochází vnějším elektrickým obvodem ve formě elektrického proudu. Vodíkové protony a elektrony se opět setkají na katodě, kde je opět katalyzátor (Pt) a sloučí se s kyslíkem do molekuly H_2O (=voda). Teoretické napětí palivového článku je 1,229V. Reakce probíhá při nízkých teplotách - cca do $80^\circ C$. Proto je tento typ řazen mezi nízkoteplotní palivové články.



Obrázek 2 : Princip funkce PEM palivového článku [8]

Uhlíkové materiály se používají na elektrodách (na katodě i na anodě) pro svůj velmi velký vnitřní povrch, dobrou elektrickou vodivost a dobrou mechanickou i chemickou stabilitu.

Dalším možným využitím by mohlo být použití uhlíkových struktur pro uskladnění vodíku jako paliva pro palivové články. Toto využití je však stále ve fázi výzkumu.

2.1.2 Rozdělení palivových článků

Palivové články se většinou dělí podle jejich provozní teploty a potom dále podle použitých paliv:

1. Nízkoteplotní palivové články

-články s polymerním elektrolytem – elektrolytem je speciální iontoměničová membrána, palivem je vodík (provozní teplota cca 60-80°C) (do této skupiny patří i přímé methanolové články, kde palivem je methanol)

-alkalické palivové články - elektrolytem je roztok KOH (hydroxid draselný) (provozní teplota cca do 120°C)

2. Středněteplotní palivové články

-články s kyselinou fosforečnou - elektrolytem je H_2PO_3 (provozní teplota cca do 220°C)

3. Vysokoteplotní palivové články

-články s tuhými oxidy (provozní teplota cca 650°C)

-články s roztavenými uhličitany (provozní teplota cca 600-1000°C)

[9]

2.1.3 Některé způsoby použití palivových článků

Palivové články jsou někdy označovány jako „zdroj energie budoucnosti“. Jejich výhodou oproti jiným zdrojům jsou například velmi nízké emise škodlivých látek do ovzduší v místě provozu článku, dobrá účinnost (přímá přeměna chemické energie na elektrickou), možnost jejich okamžitého „dobití“ = pouhé doplnění paliva, nízká poruchovost, možnost použití různých paliv, z nichž některá jsou poměrně lehce dostupná a v neposlední řadě také bezhlučný provoz samotného článku.

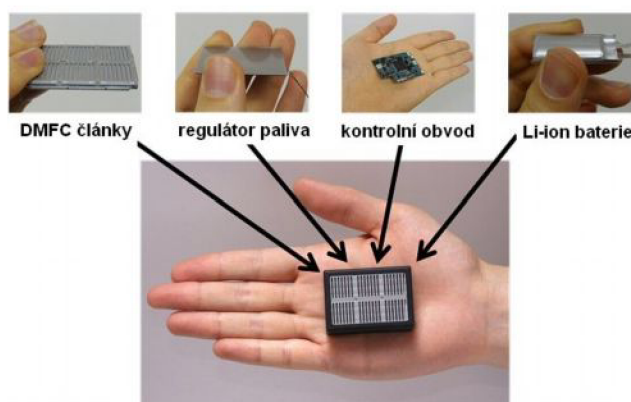
Tyto vlastnosti předurčují jejich použití hlavně jako mobilní zdroje, případně zdroje kde nejsou přístupné klasické zdroje elektrické energie.

Pro „běžné mobilní použití“ jsou vhodné především nízkoteplotní palivové články. Články středněteplotní a vysokoteplotní jsou vhodné spíše pro statické použití jako domácí/průmyslové generátory elektrického proudu a případně i tepla pro vytápění. Vysokoteplotní články se používají jako vysokovýkonné generátory elektrické energie a tepla, s výkony od jednotek kW až po několik MW.

Použití v mobilních telefonech a mobilních počítačích (notebooky) – palivový článek umožňuje vytvořit lehký zdroj energie s velmi velkou kapacitou a možností téměř nepřerušovaného provozu, pouze s minimální časovou prodlevou při výměně palivové náplně. Palivo je většinou skladováno v „kazetě“, která je snadno vyměnitelná a palivo v ní se dá doplnit. Tak je možné provozovat zařízení dlouhodobě i v oblastech bez zdrojů elektrické energie.



Obrázek 3 : příklad realizace napájení notebooku palivovým článkem [10]



Obrázek 4 : Prototyp palivového mikročlánku firmy Sony [11]

Elektromobily – velmi důležitá oblast uplatnění budoucích palivových článků. Automobily budoucnosti by pak v podstatě neprodukovaly škodlivé emise a jejich hlučnost by byla minimální. Prakticky každý z dnešních významných výrobců automobilů už má alespoň prototyp elektromobilu, který ve většině případů čerpá energii právě z palivových článků H_2-O_2 . Dva příklady vozidel poháněných palivovým článkem jsou na obrázcích 5 a 6



Obrázek 5 : Autobus na vodíkový pohon, který od roku 2006 vyvíjí Ústav jaderného výzkumu v Řeži u Prahy [12]



Obrázek 6 : Vozidlo poháněné vodíkovými palivovými články firmy Toyota [13]

V běžném praktickém použití vodíkových palivových článků však zatím brání několik jejich nevýhod:

1. Obtížná skladovatelnost vodíku
2. Chybějící vodíková infrastruktura
3. Nedostatek výrobních prostředků pro masovou výrobu vodíku
4. Vysoká cena palivových článků (způsobená používáním platiny, jako katalyzátoru a drahou iontoměničovou membránou)
5. Malá výkonová pružnost článků – potřeba doplnit bateriemi / superkondenzátory

Na vyřešení těchto problémů se neustále pracuje.

2.2 Akumulátory

Další oblastí, kde se s výhodou používají uhlíkové materiály, jsou elektrody klasických Ni-Cd a Ni-MH akumulátorů. V některých oblastech použití jsou nahrazovány novějšími Li-ion nebo Li-pol akumulátory, ale některé jejich vlastnosti jsou zatím stále nedostižné.

2.2.1 Složení Ni-Cd a Ni-MH akumulátorů

V nabitém stavu je aktivní hmota kladné elektrody Ni-Cd akumulátorů tvořena směsí hydroxidu nikelnatého (Ni(OH)_2) a uhlíkového materiálu. Záporná elektroda je tvořena kadmíem - Cd. Elektrolyt je zásaditý, obvykle vodný roztok hydroxidu draselného (KOH). [17]

Záporná elektroda Ni-MH akumulátorů je tvořena speciální kovovou slitinou, která s vodíkem vytváří směs hydridů. Tato slitina je složena z niklu, kobaltu, manganu, hliníku a některých vzácných kovů – lanthanu, ceru, neodymu, praseodymu. Kladná elektroda je stejně jako u Ni-Cd akumulátorů vyrobena z hydroxidu nikelnatého (Ni(OH)_2) a uhlíkového materiálu a elektrolytem je vodný roztok hydroxidu draselného. [18]

2.2.2 Vlastnosti a použití Ni-Cd a Ni-MH akumulátorů

Výhodou Ni-Cd akumulátorů je možnost velké proudové zatížitelnosti, nízká cena, velmi dobrá životnost (jak počtem cyklů tak časová) a možnost provozu i v teplotách hluboko pod bodem mrazu. To je činí stále nenahraditelnými. Díky dobře zvládnuté technologii je možno je běžně zakoupit v mnoha různých velikostech – kapacitách.

Ni-MH akumulátory jsou vlastnostmi velice podobné, ale jejich kapacita na jednotku objemu je téměř dvojnásobná než u Ni-Cd. To je však vykoupeno nižší životností a nutností pracovat při vyšších teplotách než Ni-Cd. Také mají vyšší samovybíjení – samovolné „ztrácení“ náboje v čase. Pouze u nejnovějších typů Ni-MH se podařilo dosáhnout příznivějších hodnot samovybíjení.

Ni-Cd a Ni-MH akumulátory patří k nejrozšířenějším akumulátorům pro všeobecné použití. Jmenovité napětí Ni-Cd i Ni-MH akumulátorů je shodně 1,2V na jeden článek. To se blíží napětí primárních článků, u nichž navíc při zátěži napětí poměrně rychle klesá, takže ve většině případů je možno je nahradit právě Ni-Cd/Ni-MH akumulátory.

Setkáváme se s nimi prakticky ve všech přenosných a mobilních aplikacích, od spotřební elektroniky (mp3 přehrávače, svítilny, fotoaparáty a podobně), přes některé prototypy elektromobilů, až po speciální aplikace – například armádní nebo lékařské přístroje.

2.2.3 Hydroxid nikelnatý β – Ni(OH)₂

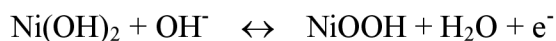
Kladná hmota elektrod Ni-Cd a Ni-MH akumulátorů se skládá z Ni(OH)₂ + uhlík.

Hydroxid nikelnatý Ni(OH)₂ se používá k výrobě kladných hmot Ni-Cd a Ni-Fe akumulátorů. Je to jablkově zelená látka, nerozpustná ve vodě a hydroxidech, rozpustná v kyselinách a amoniakálních roztocích. [6]



Obrázek 7 : Hydroxid nikelnatý [7]

Různé reakce probíhající v elektrochemickém článku s Ni(OH)₂ lze vyjádřit souhrnou rovnicí:



Z morfologického hlediska rozeznáváme dvě formy hydroxidu nikelnatého, tzv. α -fázi a β -fázi. Druhá z nich je v podstatě čistý jednoduchý Ni(OH)₂ s pravidelně uspořádanou hexagonální strukturou s měrnou hmotností 3,85 g.cm⁻³. Kompaktní struktura čistého, dokonale krystalovaného β – Ni(OH)₂ brání jeho elektrochemické aktivitě. Proto by mřížka měla vždy vykazovat jistou poruchovost – v silně defektních, nedokonale vyvinutých krystalech bude podstatně usnadněna difuze vodíkových protonů při nabíjecím/vybíjecím procesu. Přebíjením β -systémů lze dojít až na oxidy Ni⁴⁺, jejichž přítomnost je ale velmi krátkodobá, jelikož jde o silně nestálé, snadno se rozpadající sloučeniny (za vývoje O₂), což se ve vybíjecích charakteristikách projevuje jako počáteční prudké poklesy napětí. Výroba β -Ni(OH)₂ spočívá v poměrně rychlém přidavku vytemperovaného roztoku NiSO₄ k roztoku NaOH za intenzivního míchání a teploty cca 40⁰C , přičemž v matečném louhu musí být zajištěn přebytek volného NaOH.

2.3 Uhlíkové materiály

Uhlík, anglicky carbon, chemická značka **C**, (*latinsky Carboneum*). Uhlík je chemický prvek, tvořící základní stavební kámen všech organických sloučenin a tím i všech živých organismů na Zemi. Je na šestém místě periodické tabulky prvků.

Relativní atomová hmotnost = 12,0107; teplota tání = 3527°C; teplota varu = 4027°C; elektronegativita (Pauling) = 2,55; hustota grafitu = 2,267 g/cm³ ; hustota diamantu = 3,513 g/cm³ ; tvrdost grafitu = 0,5 ; tvrdost diamantu = 10,0 .

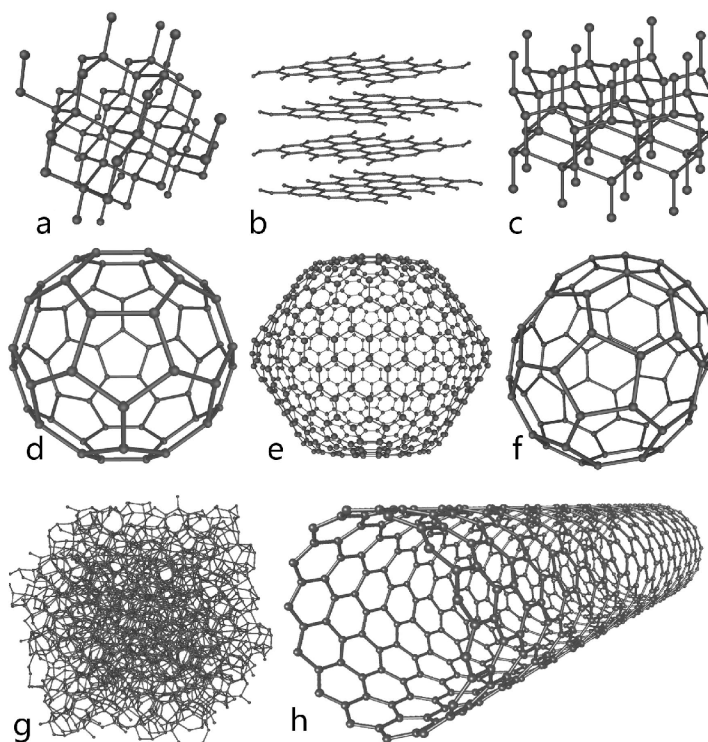
2.3.1 Rozdělení uhlíků dle základních forem

Uhlík se vyskytuje v několika základních formách:

- Grafit - struktura grafitu se skládá z vrstev, které jsou tvořeny atomy uhlíku navázanými do šestiúhelníků. Každý atom uhlíku je vázán na další tři atomy uhlíku. Tvoří se zde rozsáhlý systém delokalizovaných elektronů (pí -systém). Jednotlivé vrstvy spolu drží pouze pomocí slabých interakčních vazeb (van der Waalovy síly). Této vlastnosti se využívá při výrobě elektrodoých materiálů, tuhy, brzdových obložení, maziv atd. Grafit je v přírodě nejrozšířenější čistou formou uhlíku, pro průmyslové účely je těžen v hlubinných dolech.
- Diamant je tvořen uhlíkem krystalizujícím v soustavě krychlové a je nejtvrdějším (stupnice 10) a velmi cenným přírodním nerostem. (Váha diamantů se udává v karátech (1Kt = 0,2 g).) Diamanty se používají pro svou tvrdost a výbornou tepelnou vodivost v nejrůznějších řezných a vrtných nástrojích. Pro vysokou cenu přírodních diamantů bývají diamanty vyráběny synteticky. Přírodní diamanty jsou velmi cenné a používají se zejména pro okrasné účely (šperky), případně jako nástroj pro uložení investic. Přírodní diamanty se většinou těží v povrchových dolech.
- Lonsdaleite – také označovaný jako hexagonální diamant – v přírodě velice vzácná forma uhlíku vyskytující se pouze na místech dopadu meteoritů. Je to vlastně diamant, ale se zachovanou hexagonální strukturou grafitu, ze kterého za obrovského tlaku a teploty vzniká.
- Fullereny označují nově objevené sférické molekuly, složené z pěti nebo častěji šestičlenných kruhů atomů uhlíku. Prostorově jsou tyto molekuly uspořádány do

kulovitého tvaru a jsou mimořádně odolné vůči vnějším fyzikální vlivům. Zatím nejstabilnější známý fullerén je molekula, obsahující 60 uhlíkových atomů. Fullereny se uměle připravují pyrolýzou organických sloučenin laserem. V současné době se vlastnosti a metody přípravy fullerenů intenzivně studují.

- Uhlíkové nanotrubičky jsou uměle vyrobené mikroskopické trubičky o tloušťce pouhých několika nanometrů, složené z atomů uhlíku. Jejich použití je vhodné například při výrobě velmi pevných lehkých kompozitních materiálů a tkanin, v elektronice při výrobě velmi malých tranzistorů, jako ideálního materiálu pro uchovávání čistého vodíku pro palivové články, porézní materiály pro elektrody palivových článků a klasických akumulátorů a další. Také nanotrubičky jsou neustále studovány a jsou objevovány další jejich vlastnosti a oblasti použití. [2]



Obrázek 8 : Formy uhlíku: a) diamant, b) grafit, c) lonsdaleite, d-f) fullereny, g) amorfni carbon, h) uhlíková nanotrubička [3]

2.3.2 Uhlíkové saze

V experimentální části byly jako materiály pro výrobu elektrod použity především uhlíkové saze a grafity. Saze je označení pro látky s obsahem amorfního uhlíku nad 97%.

Saze jsou tvořeny elementárním uhlíkem, který má méně uspořádanou strukturu než grafit. Saze nejsou diskrétní částice, ale během výroby se kulovité částice, nazývané též primární částice, shlukují neboli agregují do podoby řetězců nebo klastrů. Tyto jsou pak nejmenšími jednotkami sazí a definují tzv. primární strukturu. Primární struktura je charakterizována základními charakteristikami - velikost primárních částic, velikost povrchu, velikost a vlastní struktura agregátu a chemické složení povrchu sazí. Tyto charakteristiky předurčují další vlastnosti sazí, například adsorpční vlastnosti, hustota, elektrická vodivost, nebo absorpce záření.

Nejdůležitější vlastností sazí je velikost jejich povrchu. Velikost částic se stanovuje elektronovým mikroskopem a platí, že čím je částice menší, tím větší má povrch. Velikost částic se stanovuje zpravidla pomocí adsorpce dusíku. Velikost primárních částic se pohybuje většinou v rozmezí od 10 do 100 nm, velikost povrchu od 20 do 1500m²g⁻¹. Obecně platí, že malé částice s velkým povrchem jsou tmavší, mají vyšší viskozitu a nižší smáčivost, jsou odlišněji dispergované, mají vyšší vodivost a dobře absorbují UV záření.

Další významnou vlastností je povrchové chemické složení sazí. Na povrchu sazí se vyskytují různé chemisorbované komplexy obsahující kyslík, které mohou významným způsobem ovlivnit vlastnosti sazí, například chemickou reaktivitu, smáčivost, katalytické vlastnosti, elektrickou vodivost... Množství těchto kyslíkatých skupin se stanovuje měřením tzv. ztráty sušením, kde měříme hmotnost před a po zahřátí sazí na teplotu 950 °C.

[5]

2.3.2 Použití grafitu

Některé příklady použití grafitu:

- bateriové systémy, elektrody
- uhlíkové kartáčky
- litinová metalurgie, technologie ocelí
- protipožární ochrana
- maziva, barvy a laky
- prášková metalurgie

- grafitové folie a těsnicí materiály
- frikční materiály pro brzdová, otěrová obložení
- výroba tužek

Baterie - velmi čisté makrokystalické přírodní grafity nalézají se používají v řadě elektrochemických technologií. V alkálio-manganových bateriových systémech kvůli dobré vodivosti. V lithium-iontových systémech k akumulaci energie, a také ve výrobě akumulátorových mas.

Expandovatelný grafit - expandovatelné grafity se používají v protipožární ochraně, k výrobě exotermních zásypových hmot pro ocelářský a železářský průmysl, také jsou používány pro výrobu těsnění a fólií. Jejich vlastnosti splňují přísné nároky kladené na výrobu bateriových systémů.

Prášková metalurgie - čisté grafity s konstantními parametry slouží jako nosič uhlíku v práškové metalurgii.

Tlakové lití - grafitová maziva, především na bázi olejových grafitových suspenzí - Grafeiny.

Zápustkové kování - maziva ve formě vodní koloidní suspenze - vynikající mazací vlastnosti při nepatrném opotřebení nástrojů a jednoduchém použití. Zároveň mají vysokou stabilitu.

Tužky – klasická tužka má stále své použití i v dnešní počítačové době.

[4]

2.3.3 Výroba a modifikace uhlíkových materiálů

Grafit se těží jako minerál v hlubinných dolech. Pro použití například do tužek je pouze nařezán na kusy o požadovaných rozměrech a většinou se dál neupravuje. Pro použití jako maziva, nebo jako expandovaný grafit je třeba dalších úprav.

Mleté a mikromleté grafity jsou mlety pomocí kulových, perličkových, případně tryskových mlýnů. Mletí pomocí kulového mlýna probíhá následujícím způsobem: materiál je vložen do komory kulového mlýna společně s koulí z nerez oceli. Ta se po zapnutí mlýnu rozkmitá. Změnou rezonanční amplitudy přístroje je možné získat rázy koule o požadované frekvenci, které materiál dokonale rozdrťí.



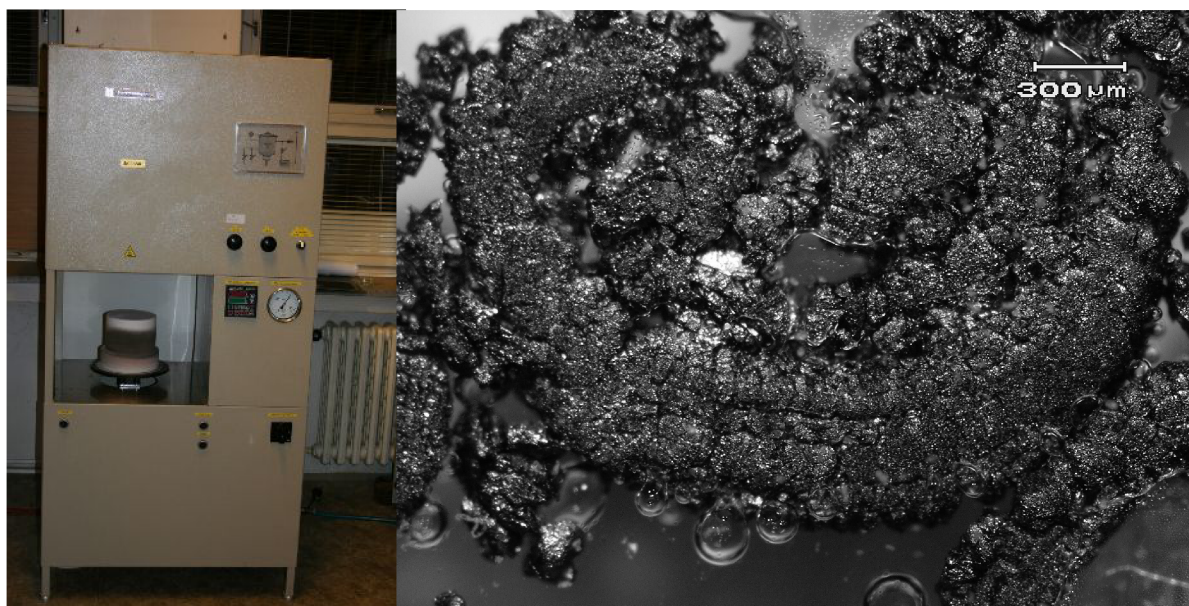
Obrázek 9 : Kulový mlýn [5]

Při čištění grafitu se nechává působit hydroxid sodný (NaOH) na mletý grafit při vysoké teplotě (400°C).

Expandovaný grafit se připravuje ponořením namletého přírodního grafitu do roztoku kyseliny chromové a následně kyseliny sírové. Tím dojde k expandování grafitu – roviny atomové struktury se od sebe oddálí. Další způsob přípravy je ten, že přírodní grafit se smíchá v hmotnostním poměru 1:1 s kyselinou sírovou. Směs je pak v nerezovém reaktoru oxidována peroxidem vodíku (H₂O₂) (50%). Po zreagování se grafitová hmota umístí do vakuové pece a expanduje při teplotě 850 °C asi 30s.

Výsledný materiál – expandovaný grafit - má mnohem větší objem a hlavně vnitřní povrch, než pouhý mletý/mikromletý přírodní grafit. Vodivost je úměrná velikosti vloček, vzniklých při expandaci.

Expandovaný grafit je dále vhodné zbavit nečistot, to se může provést například žiháním při teplotách 400-1000°C v atmosféře tvořené oxidem uhličitým (CO₂). Při žihání v atmosféře CO₂ se sírany obsažené v uhlíku uvolňují a reagují s kyslíkem, který je spolu s navázanými sírany odváděn z pece. Další možností je namísto CO₂ použití inertních plynů. Žiháním také dále zvětšujeme měrný povrch - rozvinutost uhlíkové struktury. [5]



a)

b)

Obrázek 10 : a) - vakuová pec, b) - Snímek expandovaného grafitu vytvořený pomocí elektronového mikroskopu [5]



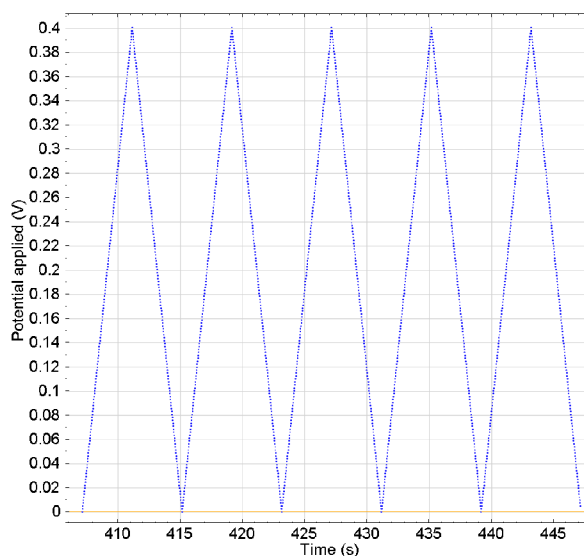
Obrázek 11 : Pec pro žihání v atmosféře oxidu uhličitého [5]

2.4 Elektrochemické měřicí metody

V této kapitole jsou popsány metody použité v experimentální části pro měření vlastností uhlíkových materiálů. Všechna elektrická měření jsem prováděl na automatizovaném přístroji - potenciostatu Autolab PGSTAT12 – propojeném s PC. Měření jsem prováděl v tříelektrodovém zapojení, v měřicí cele viz Obrázek 12.

2.4.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (anglicky cyclic voltammetry, CV) měřicí metoda odvozená od polarografie. Při CV jsou elektrody vloženy do roztoku a je na ně umístěn potenciál. Ten je lineárně zvyšován od počátečního (initial) k „zlomovému“ (vertex) potenciálu = dopředný (forward) scan a pak je snižován ke konečnému (final) potenciálu (zpětný – reverse scan).

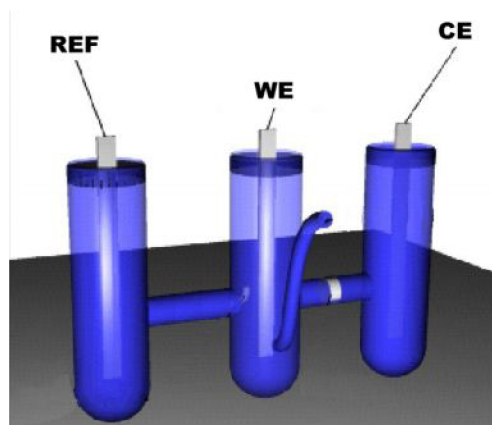


Obrázek 12 : závislost potenciálu na čase při cyklické voltametii

Počáteční potenciál stanovujeme většinou stejný jako potenciál konečný. Tím tyto dva průběhy vytvoří uzavřený cyklus. Provádíme jeden nebo více cyklů, většinou je lépe provést více cyklů, díky tomu můžeme studovat jak se mění reakce probíhající na elektrodách. Rychlost, s jakou se potenciál mění, se udává ve vltech za sekundu [V/s]. Tato rychlost změny potenciálu je také často označována anglickým termínem scan rate. Výsledný graf – závislost proudu na potenciálu - nazýváme voltamogram. Měření je realizováno pomocí přístrojů - potenciostatů - v měřících celách, pomocí tříelektrodového zapojení.

To znamená, že v měřicí cele umístíme tři elektrody:

- pracovní (working electrode - WE – elektroda se zkoumaným materiálem)
- referentní (reference electrode – RE – například Hg/HgO elektroda)
- pomocnou (counter electrode - CE – zpravidla Pt drátek či plíšek)



Obrázek 13 : Třielektrodové uspořádání měřicí cely [5]

Potenciostat vnucuje mezi pracovní a referentní elektrodu požadovaný potenciál, tím musí mezi elektrodami procházet proud, který je společně s potenciálem a časem zaznamenáván.

Potenciál na elektrodě může způsobit oxidaci nebo redukci látek v měřeném vzorku. Průběh redoxního procesu je na výsledném voltamogramu indikován proudovým píkem typického tvaru. Umístění píku charakterizuje složení látky. Výška (proud) píku je přímo úměrná koncentraci látky.

Výhodou cyklické voltametrie je možnost znovu oxidovat nebo redukovat při zpětném scanu produkt, vzniklý během dopředného scanu. Z umístění píků, jejich tvarů, výšek a ze změn parametrů při změně rychlosti scanu lze získat důležité informace o dějích probíhajících na elektrodě. Potenciál píku odpovídající oxidaci látky je stejný jako potenciál píku odpovídající její redukci. Proto je voltamogram symetrický podle proudové osy.

Cyklický voltamogram má dvě větve – anodickou a katodickou (anodická = růst potenciálu - kladné hodnoty, katodická - pokles zpět do záporných hodnot). Z polohy píků a velikosti (proudu) píku lze charakterizovat elektrochemicky přeměňovanou látku a také studovat samotný elektrodový děj. Proto je cyklická voltametrie základní metodou studia mechanismů elektrodových reakcí. [14]

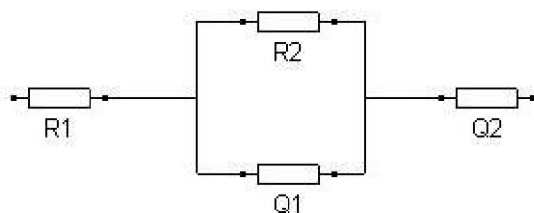
2.4.2 Impedanční spektroskopie – frekvenční analýza (FRA)

Impedanční spektroskopie umožňuje získat obraz frekvenční závislosti složek impedance Z - reálnou impedanci Z' (odpor nebo vodivost) a imaginární impedanci Z'' (míra ztrát v materiálu).

Ve výsledku pak můžeme určit teoretický model měřeného systému, ve kterém vystupují tyto elementární prvky:

- a) Odpory R - frekvenčně nezávislé vodivosti v zapojení, v impedančním spektru se projeví posunem po reálné ose o danou hodnotu. Ve skutečnosti např. vodivost elektrolytu.
- b) Kapacity C – v impedančním spektru je to polopřímka, která leží v kladných hodnotách imaginární osy. S rostoucími kmitočty se hodnota blíží k nule. Kapacity jsou ve skutečnosti velice tenké dvojvrstvy na rozhraní materiálu a elektrolytu. Kapacita je nepřímo úměrná tloušťce dvojvrstvy, a tak můžeme očekávat, že bude nabývat nezanedbatelných hodnot.
- c) Prvky CPE – constant phase element - konstantní fázový element (speciálním případem je tzv. Wartburgova impedance – ZW ($\text{tg}\delta = 1$)). V impedančním spektru se tento prvek znázorňuje jako polopřímka, která svírá s reálnou osou určitý úhel δ (pro ZW platí $\delta = \pi/4$). Stejně jako u kapacitou i zde platí, že s rostoucím kmitočtem se blíží k nule.
- d) Indukčnosti
- [15]

V praxi nám měření a simulace stanoví například model $[R(RQ)Q]$. To znamená odpor, následně paralelní kombinace odporu a CPE (Q) a pak další sériový odpor. Viz Obrázek 14. Dalšími typy difuzních koeficientů podobně jako Q jsou O , W , a T .



Obrázek 14 : schéma modelu $[R(RQ)Q]$

2.4.3 Ovládací software pro potenciostaty Autolab

Měření směsí uhlíků a $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ jsem prováděl na stejném potenciostatu (Autolab PGSTAT12) jako měření čistě uhlíkových vzorků, ale u těchto měření jsem použil nový ovládací software – NOVA. Tento software je určen pro obsluhu potenciostatů Autolab – výrobce Eco Chemie B.V.

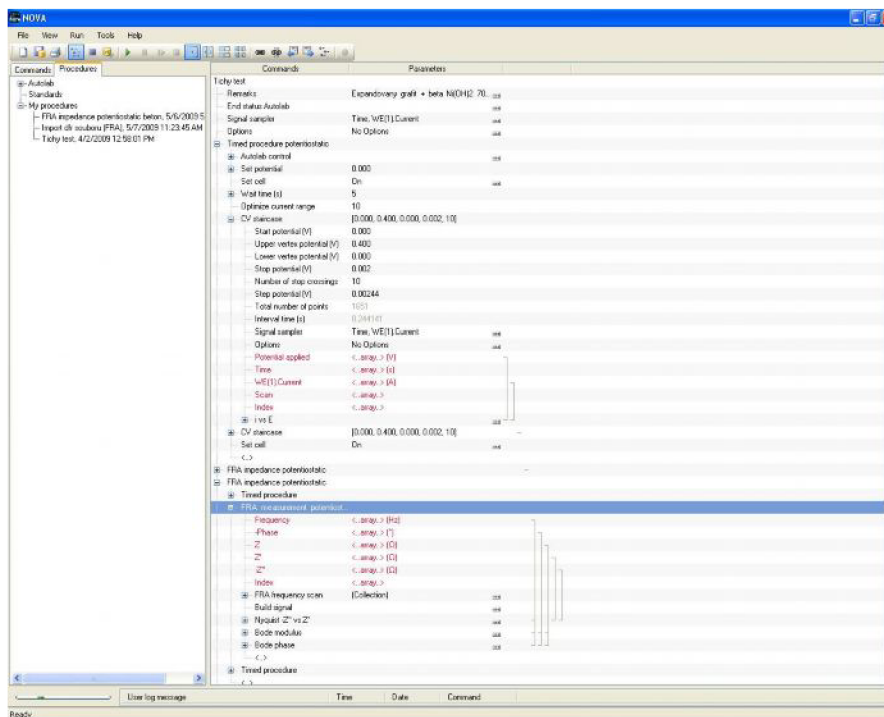
Nova je nástupcem starších programů FRA a GPES. FRA je program speciálně pro FRA analýzu a GPES pro cyklickou voltametrii.

Nova je relativně nový software a oproti FRA a GPES přináší řadu zlepšení. Kromě kompletně přepracovaného uživatelského rozhraní přináší sloučení funkcí GPES a FRA dohromady. Má také některé nové nebo vylepšené funkce.

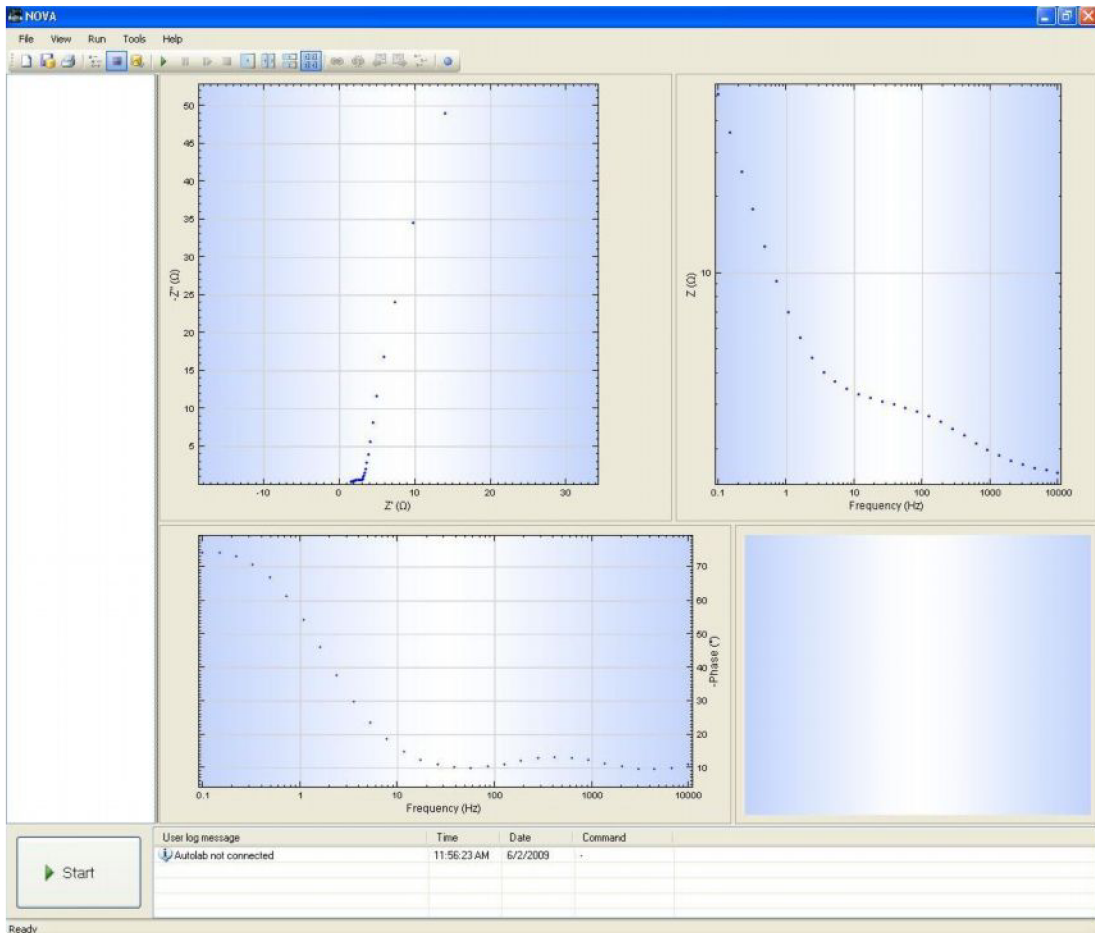
Především je možné vytvářet vlastní procedury kombinací procedur předurčených výrobcem SW, nebo přímo vlastním nastavením. To umožňuje značně lepší automatizaci měření, kdy se dá například provádět několik různých měření na jednom vzorku za sebou bez přítomnosti obsluhy. Od verze NOVA 1.5.009 umožňuje přímo při měření sledovat až čtyři grafy měřených veličin zároveň, případně rovnou provádět některé dílčí výpočty.

Program je rozdělen na tři základní „obrazovky“ – v první se provádí nastavení požadovaných činností. Řazení procedur, měření, úprava parametrů měření a podobně. Viz Obrázek 13. Dále následuje obrazovka s aktuálně měřenými daty, kde je možno zobrazit až 4 průběhy měřených veličin, viz Obrázek 14. Poslední zobrazení je zobrazení uložených naměřených dat (Obrázek 15), s možností editace grafů, exportu například do programu Microsoft Office Excel a podobně. Zde je také možno provádět některé dílčí výpočty.

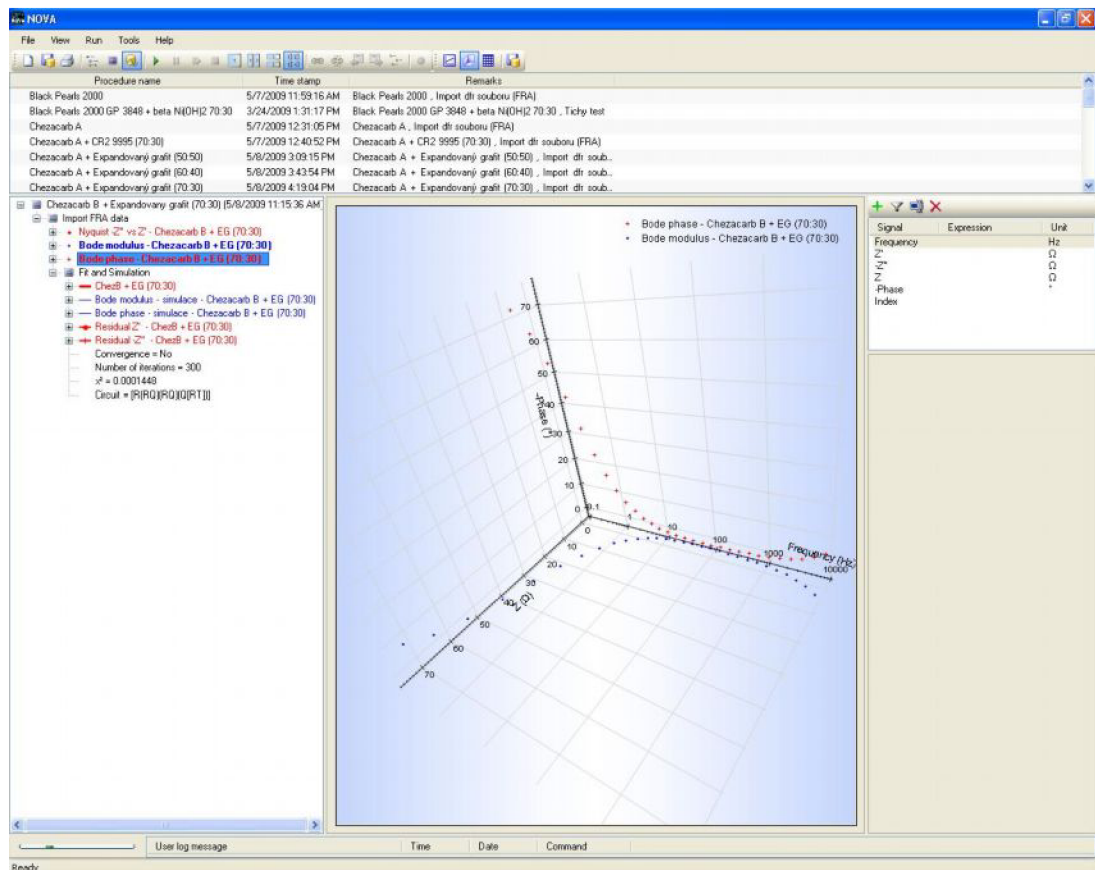
Nova dovoluje přímo editovat grafy naměřených hodnot bez nutnosti exportu do dalších aplikací, je možné také vytvářet prostorové (3D) grafy, ale jejich přehlednost není vždy ideální.



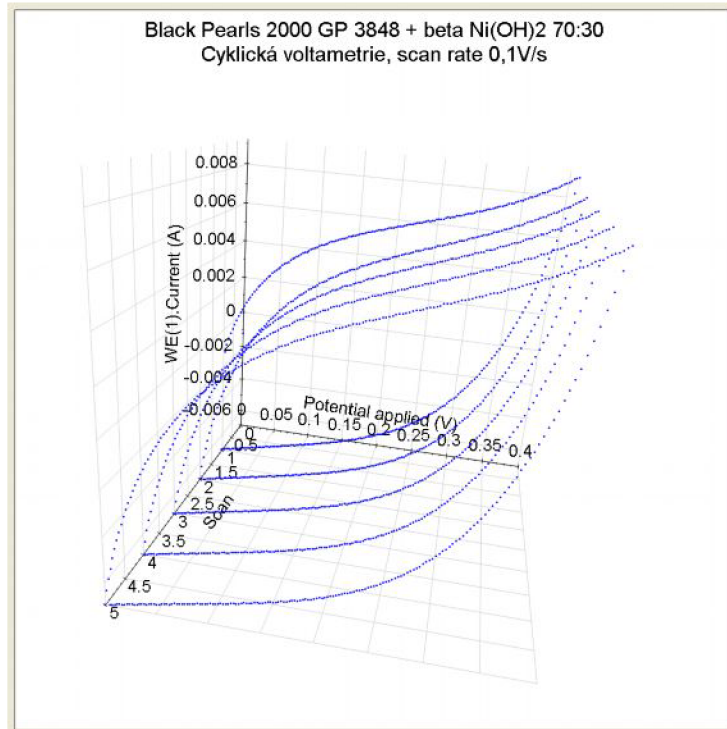
Obrázek 15 : Obrazovka s nastavením programu Nova



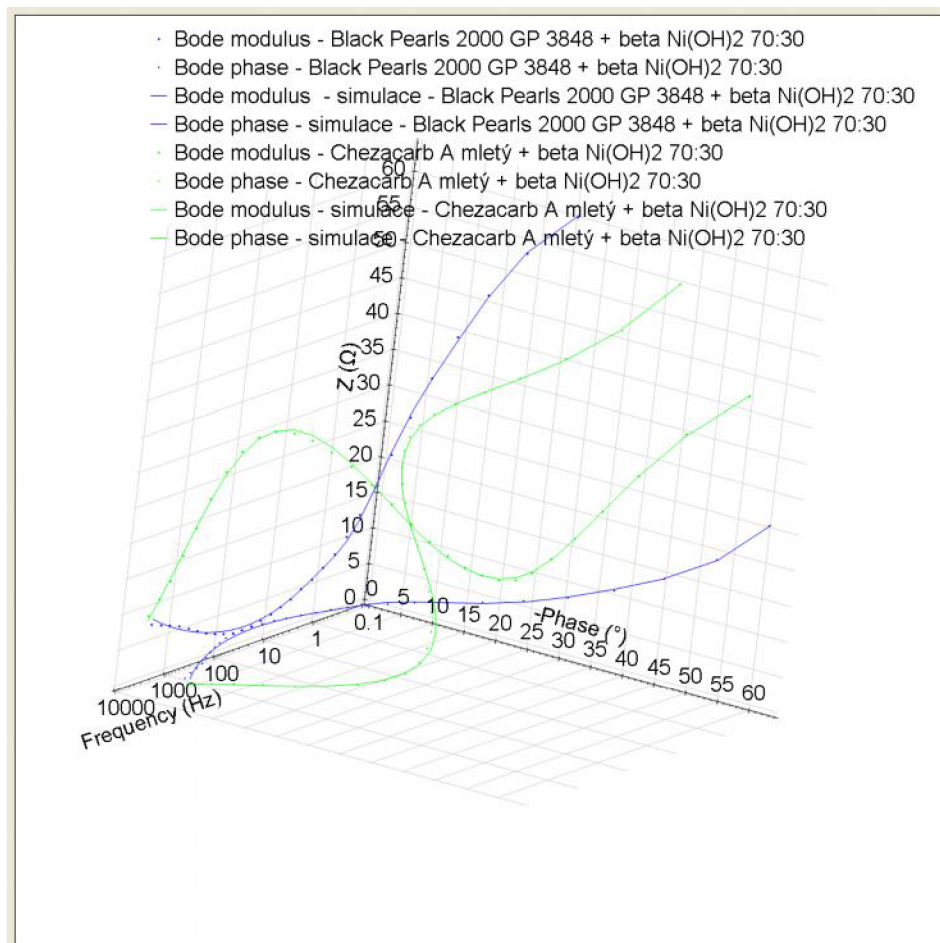
Obrázek 16 : Obrazovka s aktuálně měřenými daty programu Nova



Obrázek 17 : Obrazovka zpracování naměřených dat programu Nova



Obrázek 18 : ukázka 3D zobrazení cyklické voltametrie – klasický voltmogram, ale s přidanou osou s počtem cyklů

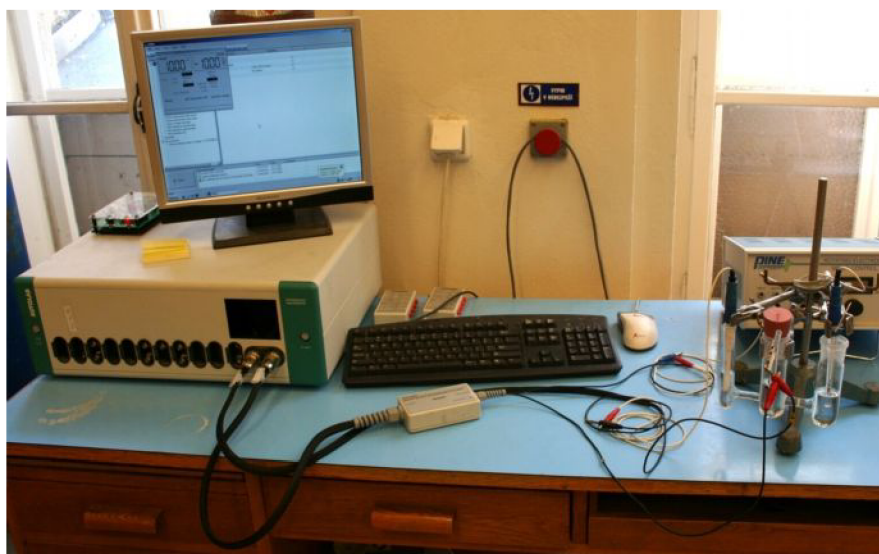


Obrázek 19 : ukázka 3D zobrazení Bode plot-u (závislost fáze a odporu na frekvenci)

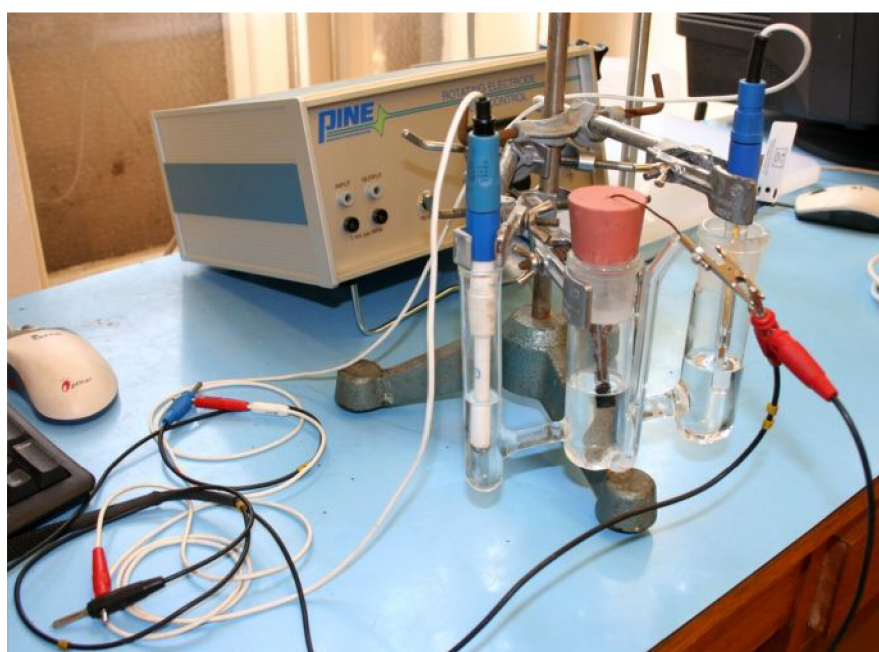
3 Experimentální část

V této části jsou prezentovány výsledky měření různých uhlíkových materiálů, případně jejich směsí. Měření byla prováděna potenciostatem Autolab PGSTAT 12. Ovládací software v PC byl u prvních měření GPES (cyklická voltametrie) a FRA (impedanční spektroskopie), později NOVA ve verzi 1.4 (obě metody). Pro zpracování dat byla použita novější verze software NOVA, a to 1.5.009.

Na obrázku 18 a 19 je zachyceno měřicí pracoviště a použitá měřicí cela v tříelektrodovém uspořádání.



Obrázek 20 : Měřicí pracoviště s potenciostatem Autolab PGSTAT 12



Obrázek 21 : měřicí cela s měřenou elektrodou ve střední části, referenční elektroda Hg-HgO vpravo, platinová nalevo

3.1 Měřené materiály

Materiály použité pro přípravu elektrod jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1 : seznam uhlíkových materiálů použitých pro výrobu elektrod

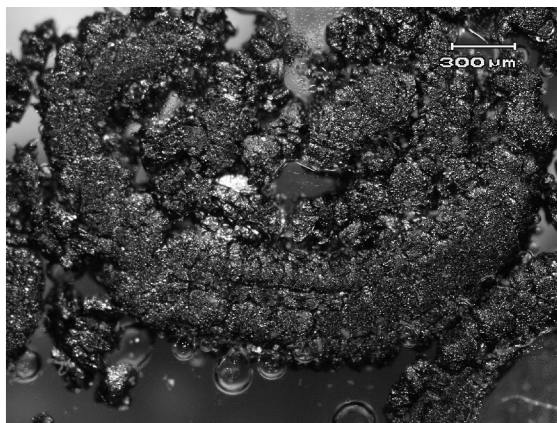
typ	materiál	výrobce	velikost částic	Obsah uhlíku (%)	Obsah příměsí (%)
grafit	COND 896	Graphite AG	7,0 - 12 μm	96	
grafit	CR2 995	Graphite AG	3,5 - 5,5 μm	99,5	
grafit	EG 290	Graphite AG	1,5 - 3,0 μm	96	
grafit	Expandovaný grafit	Graphite AG	1,5 - 3,0 μm	96	4 Ni,Si
saze	Chezacarb A	Unipetrol a.s.	20-100nm	99	
saze	Chezacarb B	Unipetrol a.s.	20-100nm	99	
grafit	Šungit	Graphite AG	0.2 mm	60	40 Si

Další materiály použité pro přípravu elektrod shrnuje Tabulka 2

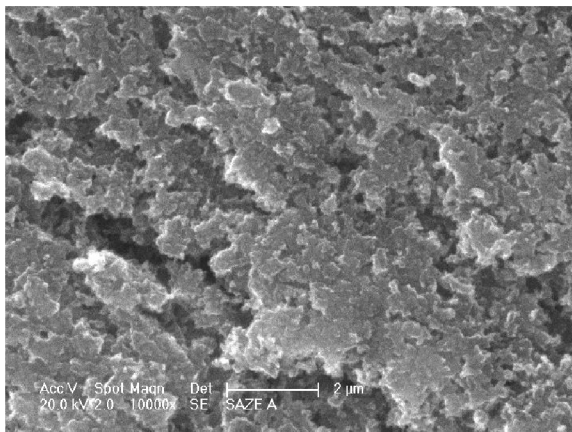
Tabulka 2 : další materiály použité pro přípravu elektrod

typ	materiál	výrobce
saze	Black Pearls 2000	Cabot Ltd.
grafit	CR2 995	Graphite AG
grafit	EGPM	Graphite AG
saze	Chezacarb HS 9,4% PTFE	Unipetrol a.s.
saze	Chezacarb SH	Unipetrol a.s.
grafit	SC200 šarže 28702	Graphite AG
grafit	SC200 VA mix	Graphite AG.
saze	Vulcan 7H	Cabot Ltd.
saze	Vulcan XC72	Cabot Ltd.

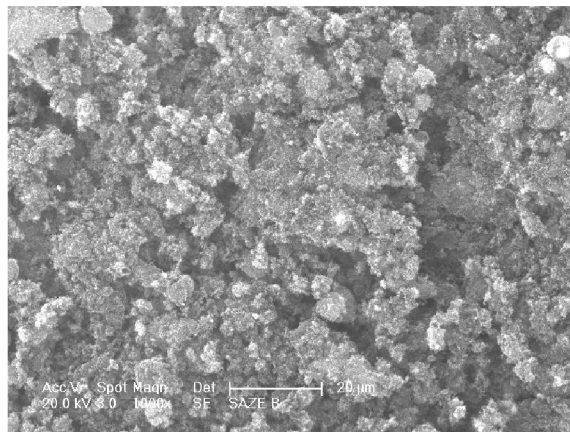
Na obrázcích 22, 23 a 24 jsou fotografie struktury uhlíkových materiálů pořízené elektronovým mikroskopem.



Obrázek 22 : fotografie struktury expandovaného grafitu [5]



Obrázek 23 : fotografie struktury Chezacarbu A [5]



Obrázek 24 : fotografie struktury Chezacarbu B [5]

3.2 Příprava vzorků uhlíkových materiálů

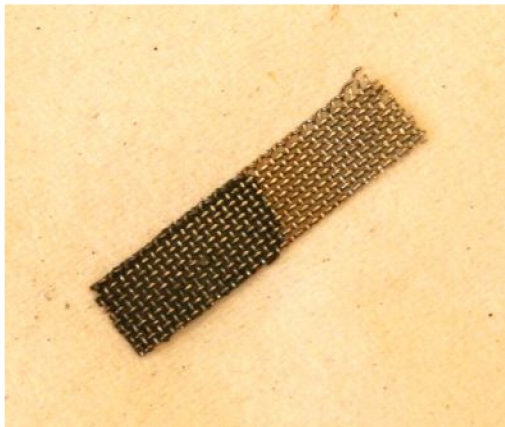
Do nádoby jsem navázil vždy celkem 0,1g materiálu, přidal jsem destilovanou vodu (H_2O) a isopropylalkohol (C_2H_5OH) v poměru 2:1 tak, aby výsledná směs byla polotekutá. Pak jsem přidal 10 μ l teflonové emulze (PTFE) a výsledný mix nechal promíchat 20 minut v ultrazvuku. Potom jsem hmotu nanesl na předem odmaštěnou a zváženou kovovou mřížku na plochu cca 1cm² a lisoval při zatížení 2500kg, při teplotě 150°C po dobu 25min.



Obrázek 25 : lis Carver s měřením zatížení a vyhřívanými lisovacími plotnami

Použitá kovová tkanina: materiál 11300 světle žíhaný, oko 0,28x0,29mm, drát prům.0,228mm

Po vylisování jsem sítku se vzorkem zvážil a provedl měření v tříelektrodovém uspořádání v 1M roztoku KOH, referentní elektrodou byla elektroda Hg-Hg-O, proudovou platinová.



Obrázek 26 : Elektroda připravená k měření

3.3 Měření vzorků uhlíkových materiálů

Měření cyklické voltametrie probíhalo u čistě uhlíkových materiálů v programu GPES metodou „Cyclic voltammetry (staircase): Normal“ v potenciálovém okně od -0,98V do +0,4V, scan rate 0,1V/s, pouze u tří vzorků byla cyklická voltmetrie z důvodu vysoké aktivity vzorku měřena při nastavení na nižší scan rate.

Materiály s přídavkem β -Ni(OH)₂ byly měřeny v potenciálovém okně od 0V do +0,4V, scan rate 0,1V/s.

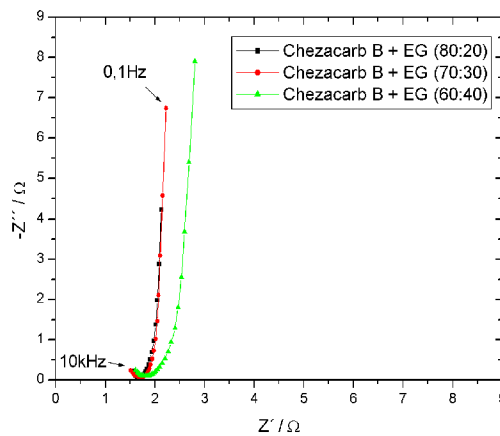
Měření metodou FRA bylo provedeno v módu „Potentiostatic freq. Scan“, na 30 frekvencích logaritmicky rozložených od 10kHz do 0,1Hz.

Měření metodou cyklické voltametrie dávají obraz o náboji zadrženém v elektrodě.

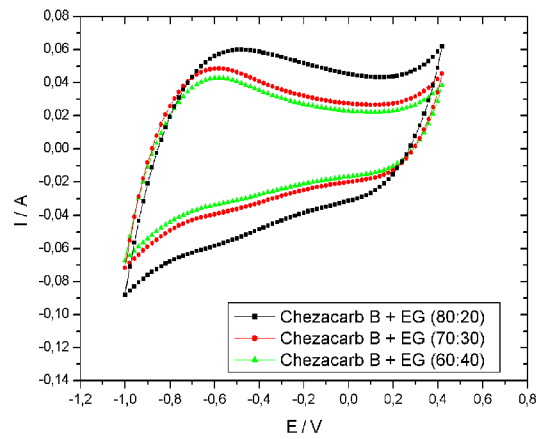
Měření metodou FRA poskytuje údaje potřebné pro výpočet vodivosti daného materiálu.

3.4 Výsledky měření

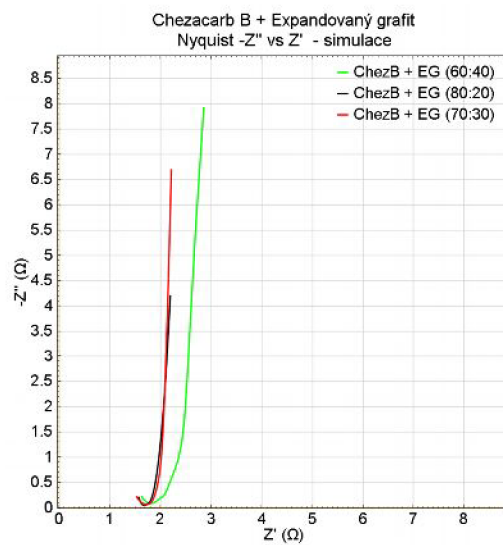
Zde jsou prezentovány grafy a data získaná měřeními a následnou simulací vlastností měřených vzorků.



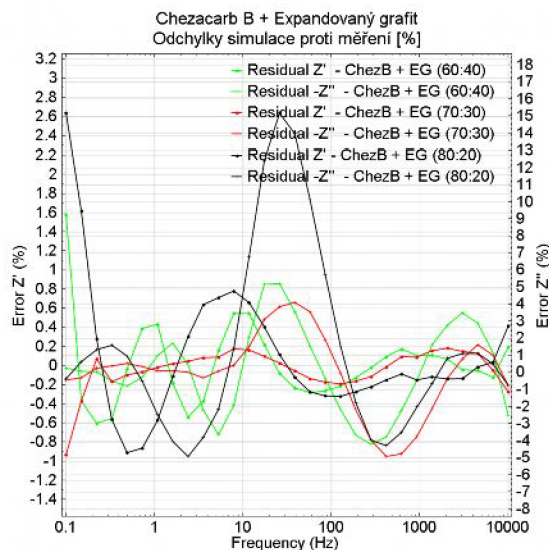
Obrázek 27 : Impedanční spektroskopie uvedeých vzorků



Obrázek 28 : Cyklická voltametrie uvedených vzorků (scan 3, scan rate 0,1V/s)



Obrázek 29 : simulovaný průběh impedanční spektroskopie uvedených vzorků



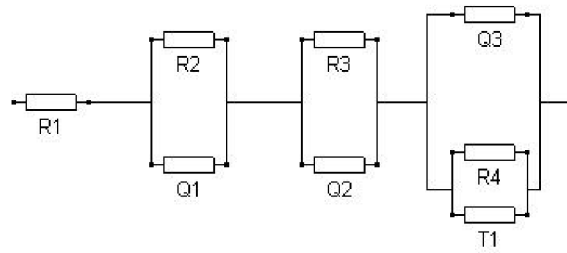
Obrázek 30 : Odchyky simulovaného průběhu od naměřených hodnot

Tabulka 3 : parametry modelů pro Chezacarb B + Expandovaný grafit

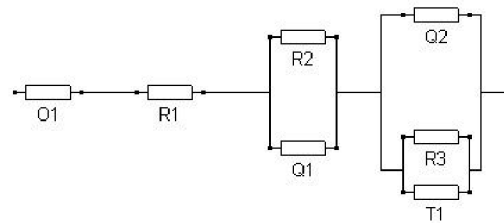
ChezB +EG (80:20)		Model : [R(RQ)(RQ)(Q[RT])]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(RQ)]	R1	2,8911	--	--
(RQ)	R2	-9,00E+11	--	--
(RQ)	Q1	2,0324	N	0,40569
(RQ)	R3	-0,3089	--	--
(RQ)	Q2	0,0018	N	0,5365
(Q[RT])	Q3	0,0001	N	0,65425
[RT]	R4	-0,9275	--	--
[RT]	T1	1,5399	B	0,26732

ChezB +EG (70:30)		Model : [R(RQ)(RQ)(Q[RT])]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(RQ)]	R1	6,9487	--	--
(RQ)	R2	-9,00E+11	--	--
(RQ)	Q1	0,13574	N	0,0053
(RQ)	R3	-12,321	--	--
(RQ)	Q2	2,07E-07	N	0,78548
(Q[RT])	Q3	0,19241	N	0,98453
[RT]	R4	-0,54882	--	--
[RT]	T1	0,07954	B	0,57343

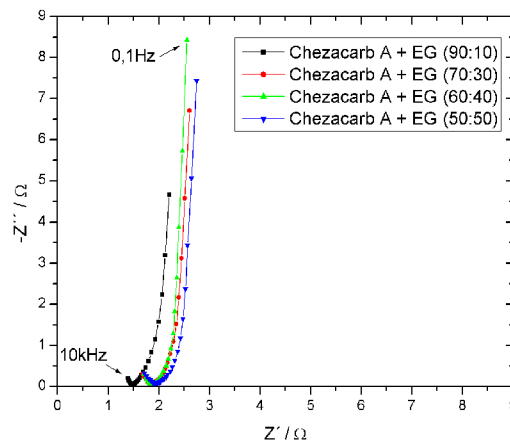
ChezB +EG (60:40)		Model : [OR(QR)(Q[RT])]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[OR]	O1	1,1806	B	0,5361
[OR]	R1	21,243	--	--
(QR)	Q1	1,67E-05	N	0,30567
(QR)	R2	-19,116	--	--
(Q[RT])	Q2	0,00957	N	0,45624
[RT]	R3	-0,28915	--	--
[RT]	T1	0,57623	B	0,33497



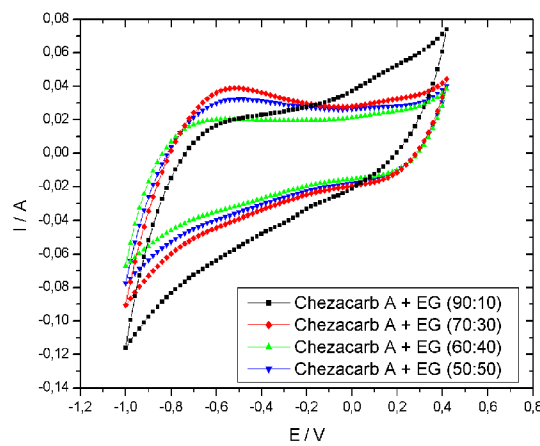
Obrázek 31 : náhradní schéma modelu [R(RQ)(RQ)(Q[RT])]



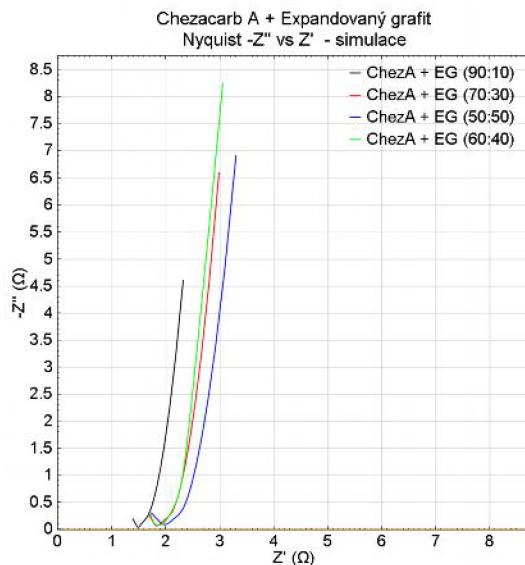
Obrázek 32 : náhradní schéma modelu [OR(QR)(Q[RT])]



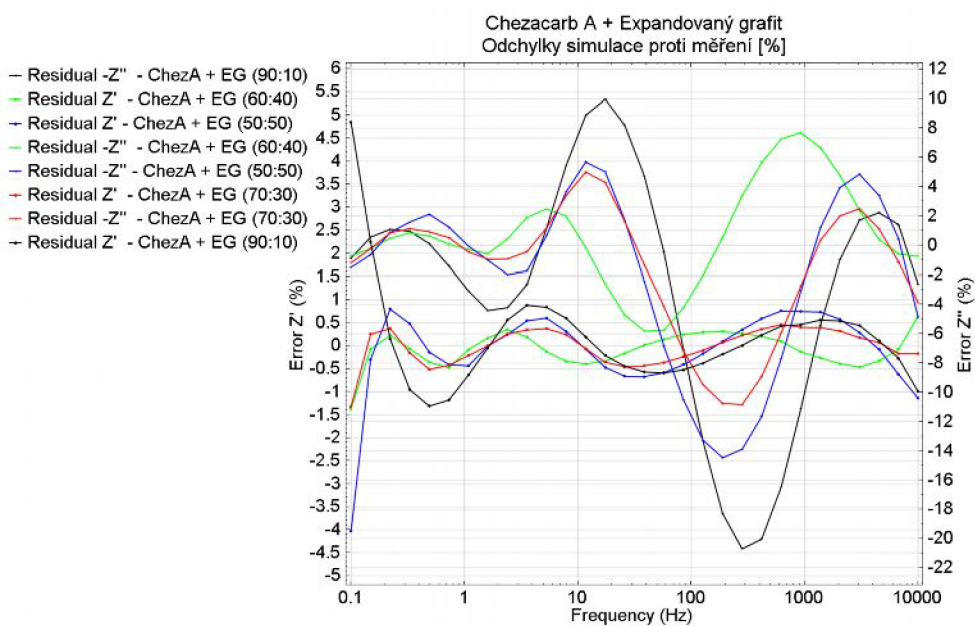
Obrázek 33 : Impedanční spektroskopie uvedeých vzorků



Obrázek 34 : cyklická voltametrie uvedených vzorků (scan 3, scan rate 0,1V/s)



Obrázek 35 : simulovaný průběh impedanční spektroskopie uvedených vzorků



Obrázek 36 : Odchyly simulovaného průběhu od naměřených hodnot

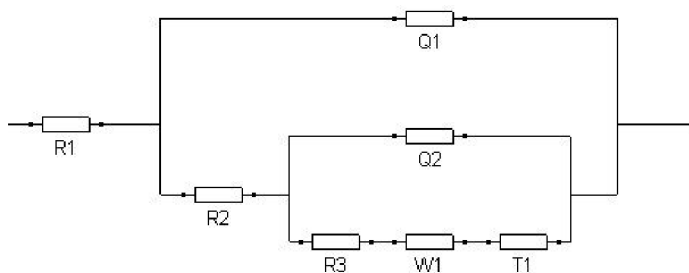
Tabulka 4 : parametry modelů pro Chezacarb A + Expandovaný grafit

ChezA + EG (90:10)	Model : [R(Q[R(Q[RWT]))])]			
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(Q[R(Q[RWT]))])]	R1	-0,47555	--	--
(Q[R(Q[RWT]))])	Q1	1,36E-05	N	0,76041
[R(Q[RWT])]	R2	1,9588	--	--
(Q[RWT])	Q2	0,02771	N	0,9694
[RW]	R2	0,00912	--	--
[RW]	W1	1,0427	--	--
[RWT]	T1	1,095	B	0,34879

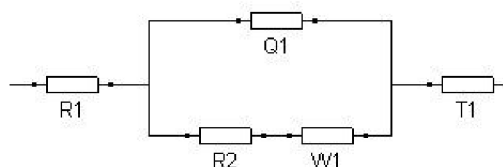
ChezA + EG (70:30)		Model : [R(Q[RW])T]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(Q[RW])]	R1	-11,415	--	--
(Q[RW])	Q1	6,11E-07	N	0,72047
[RW]	R2	13,223	--	--
[RW]	W1	0,88667	--	--
[R(Q[RW])T]	T1	0,74785	B	0,37969

ChezA + EG (60:40)		Model : [R(RQ)(RQ)(Q[RT])]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(RQ)]	R1	-3,829	--	--
(RQ)	R2	4,4059	--	--
(RQ)	Q1	2,50E-07	N	0,97643
(RQ)	R3	1,10E+12	--	--
(RQ)	Q2	0,61551	N	0,03078
(Q[RT])	Q3	0,13824	N	0,92388
[RT]	R4	0,96596	--	--
[RT]	T1	0,16875	B	0,29955

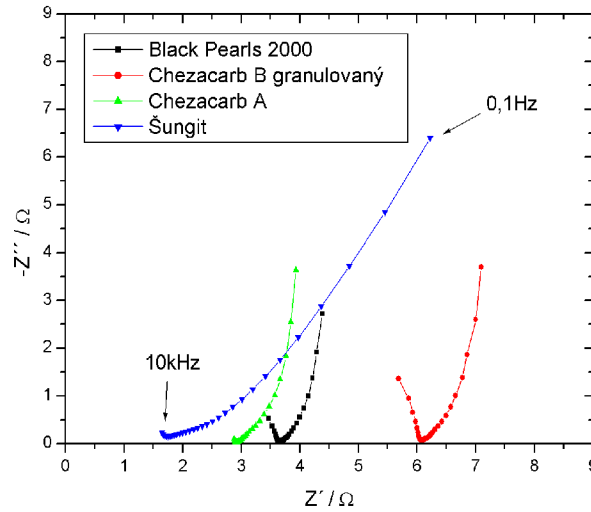
ChezA + EG (50:50)		Model : [R(Q[RW])T]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(Q[RW])]	R1	-131,17	--	--
(Q[RW])	Q1	4,58E-08	N	0,55943
[RW]	R2	133,14	--	--
[RW]	W1	0,77151	--	--
[R(Q[RW])T]	T1	0,72705	B	0,38019



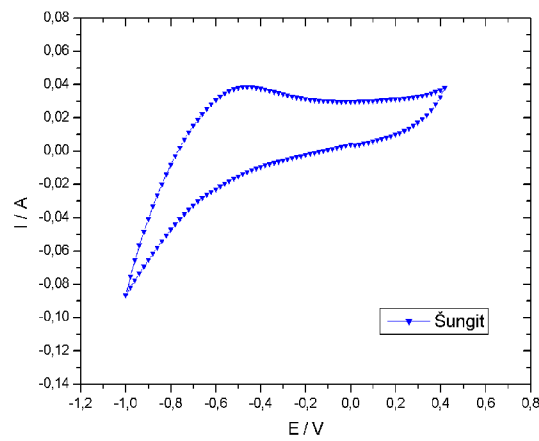
Obrázek 37 : náhradní schéma modelu [R(Q[R(Q[RWT])])]



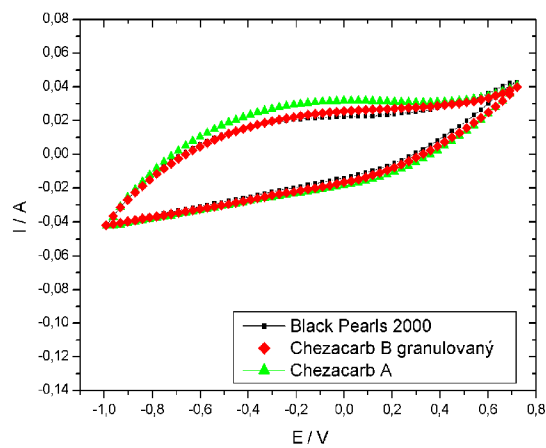
Obrázek 38 : náhradní schéma modelu [R(Q[RW])T]



Obrázek 39 : Impedanční spektroskopie uvedeých vzorků

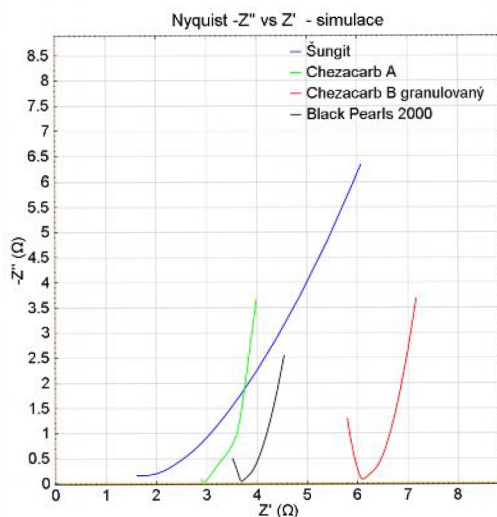


Obrázek 40 : cyklická voltmetrie uvedeného vzorku (scan 3, scan rate 0,1V/s)

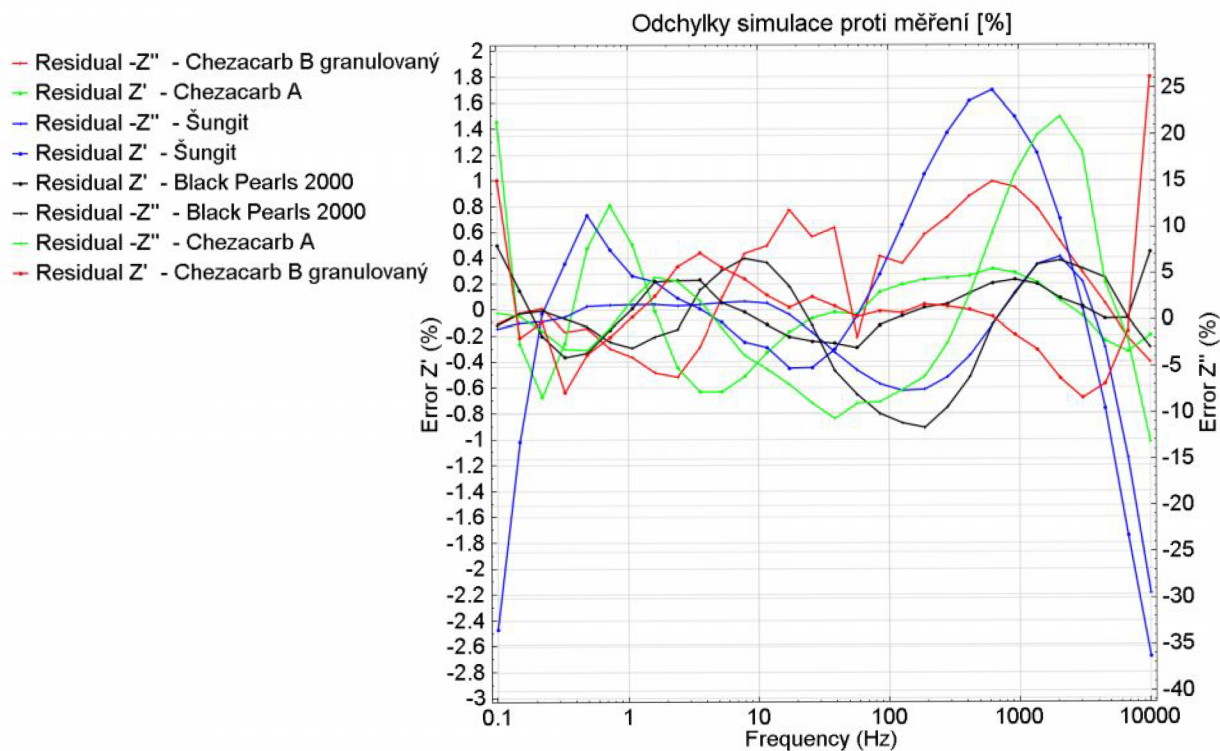


Obrázek 41 : cyklická voltmetrie uvedených vzorků (scan 3, scan rate 0,05V/s)

Vzorky Black Pearls 2000, Chezacarb B granulovaný a Chezacarb A byly měřeny s nastaveným scan rate 0,05V/s z důvodu jejich vysoké aktivity (překročení proudového měřicího rozsahu přístroje Autolab).



Obrázek 42 : simulovaný průběh impedanční spektroskopie uvedených vzorků



Obrázek 43 : Odchylky simulovaného průběhu od naměřených hodnot

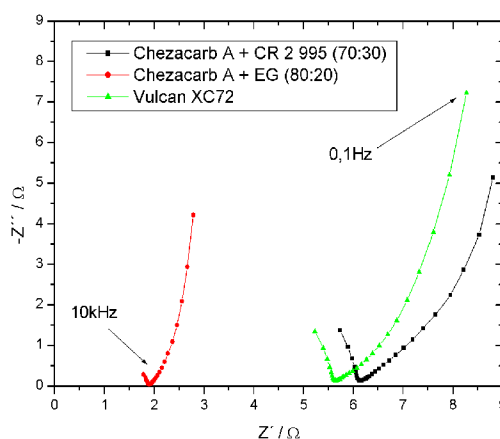
Tabulka 5 : parametry modelů uvedených vzorků

Black Pearls 2000	Model : [R(Q[R(Q[RWT]))])]			
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(Q[R(Q[RWT]))])]	R1	3446,1	--	--
(Q[R(Q[RWT]))])]	Q1	4,38E-12	N	0,82346
[R(Q[RWT])]	R2	-3442,5	--	--
(Q[RWT])]	Q2	2,76E-05	N	1,1
[RW]	R3	0,11626	--	--
[RW]	W1	1,1215	--	--
[RWT]	T1	1,8927	B	0,47812

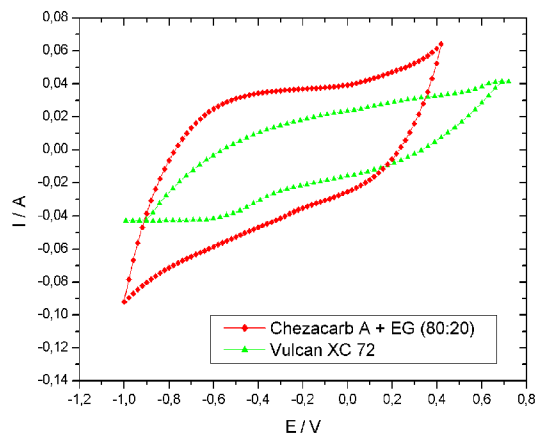
ChezB granulovaný	Model : [R(Q[RW])T]			
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(Q[RW])]	R1	22,04	--	--
(Q[RW])]	Q1	5,81E-07	N	0,82126
[RW]	R2	-15,988	--	--
[RW]	W1	0,92793	--	--
[R(Q[RW])T]	T1	1,116	B	0,52291

Chezacarb A	Model : [R(RQ)(RQ)(Q[RT])]			
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(RQ)]	R1	8,3625	--	--
(RQ)	R2	-2,6405	--	--
(RQ)	Q1	3,77E-08	N	1,1
(RQ)	R3	-2,6536	--	--
(RQ)	Q2	0,00728	N	0,11939
(Q[RT])]	Q3	0,16331	N	0,78776
[RT]	R4	0,13992	--	--
[RT]	T1	0,26142	B	0,94535

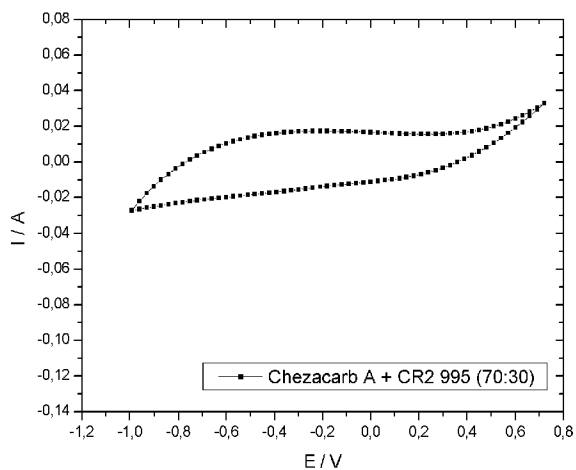
Šungit	Model : [R(Q[RW])T]			
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(Q[RW])]	R1	-4,0197	--	--
(Q[RW])]	Q1	0,01422	N	0,08493
[RW]	R2	7,0427	--	--
[RW]	W1	0,19934	--	--
[R(Q[RW])T]	T1	1,4703	B	0,38177



Obrázek 44 : Impedanční spektroskopie uvedených vzorků

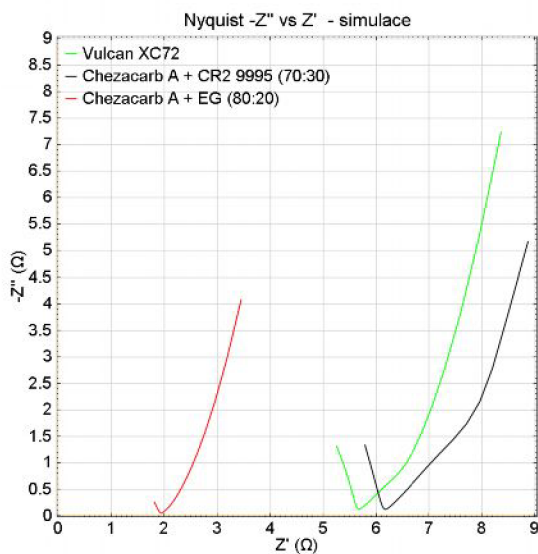


Obrázek 45 : cyklická voltametrie uvedených vzorků (scan 3, scan rate 0,1V/s)

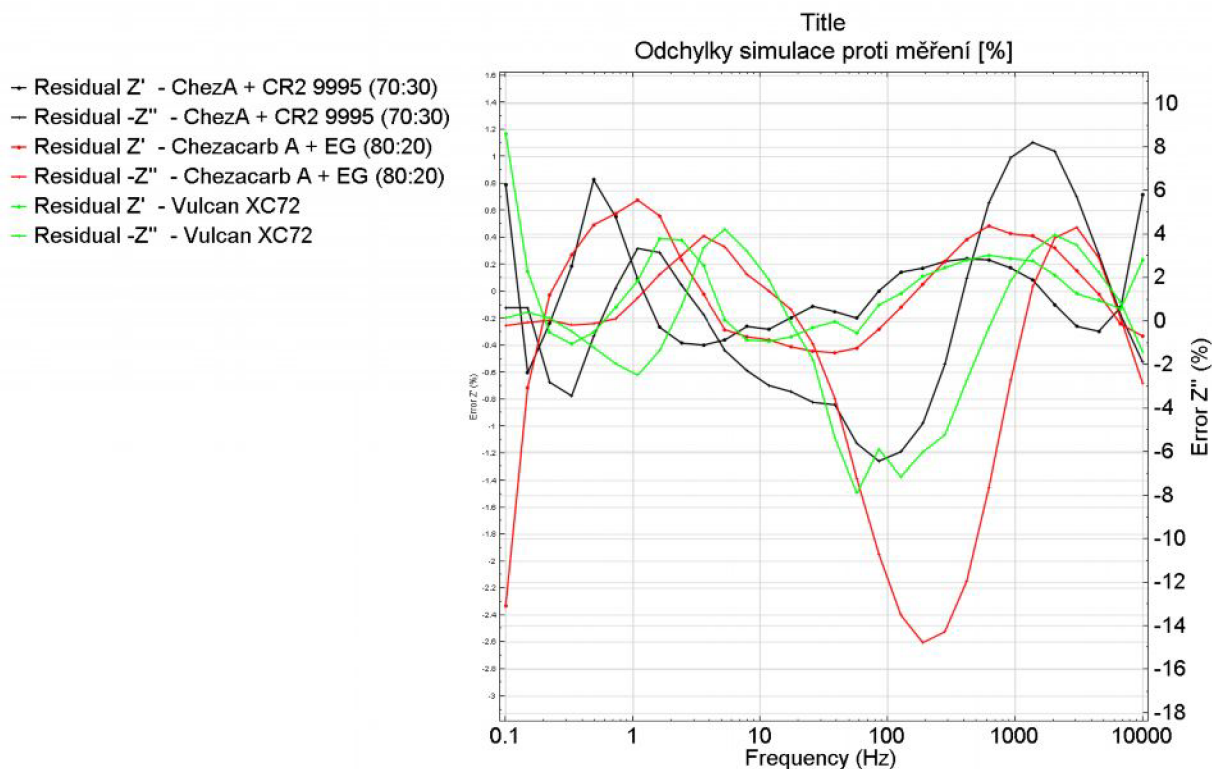


Obrázek 46 : cyklická voltametrie uvedeného vzorku (scan 3, scan rate 0,03V/s)

Vzorek Chezacarb A + CR2 995 (70:30) byl měřen s nastaveným scan rate 0,03V/s z důvodu jeho vysoké aktivity (překročení proudového měřicího rozsahu přístroje Autolab).



Obrázek 47: simulovaný průběh impedanční spektroskopie uvedených vzorků



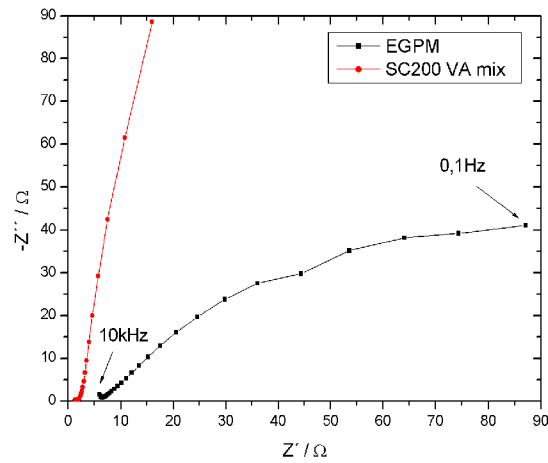
Obrázek 48 : Odchyly simulovaného průběhu od naměřených hodnot

Tabulka 6 : parametry modelů uvedených vzorků

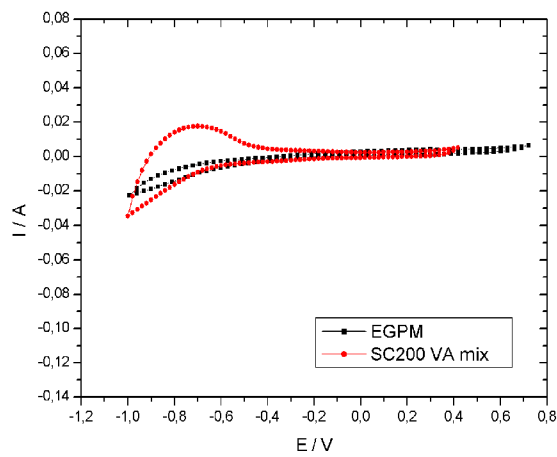
ChezA + CR2 995 (70:30)		Model : [OR(QR)(Q[RT])]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[OR]	O1	7,18E-05	B	1,01E-05
[OR]	R1	-39,952	--	--
(QR)	Q1	4,98E-08	N	0,85913
(QR)	R2	45,928	--	--
(Q[RT])	Q2	0,11259	N	0,61986
[RT]	R3	0,80321	--	--
[RT]	T1	0,12043	B	1,2704

ChezA + EG (80:20)		Model : [R(Q[RW])T]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(Q[RW])]	R1	-13,672	--	--
(Q[RW])	Q1	3,15E-07	N	0,74732
[RW]	R2	15,591	--	--
[RW]	W1	0,59678	--	--
[R(Q[RW])T]	T1	2,4143	B	0,25457

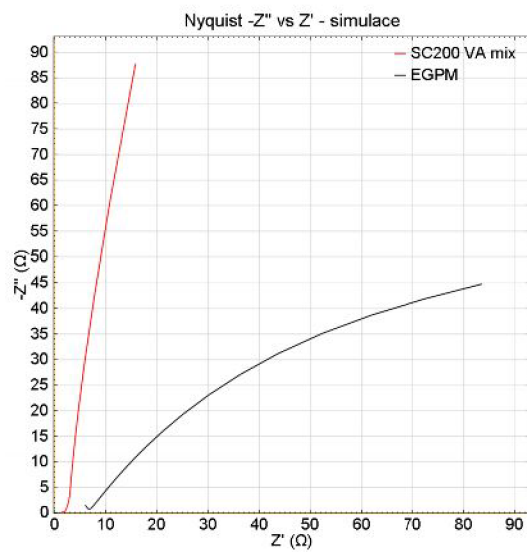
Vulcan XC 72		Model : [R(Q[RW])T]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(Q[RW])]	R1	-5,1047	--	--
(Q[RW])	Q1	5,25E-07	N	0,90995
[RW]	R2	10,699	--	--
[RW]	W1	0,37879	--	--
[R(Q[RW])T]	T1	0,51305	B	0,63546



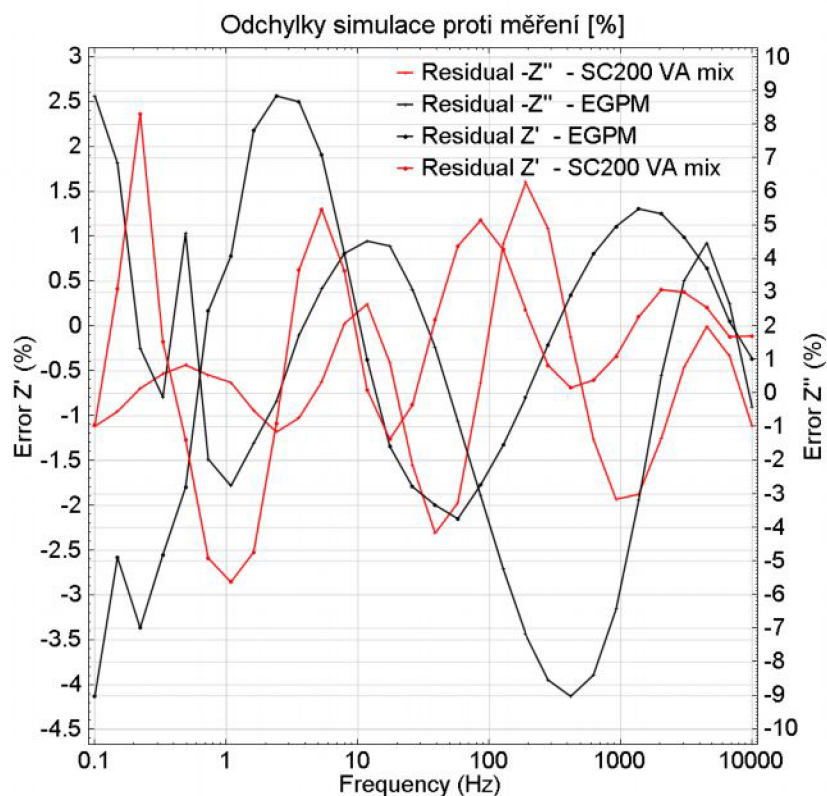
Obrázek 49 : Impedanční spektroskopie uvedeých vzorků



Obrázek 50 : cyklická voltmetrie uvedených vzorků (scan 3, scan rate 0,1V/s)



Obrázek 51 : simulovaný průběh impedanční spektroskopie uvedených vzorků

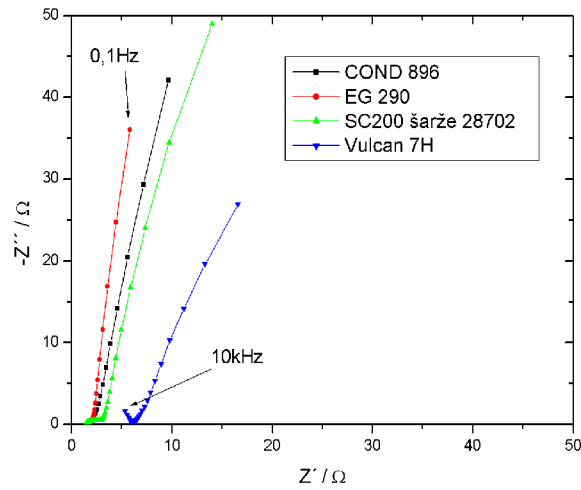


Obrázek 52 : Odchyly simulovaného průběhu od naměřených hodnot

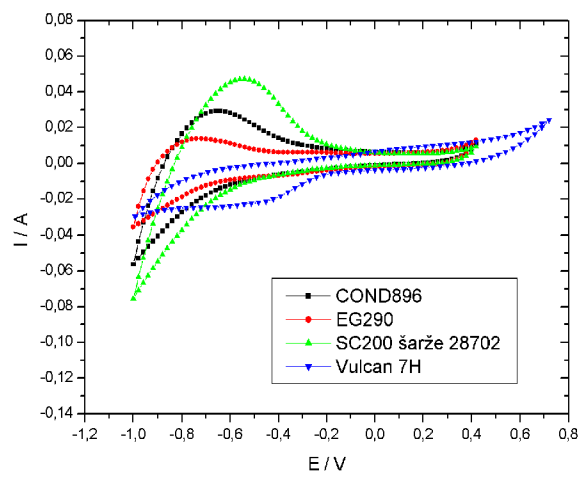
Tabulka 7 : parametry modelů uvedených vzorků

EGPM	Model : [OR(QR)(Q[RT])]			
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[OR]	O1	0,04366	B	135,58
[OR]	R1	-5,6993	--	--
(QR)	Q1	1,62E-06	N	0,79887
(QR)	R2	12,213	--	--
(Q[RT])	Q2	0,01029	N	0,63059
[RT]	R3	93,433	--	--
[RT]	T1	1100	B	362,74

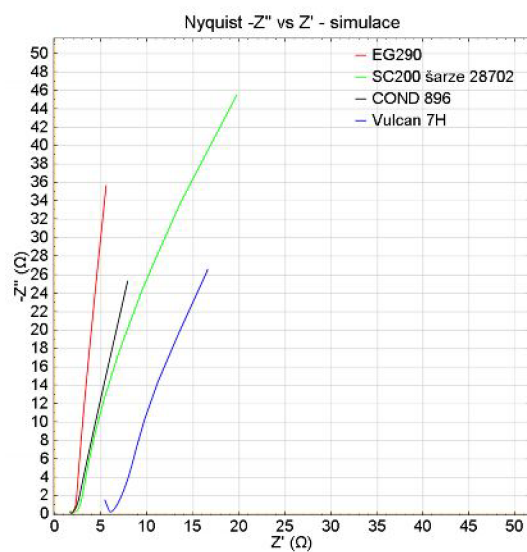
SC200 VA mix	Model : [OR(QR)(Q[RT])]			
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[OR]	O1	0,23629	B	0,21632
[OR]	R1	13,437	--	--
(QR)	Q1	1,68E-08	N	0,9899
(QR)	R2	-12,26	--	--
(Q[RT])	Q2	0,00414	N	0,63547
[RT]	R3	0,7045	--	--
[RT]	T1	0,14759	B	0,09206



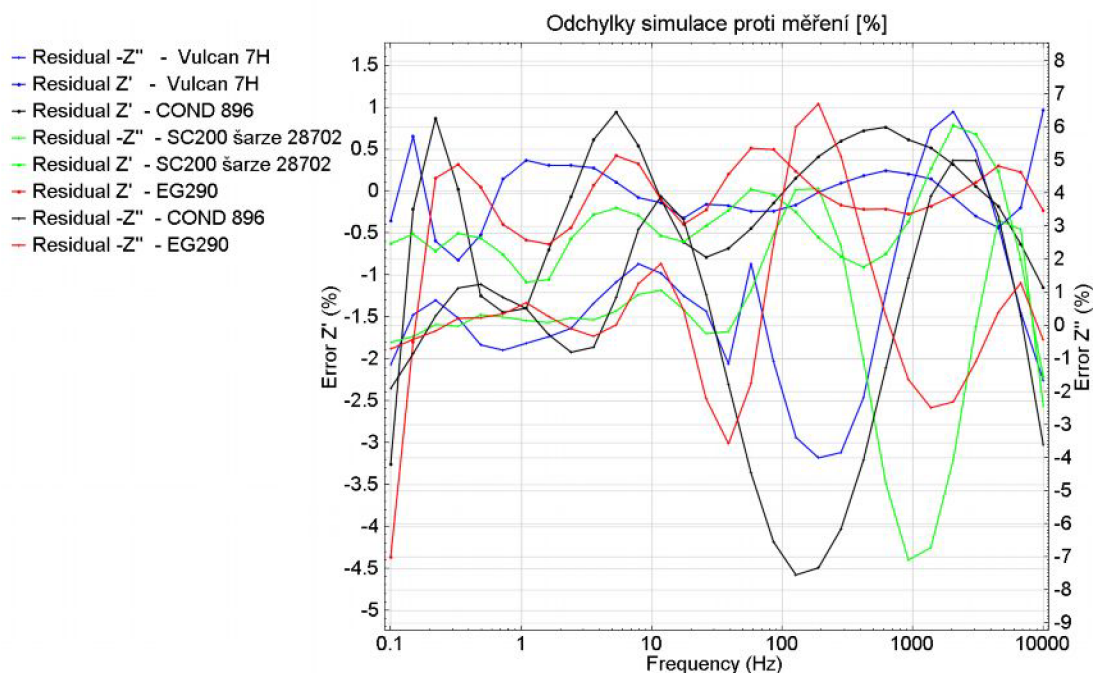
Obrázek 53 : Impedanční spektroskopie uvedeých vzorků



Obrázek 54 : cyklická voltmetrie uvedených vzorků (scan 3, scan rate 0,1V/s)



Obrázek 55 : simulovaný průběh impedanční spektroskopie uvedených vzorků



Obrázek 56 : Odchyly simulovaného průběhu od naměřených hodnot

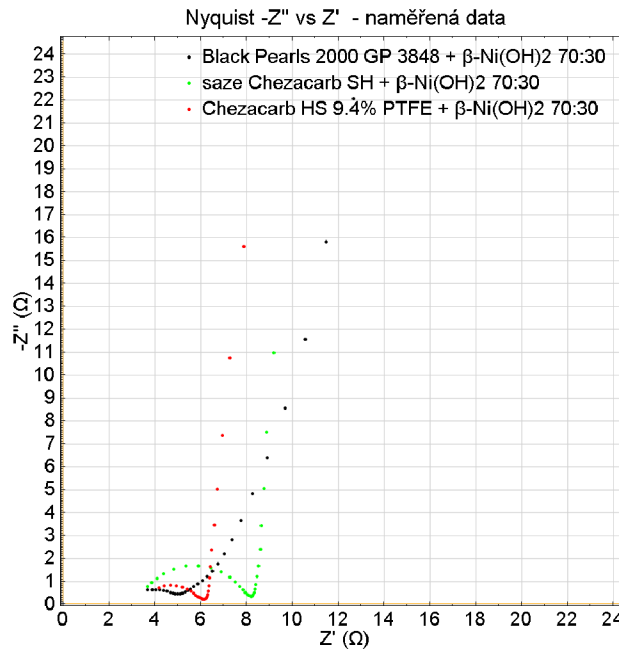
Tabulka 8 : parametry modelů uvedených vzorků

COND 896		Model : [OR(QR)(Q[RT])]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[OR]	O1	0,00122	B	0,00186
[OR]	R1	4,5373	--	--
(QR)	Q1	0,07427	N	0,03156
(QR)	R2	-3,0275	--	--
(Q[RT])	Q2	0,0453	N	0,82629
[RT]	R3	0,27255	--	--
[RT]	T1	0,04176	B	0,29916

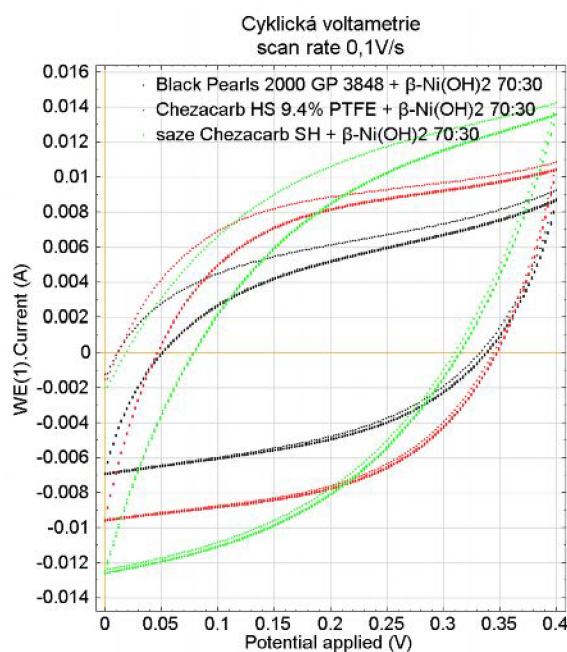
EG 290		Model : [OR(QR)(Q[RT])]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[OR]	O1	0,52231	B	0,1995
[OR]	R1	0,16857	--	--
(QR)	Q1	1,78E-05	N	0,78204
(QR)	R2	1,6305	--	--
(Q[RT])	Q2	0,01216	N	0,80078
[RT]	R3	-0,03555	--	--
[RT]	T1	0,26551	B	0,11862

SC 200 šarže 28702		Model : [OR(QR)(Q[RT])]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[OR]	O1	0,96879	B	0,223
[OR]	R1	9,9393	--	--
(QR)	Q1	0,15031	N	0,01311
(QR)	R2	-3,3672	--	--
(Q[RT])	Q2	0,01107	N	0,43227
[RT]	R3	-0,22829	--	--
[RT]	T1	0,32697	B	0,06722

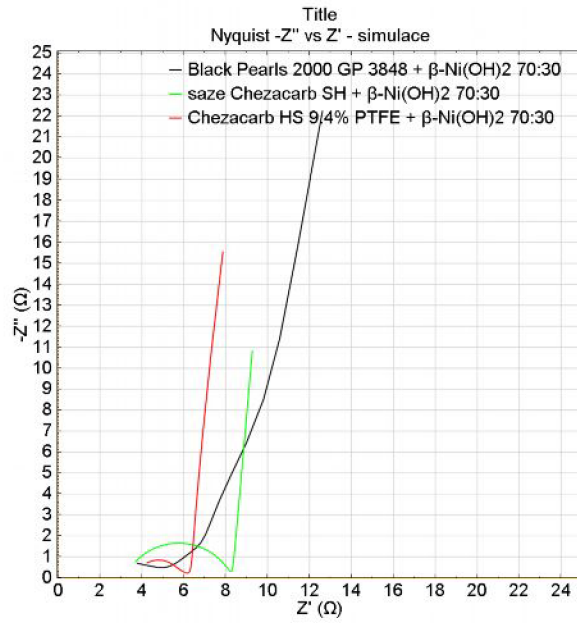
Vulcan 7H		Model : [OR(QR)(Q[RT])]			
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]	
[OR]	O1	0,1439	B	1,7833	
[OR]	R1	-22,123	--	--	
(QR)	Q1	2,36E-07	N	0,82343	
(QR)	R2	28,261	--	--	
(Q[RT])	Q2	0,00459	N	0	
[RT]	R3	-0,23299	--	--	
[RT]	T1	0,45223	B	0,16183	



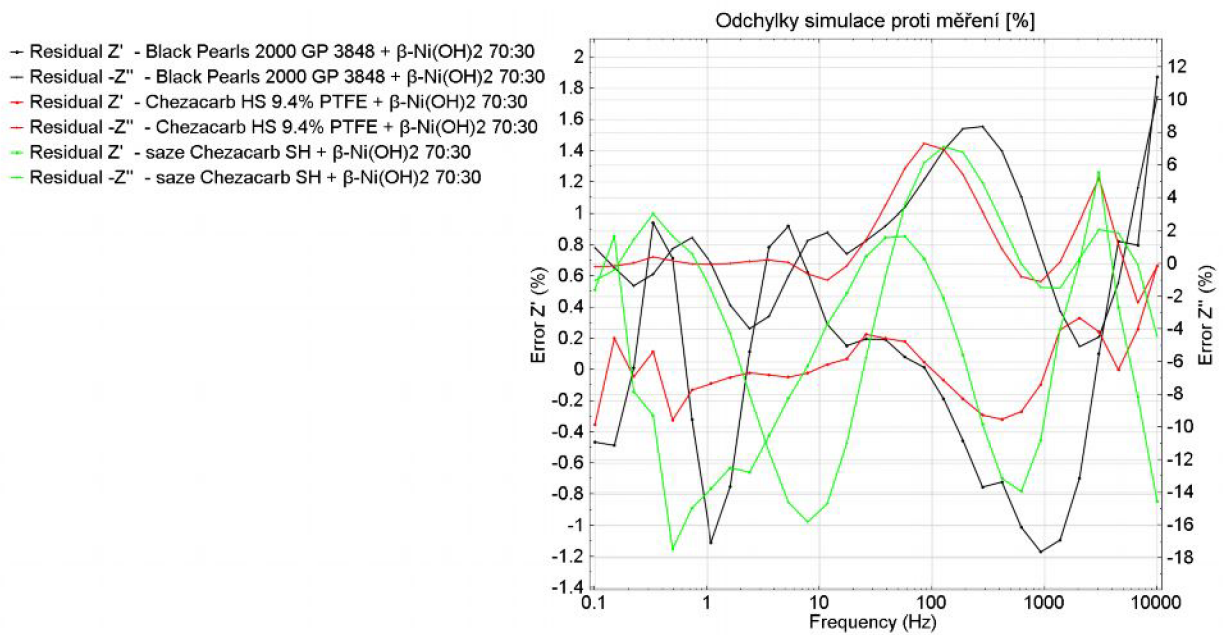
Obrázek 57 : Impedanční spektroskopie uvedeých vzorků



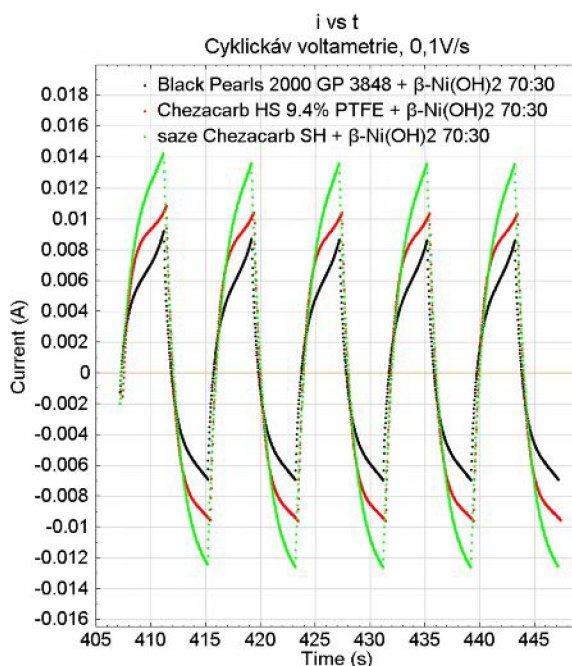
Obrázek 58 : Cyklická voltametrie uvedených vzorků



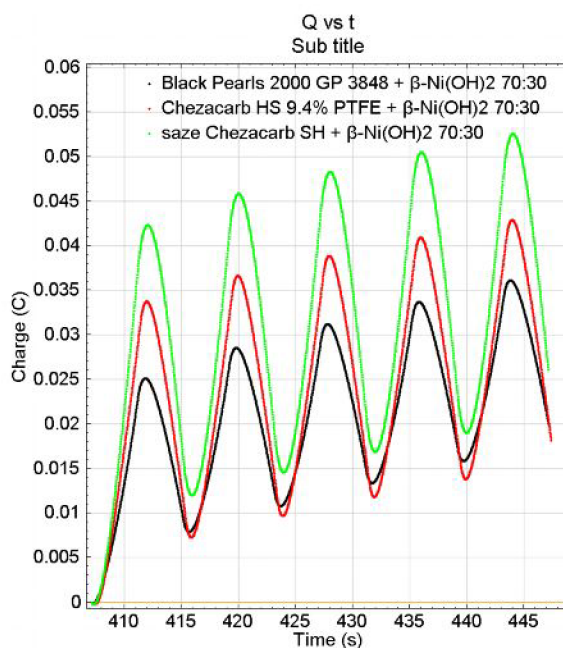
Obrázek 59 : simulovaný průběh impedanční spektroskopie uvedených vzorků



Obrázek 60 : Odchylky simulovaného průběhu od naměřených hodnot



Obrázek 61 : Závislost proudu na čase při cyklické voltametii uvedených vzorků



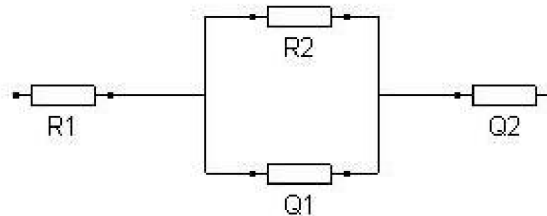
Obrázek 62 : závislost náboje na elektrodě na čase v průběhu cyklické voltametrie

Tabulka 9 : parametry modelů uvedených vzorků

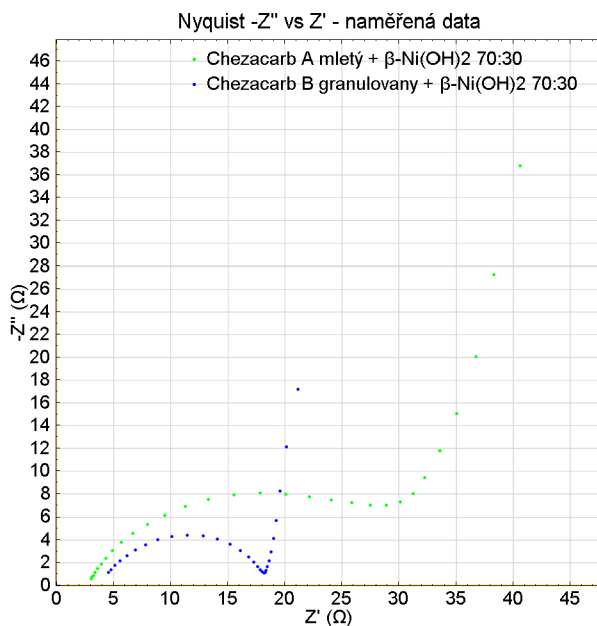
saze Chezacarb SH + β -Ni(OH) ₂ (70:30)	Model : [R(RQ)Q]			Hodnota [S]
	prvek	Hodnota [Ω , S]		
[R(RQ)]	R1	3,185	--	--
(RQ)	R2	5,1399	--	--
(RQ)	Q1	3,19E-04	N	0,73077
[R(RQ)Q]	Q2	0,14249	N	0,94446

Chezacarb HS 9.4% PTFE + β -Ni(OH) ₂ 70:30		Model : [OR(QR)(Q[RT])]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[OR]	O1	0,00903	B	0,01028
[OR]	R1	2,7192	--	--
(QR)	Q1	0,00988	N	0,34709
(QR)	R2	2,526	--	--
(Q[RT])	Q2	0,01628	N	0,66763
[RT]	R3	0,10658	--	--
[RT]	T1	2,7365	B	0,03104

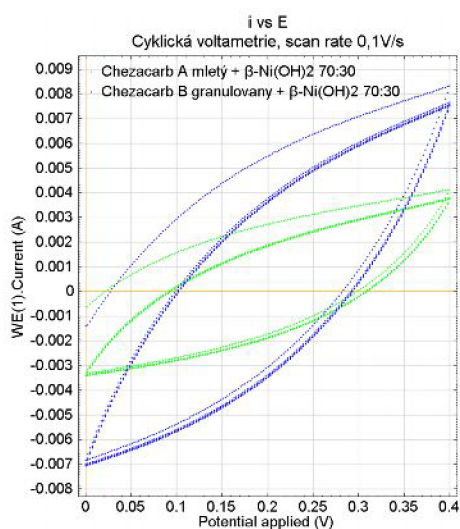
Black Pearls 2000 GP 3848 + β -Ni(OH) ₂ 70:30		Model : [OR(QR)(Q[RT])]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[OR]	O1	0,2095	B	0,88066
[OR]	R1	-45,347	--	--
(QR)	Q1	1,22E-05	N	0,31519
(QR)	R2	49,393	--	--
(Q[RT])	Q2	0,00845	N	0,43767
[RT]	R3	1,3821	--	--
[RT]	T1	0,14144	B	0,45484



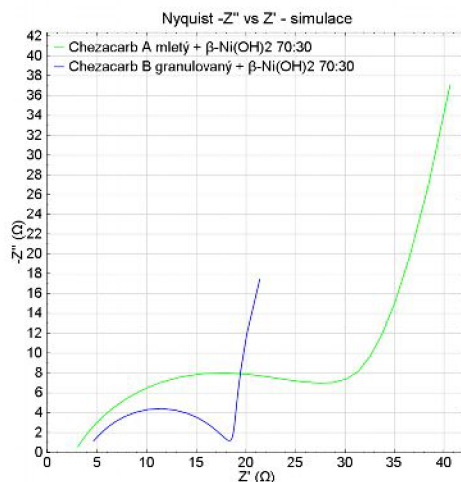
Obrázek 63 : schéma modelu [R(RQ)Q]



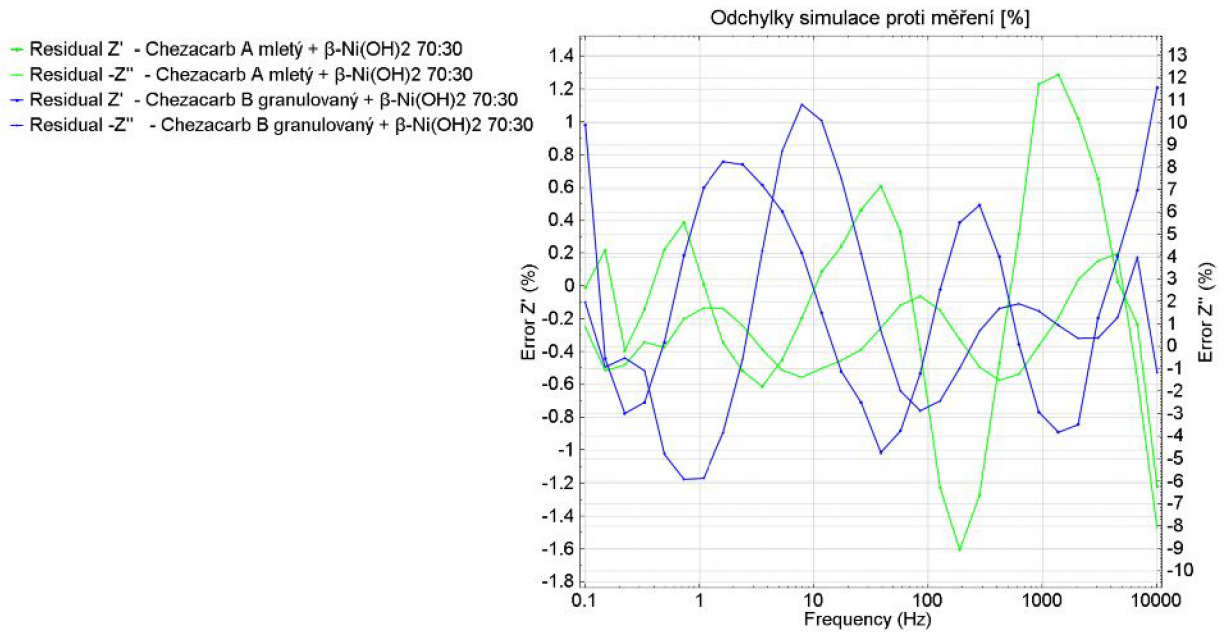
Obrázek 64 : Impedanční spektroskopie uvedeých vzorků



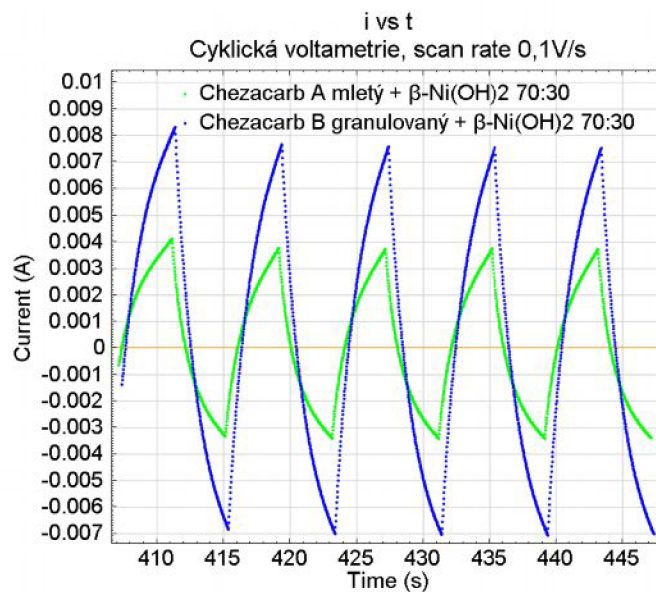
Obrázek 65 : Cyklická voltametrie uvedených vzorků



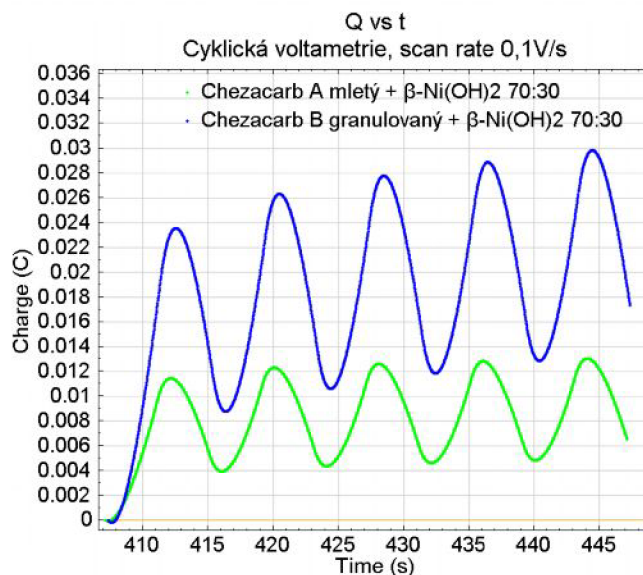
Obrázek 66 : simulovaný průběh impedanční spektroskopie uvedených vzorků



Obrázek 67 : Odchyly simulovaného průběhu od naměřených hodnot



Obrázek 68 : Závislost proudu na čase při cyklické voltametrii uvedených vzorků



Obrázek 69 : závislost náboje na elektrodě na čase v průběhu cyklické voltametrie

Tabulka 10 : parametry modelů uvedených vzorků

saze Chezacarb A mletý + β-Ni(OH)2 70:30		Model : [R(Q[R(Q[RWT]))])]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(Q[R(Q[RWT]))])]	R1	2,7129	--	--
(Q[R(Q[RWT]))])]	Q1	9,62E-04	N	0,66986
[R(Q[RWT])]	R2	61,497	--	--
(Q[RWT])]	Q2	9,36E-08	N	1,1
[RW]	R3	-35,814	--	--
[RW]	W1	0,07485	--	--
[RWT]	T1	0,09829	B	0,62048

saze Chezacarb A mletý + β-Ni(OH)2 70:30		Model : [R(Q[R(Q[RT]))])]		
	prvek	Hodnota [Ω , S]		Hodnota [S]
[R(Q[R(Q[RT]))])]	R1	-169,58	--	--
(Q[R(Q[RT]))])]	Q1	0,00313	N	0,00122
[R(Q[RT])]	R2	386,92	--	--
(Q[RT])]	Q2	7,16E-05	N	0,70636
[RT]	R3	74,383	--	--
[RT]	T1	0,14771	B	0,10193

4 Zhodnocení

Byla studována optimalizace elektrochemických vlastností uhlíkových materiálů. Materiály byly modifikovány chemickou a mechanickou cestou. Byla prostudována jejich elektrická vodivost metodou impedanční spektroskopie. Matematicky metodou „Fit and simulation“ byly vytvořeny náhradní elektrické obvody pro měřený systém, které nám pomohou lépe pochopit elektrochemické pochody na elektrodě v průběhu interkalačního procesu nabíjení, resp. vybíjení akumulátoru.

Selekcí bylo vybráno 5 vhodných typů uhlíkových směsí. Na základě hodnoty impedance a velikosti náboje byly použity směsi C + Ni(OH)₂ v elektrodové hmotě. Elektrody byly měřeny v bateriovém poločlánku.

Vyrobil jsem a následně proměřil 25 typů elektrodových materiálů různého složení. Naměřené hodnoty uhlíkových materiálů jsou zapsány v Tabulce 11. Nejlepších hodnot vodivosti bylo dosaženo u vzorků:

- Chezacarb B + Expandovaný grafit (70:30) ($687,5 \text{ S} \times \text{m}^{-1}/\text{g}$),
- Chezacarb B + Expandovaný grafit (80:20) ($460,5 \text{ S} \times \text{m}^{-1}/\text{g}$),
- Chezacarb B + Expandovaný grafit (60:40) ($372,7 \text{ S} \times \text{m}^{-1}/\text{g}$).

Hodnota měrné kapacity elektrodového materiálu byla nejvyšší s použitou směsí Chezacarb B + Expandovaný grafit.

Naměřené hodnoty materiálů s obsahem β -Ni(OH)₂ jsou v Tabulce 12. Z těchto materiálů vykázaly nejlepší hodnoty vodivosti materiály Black Pearls 2000 + β -Ni(OH)₂ (70:30) ($476,2 \text{ S} \times \text{m}^{-1}/\text{g}$) a saze Chezacarb SH + β -Ni(OH)₂ (70:30) ($301,2 \text{ S} \times \text{m}^{-1}/\text{g}$), tyto dva materiály měly také nejvyšší hodnotu měrné kapacity. Chezacarb SH + β -Ni(OH)₂ (70:30) má kapacitu 8,4 C/g, Black Pearls 2000 + β -Ni(OH)₂ (70:30) potom 6,9 C/g.

Tabulka 11 : Naměřené hodnoty elektrod s uhlíkovými materiály

Materiál	hmotnost prázdné sítky [g]	hmotnost sítky se vzorkem [g]	hmotnost nanesené hmoty [g]	Odpor vzorku [Ω]	aktivní plocha elektrody [m ²]	tloušťka elektrody [m]	vodivost [S.m ⁻¹]	vodivost na gram hmoty [S.m⁻¹/g]	náboj [C]	náboj na gram hmoty [C/g]
Black Pearls 2000	0,205	0,218	0,013	4,00	0,0001	0,00075	1,8750	144,2308	0,0463	3,5608
COND 896	0,258	0,286	0,028	2,00	0,0001	0,00060	3,0000	107,1429	0,0279	0,9961
EG 290	0,254	0,285	0,031	2,00	0,0001	0,00060	3,0000	96,7742	0,0033	0,1058
EGPM	0,237	0,276	0,039	6,30	0,0001	0,00070	1,1111	28,4900	0,0047	0,1200
Chezacarb A	0,229	0,246	0,017	3,50	0,0001	0,00070	2,0000	117,6471	0,0605	3,5565
Chezacarb A + CR2 995 (70:30)	0,235	0,261	0,026	6,60	0,0001	0,00080	1,2121	46,6200	0,0370	1,4238
Chezacarb A +EG (50:50)	0,249	0,258	0,009	2,40	0,0001	0,00060	2,5000	277,7778	0,0673	7,4744
Chezacarb A +EG (60:40)	0,257	0,264	0,007	2,20	0,0001	0,00055	2,5000	357,1429	0,0565	8,0671
Chezacarb A +EG (70:30)	0,231	0,240	0,009	2,20	0,0001	0,00065	2,9545	328,2828	0,0747	8,3022
Chezacarb A +EG (80:20)	0,246	0,259	0,013	2,20	0,0001	0,00060	2,7273	209,7902	0,0883	6,7946
Chezacarb A +EG (90:10)	0,266	0,279	0,013	1,90	0,0001	0,00060	3,1579	242,9150	0,0823	6,3331
Chezacarb B +EG (60:40)	0,251	0,258	0,007	2,30	0,0001	0,00060	2,6087	372,6708	0,0682	9,7443
Chezacarb B +EG (70:30)	0,250	0,254	0,004	2,00	0,0001	0,00055	2,7500	687,5000	0,0799	19,9775
Chezacarb B +EG (80:20)	0,256	0,264	0,008	1,90	0,0001	0,00070	3,6842	460,5263	0,1110	13,8713
Chezacarb B granulovaný	0,212	0,224	0,012	6,50	0,0001	0,00070	1,0769	89,7436	0,0513	4,2717
SC200 šarže 28702	0,259	0,280	0,021	2,50	0,0001	0,00065	2,6000	123,8095	0,0361	1,7195
SC200 VA mix	0,267	0,302	0,035	2,30	0,0001	0,00060	2,6087	74,5342	0,0153	0,4377
Šungit	0,248	0,345	0,097	2,60	0,0001	0,00110	4,2308	43,6162	0,0463	0,4770
Vulcan 7H	0,232	0,260	0,028	5,60	0,0001	0,00075	1,3393	47,8316	0,0211	0,7546
Vulcan XC72	0,229	0,285	0,056	6,60	0,0001	0,00120	1,8182	32,4675	0,0492	0,8782

Tabulka 12 : Naměřené hodnoty elektrod s uhlíkovými materiály s přidavkem β-Ni(OH)₂

Materiál	Hmotnost prázdné sítky [g]	hmotnost sítky se vzorkem [g]	hmotnost nanesené hmoty [g]	odpor vzorku [Ω]	aktivní plocha elektrody [m ²]	tloušťka elektrody [m]	vodivost [S.m ⁻¹]	vodivost na gram hmoty [S.m⁻¹/g]	Náboj [C]	náboj na gram hmoty [C/g]
Chezacarb A mletý + β- Ni(OH) ₂ 70:30	0,134	0,136	0,002	29,20	0,00005	0,00050	0,3425	171,233	0,0013	0,6500
Black Pearls 2000 + β- Ni(OH) ₂ 70:30	0,130	0,133	0,003	6,30	0,00005	0,00045	1,4286	476,190	0,0207	6,9000
saze Chezacarb SH + β- Ni(OH) ₂ 70:30	0,140	0,144	0,004	8,30	0,00005	0,00050	1,2048	301,205	0,0337	8,4250
Chezacarb B granulovaný + β-Ni(OH) ₂ 70:30	0,131	0,141	0,010	18,10	0,00005	0,00050	0,5525	55,249	0,0173	1,7300
Chezacarb HS 9,4% PTFE + β-Ni(OH) ₂ 70:30	0,132	0,141	0,009	6,30	0,00005	0,00050	1,5873	176,367	0,0293	3,2556
prázdná elektroda velká	0,244	0,244	0,000	3,30	0,00005	0,00045	2,7273			
prázdná elektroda malá	0,133	0,133	0,000	2,60	0,00005	0,00045	3,4615			

5 Závěr

Bakalářskou prací bylo splněno zadání, kterým bylo seznámení se s problematikou uhlíkových materiálů a jejich použití v oblasti elektrochemických zdrojů energie, hlavně v palivových článcích, případně Ni-Cd a Ni-MH akumulátorech. V experimentální části byly připraveny uhlíkové materiály, a to jak čistě uhlíkové, tak materiály s hydroxidem nikelnatým. Jejich elektrické vlastnosti (vodivost a kapacita) byly proměřeny a vyhodnoceny. Simulací byly nalezeny náhradní elektrické modely těchto elektrochemických systémů. Výsledky jsou podrobně popsány v části ZHODNOCENÍ. Jako nejvhodnější uhlíkový materiál pro palivové články a akumulátory je **modifikovaný CHEZACARB B+EG v poměru 70:30**.

V další práci by bylo vhodné připravit další materiály – směsi se složkami, které při dosavadním měření prokázaly dobré vodivostní a kapacitní vlastnosti. To jsou hlavně materiály s obsahem uhlíku Chezacarb B, nebo Chezacarb A. Také by bylo vhodné pokusit se dále zpřesnit simulace náhradních modelů elektrod a objasnit blíže elektrický model systému elektrody.

6 Použitá literatura

- [1] Götz, M., Fotovoltaika v podmínkách ČR. Dostupné z www:
http://www.ceskaenergetika.cz/nezarazene_clanky/fotovoltaika_v_podminkach_cr.html
[20.5.2009]
- [2] Uhlík. Dostupné z www: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADk> [3.4.2009]
- [3] Carbon. Dostupné z www: <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon> [3.4.2009]
- [4] <http://www.grafit.cz/index.php?stranka=pouziti> [3.4.2009]
- [5] Barath, P. Disertační práce: Palivové články H₂-O₂ s iontoměničovou membránou anexového a bipolárního typu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008
- [6] Nikl. Dostupné z www: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Nikl> [3.4.2009]
- [7] Hydroxid nikelnatý. Dostupné z www: <http://www.bochemie.cz/obchodni-jednotky/materialy-pro-aku/hydroxid-nikelnaty/hydroxid-nikelnaty-mlety-1.aspx>
[30.5.2009]
- [8] Palivový článek. Dostupné z www:
http://cs.wikipedia.org/wiki/Palivov%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek [22.5.2009]
- [9] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition). U.S. Department of energy, November 2004.
Dostupné z www: <http://www.brennstoffzellen.rwth-aachen.de/Links/FCHandbook7.pdf> [15.4.2009]
- [10] Pavlis, J., Palivové články - revoluce za dveřmi? Dostupné z www:
<http://notebook.cz/clanky/technologie/2006/Palivovove-clanky/> [27.5.2009]
- [11] <http://notebook.cz/clanky/kratke-zpravy/2008/0504-sony-baterie-metanol> [27.5.2009]
- [12] První autobus na vodíkové palivové články míří do finiše. Dostupné z www:
<http://www.busportal.org/modules.php?name=article&sid=5876> [27.5.2009]
- [13] Internetová stránka <http://www.hybrid.cz/> [20.5.2009]

[14] Cyklická voltametrie, Katedra fyzikální chemie, Univerzita Palackého v Olomouci.

Dostupné z www: http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf [3.4.2009]

[15] ŠILHÁN, Z., Gelové polymerní elektrolyty s nanomateriály. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006. 73 stran.

[16] Ing. Peter Barath, Ph.D., osobní sdělení

[17] Nikl-kadmiový akumulátor. Dostupné z www:

http://cs.wikipedia.org/wiki/Nikl-kadmiov%C3%BD_akumul%C3%A1tor [24.5.2009]

[18] Nikl-metal hydridový akumulátor. Dostupné z www:

http://cs.wikipedia.org/wiki/Nikl-metal_hydridov%C3%BD_akumul%C3%A1tor

[24.5.2009]

7 Seznam zkratk

Ni-Cd – Nikl kadmium (niklo kadmiový akumulátor)
Ni-MH - Nikl metalhydrid (niklo-metalydridový akumulátor)
PEM – proton exchange membráně
Pt – platina
H₂O – voda
e⁻ - elektron
H⁺ - proton vodíku
KOH – hydroxid draselný
HPO₃ – kyselina fosforečná
Ni(OH)₂ – hydroxid nikelnatý
β-Ni(OH)₂ – beta forma hydroxidu nikelnatého
Kt – karát
nm – nanometr
UV – ultrafialové
CO₂ – oxid uhličitý
H₂O₂ – peroxid vodíku
CV – cyklická voltametrie
FRA – frequency response analysis - frekvenční analýza
EIS – elektrická impedanční spektroskopie
CPE – konstantní fázový element
WE – pracovní elektroda
RE – referentní elektroda
CE – pomocná elektroda
Z – komplexní impedance
Z' - reálná složka impedance
Z'' - imaginární složka impedance
ZW – Wartburgova impedance
PTFE - polytetrafluorethylen (teflon)
C₂H₅OH – isopropylalkohol
μm – mikrometr
ChezA – Chezcarb A
ChezB – Chezcarb B
EG – Expandovaný grafit