

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**  
**FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Použití recyklovaného uhlíkového materiálu pro  
konstrukci kapacitorů**

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**  
**Fakulta elektrotechnická**  
Akademický rok: 2017/2018

**ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**  
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Radim KOŘÍNEK**  
Osobní číslo: **E16N0010P**  
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**  
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**  
Název tématu: **Použití recyklovaného uhlíkového materiálu pro konstrukci kapacitorů**  
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

**Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :**

1. Proveďte rešerši v oblasti kapacitorů s ohledem na využití uhlíkových materiálů pro ukládání elektrické energie
2. Navrhněte vhodnou topologii pro kapacitor na bázi recyklovaného uhlíkového materiálu, připravte laboratorní vzorky kapacitorů a zvolte vhodné metody pro jejich charakterizaci
3. Zjistěte vliv různých fyzikálně-chemických metod úpravy základního materiálu na výsledné vlastnosti kapacitorů (čištění materiálu, homogenizace, depozice)
4. Výsledky měření porovnejte s kapacitorem obsahujícím komerčně dostupný uhlíkový materiál
5. Na základě zjištěných údajů navrhněte optimální postup přípravy kapacitoru na bázi recyklovaného uhlíkového materiálu

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah kvalifikační práce: 40 - 60 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Boota, M., Paranthaman, M. P., Naskar, A. K., Li, Y., Akato, K., & Gogotsi, Y. (2015). Waste Tire Derived Carbon-Polymer Composite Paper as Pseudocapacitive Electrode with Long Cycle Life. *ChemSusChem*, 8(21), 3576-3581.
2. Frackowiak, E. (2006). Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(6), 1074-1082.
3. E. Frackowiak, F. B. (2001). Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in capacitors. *Carbon*, 39, 937-950.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Robert Vik, Ph.D.

Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: 10. října 2017

Termín odevzdání diplomové práce: 24. května 2018

Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.  
děkan



Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.  
vedoucí katedry



V Plzni dne 10. října 2017

## **Abstrakt**

Tato diplomová práce se zabývá uhlíkovými elektrodoými materiály, vhodnými pro superkondenzátory. V práci je popsán postup přípravy aktivovaných uhlíkových materiálů z recyklovaných odpadních pneumatik a postup přípravy laboratorních elektrochemických kondenzátorů z těchto materiálů. Další část práce popisuje metody vhodné pro vyhodnocování elektrických vlastností elektrochemických kondenzátorů. Poslední část je zaměřena na vyhodnocení výsledků z měření a porovnání námi získaného materiálu s komerčním aktivovaným uhlíkem.

Výsledky práce poukazují na perspektivu aktivace recyklovaného uhlíku za pomoci hydroxidu draselného, kde bylo při námi zvoleném postupu dosaženo průměrné měrné kapacity  $5,84 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ . U superkondenzátorů s uhlíkovým materiálem získaným touto cestou bylo dosaženo řádově stejných kapacit jako při použití komerčního aktivovaného uhlíku.

## **Klíčová slova**

Superkondenzátor, recyklace, odpadní pneumatika, aktivace, aktivovaný uhlík, hydroxid draselný, kapacita, ekvivalentní sériový odpor, svodový proud, samovybití, cyklická voltametrie

## **Abstract**

This Master's thesis is occupied with the carbon electrode materials that are suitable for supercapacitors. In the thesis, there are described a procedure in preparation of the activated carbon materials from recycled wasted tyres and a procedure in preparation of the laboratory electrochemical capacitors from these materials. The other part of the thesis contains a description of methods suitable for evaluation of the electrical properties of the electrochemical capacitors. The final part of the thesis is focused on the evaluation of results of measurement and on comparison of the obtained material with the commercial activated carbon.

The results of the work point out a perspective of activation of a recycled carbon using potassium hydroxide where the average specific capacity of  $5,84 \text{ F.g}^{-1}$  was reached. For the supercapacitors with the carbon material obtained this way, it was reached approximately the same capacities while using commercial activated carbon.

## **Klíčová slova**

Supercapacitor, recycling, waste tire, activation, activated carbon, potassium hydroxide, capacity, equivalent serial resistance, leakage current, selfdischarge, cyclic voltametry

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské práce, je legální.

.....  
podpis

V Plzni dne 23.5.2018

Radim Kořínek

## Obsah

<b>OBSAH</b> .....	<b>7</b>
<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>9</b>
<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>1 DOSAVADNÍ VÝVOJ</b> .....	<b>12</b>
1.1 TYPY ELEKTROCHEMICKÝCH KONDENZÁTORŮ .....	12
1.2 ELEKTROCHEMICKÉ DVOJVRSTVÉ KONDENZÁTORY .....	13
1.3 PSEUDOKONDENZÁTORY .....	15
1.4 UHLÍKOVÉ ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY .....	15
1.4.1 Uhlíkové saze .....	16
1.4.2 Uhlíkové tkaniny a vlákna.....	18
1.4.3 Uhlíkové nanotrubicce.....	19
1.4.4 Uhlíkové aerogely .....	19
1.5 ELEKTROLYTY PRO SUPERKONDENZÁTORY .....	19
1.5.1 Vodné elektrolyty .....	20
1.5.2 Iontové kapaliny.....	20
<b>2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>22</b>
2.1 ČIŠTĚNÍ RECYKLOVANÉHO UHLÍKU .....	22
2.1.1 Čištění organickým rozpouštědlem.....	22
2.1.2 Čištění anorganickým rozpouštědlem.....	22
2.2 AKTIVACE VYČIŠTĚNÉHO UHLÍKOVÉHO MATERIÁLU .....	23
2.2.1 Aktivace uhlíku KOH .....	23
2.2.2 Aktivace uhlíku $H_3PO_4$ .....	25
2.3 PŘÍPRAVA ELEKTROD .....	25
2.4 KONSTRUKCE KAPACITORU .....	27
2.5 ANALÝZA ELEKTRODOVÉHO MATERIÁLU. ....	29
2.6 MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ KAPACITORŮ .....	33
2.6.1 Cyklická voltametrie .....	33
2.6.2 Určení elektrochemické kapacity.....	34
2.6.3 Určení ekvivalentního sériového odporu.....	35
2.6.4 Elektrický odpor materiálu .....	36

---

2.6.5	Určení svodového proudu.....	37
2.6.6	Samovybíjení kapacitoru.....	37
<b>3</b>	<b>DISKUZE NAMĚŘENÝCH A VYPOČTENÝCH VÝSLEDKŮ.....</b>	<b>39</b>
3.1	VYHODNOCENÍ CYKlickÉ VOLTAMETRIE.....	39
3.2	VYHODNOCENÍ ELEKTROCHEMICKÉ KAPACITY.....	40
3.3	VYHODNOCENÍ ESR.....	42
3.4	VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ REZISTIVITY.....	44
3.5	VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ SVODOVÉHO PROUDU.....	45
3.6	VYHODNOCENÍ SAMOVYBÍJENÍ.....	46
<b>4</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>47</b>
	<b>SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ.....</b>	<b>48</b>
	<b>PŘÍLOHY.....</b>	<b>50</b>
	CYKlickÁ VOLTAMETRIE.....	50
	GALVANOSTATICKÉ CYKLOVÁNÍ.....	56



## Seznam symbolů a zkratek

$C$ .....	Kapacita [F]
CNT .....	Carbon nano tubes
$CO_2$ .....	Oxid uhličitý
CV .....	Cyklická voltametrie
EDLC .....	Electrical double layer
EDS .....	energy dispersive spectroscopy
EMIM-BF <sub>4</sub> .....	Ethyl-3-methylimidazolium tetra-bluoroborát
ESR .....	Ekvivalentní sériový odpor
FR4.....	Tkanina ze sklených vláken sycená epoxidovou pryskyřicí
GCD .....	Galvanostatic charge and discharge
HCl.....	Kyselina chlorovodíková
H <sub>2</sub> O .....	Voda
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	Kyselina fosforečná
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	Kyselina sírová
KOH.....	Hydroxid draselný
MnO <sub>2</sub> .....	Oxid manganičitý
NaCl.....	Chlorid sodný
pH.....	Vodíkový exponent
PVDF .....	Polyviniliden fluorid
$Q$ .....	Náboj [C]
$R$ .....	Elektrický odpor [ $\Omega$ ]
RuO <sub>2</sub> .....	Oxid rutheničitý
SnO <sub>2</sub> .....	Oxid cíničitý
$\rho$ .....	Sheetový odpor [ $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ ]

## Úvod

Na celém světě se každoročně vyhodí více než 1,2 miliardy použitých pneumatik. Takové obrovské objemy odpadních pneumatik představují nejen riziko pro lidské zdraví a životní prostředí, ale také plýtvání potenciálně cenným zdrojem bohatým na uhlík. Průmysl, vlády a výzkumní pracovníci jsou si dnes vědomi environmentálních, zdravotních a ekonomických důsledků, a začíná se projevovat vůle o recyklaci tak, aby byla maximálně využita hodnota materiálů obsažená v pneumatikách. Odpadní pneumatiky jsou na skládkách těžko biologicky odbouratelné a panuje riziko úniku toxických chemikálií do životního prostředí. Zároveň je přítomné nebezpečí požáru, neboť pneumatiky hoří velmi dlouho a uvolňují nebezpečné výpary. Ačkoli jsou odpadní pneumatiky technicky náročné na recyklaci, jejich složení a vysoká výhřevnost (typická pneumatika má obsah uhlíku 81,2 % hmotnosti a obsah vodíku  $\geq 7,2$  %) budí zájem o využití těchto zdrojů energie [1].

I přes dlouhodobý výzkum a technologický rozvoj neexistují postupy pro nákladově efektivní recyklaci odpadních pneumatik a v důsledku toho po celém světě neustále rostou hory odpadních pneumatik. Například v USA bylo z přibližně 300 milionů pneumatik vyřazených v loňském roce zpracováno asi 40 %. Toto první významné zlepšení recyklace celkového objemu odpadu ale stále není dostatečné. Na skládku i tak putovalo přes 180 milionů pneumatik. V Evropské unii, kde se více než dvě desetiletí nastavují regulace a rozšiřují odpovědnosti výrobců, byl sice poměr recyklace zvýšen, avšak v některých zemích EU téměř třetina odpadních pneumatik pokračuje na skládky. Do Austrálie putuje každoročně asi 20 milionů pneumatik, z nichž je pouze 23 % recyklováno, 64 % putuje na skládky a zbývající část končí na ilegálních skládkách. I když se různé typy pneumatik liší, jsou všechny primárně vyrobené ze sazí, oceli, přírodního kaučuku a syntetického kaučuku.

Vzhledem k jejich vysoké výhřevnosti ( $\sim 32 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) byly odpadní pneumatiky tradičně používány jako palivo. Možností, jak využít pneumatiky jako zdroj energie, je spalovat je jako palivo v elektrárnách a cementárnách nebo spolu s jinými druhy odpadů. Současné metody spalování však vyžadují důmyslné filtry k zabránění úniku škodlivých emisí. Další možnosti zpracování zahrnují drcení pryže pro použití na povrchové úpravy silnic, podlah sportovních hřišť a dalších venkovních ploch, zastřešení atd.

Nedávno se výzkumný zájem zaměřil na pyrolýzu. Ačkoli pyrolýza odpadních pneumatik je již dlouho technicky známá, dlouho se nedařilo najít trh, který by produkty pyrolýzy využíval. Znovuotevření tématu však poukázalo na potenciál výroby produktů s

přidanou hodnotou, jako jsou uhlíkové nanočástice. Zavedené procesy pyrolýzy obvykle ohřívají odpadní pneumatiky na teplotu mezi 400 až 600 °C. V prostředí chudém na kyslík dochází k tepelné degradaci a rozkladu na tři potenciálně užitečné produkty - olej, plyn a saze. Olej lze použít přímo nebo ho lze zpracovávat v ropných rafineriích na prémiové palivo či chemickou surovinu. Plyn má dostatečnou energii využitelnou spalováním při samotném procesu pyrolýzy a saze, tvořené uhlíkem, zbytky ocelového kordu a zbytkových nečistot, lze upravit pro výrobu aktivního uhlíku. Ocelové výztuhy lze pomocí elektromagnetu vytržít a dále recyklovat. Uhlíkové materiály mají jedinečné struktury, které zajišťují vlastnosti jako je vynikající elektrická vodivost a dobrá mechanická odolnost. Po vyčištění a aktivaci je pak vhodným materiálem pro použití v superkondenzátorech [1].

Superkondenzátory jsou elektrotechnické součástky schopné rychle akumulovat a zároveň rychle vydat velké množství elektrické energie. Nabíjecí a vybíjecí proudy těchto součástek se pohybují od jednotek až po stovky ampér. Tato vlastnost, v kombinaci s dlouhou životností a cyklovatelností, ze superkondenzátorů dělá perspektivní komponentu pro využití v elektromobilech, přenosných zařízeních nebo v záložních systémech.

Unikátní vlastnosti superkondenzátorů jsou dány především elektrodovými materiály. Nejčastěji používanými materiály pro konstrukci elektrod jsou v současné době aktivované uhlíkové saze, získávané spalováním organických látek (kokosové skořápky, dřevo, rákos) bez přítomnosti kyslíku. Tyto materiály dosahují obrovského specifického povrchu (až 3000 m<sup>2</sup>/g).

Uhlík se, jakožto základní stavební kámen všech organických sloučenin a tím i všech živých organismů, přímo vybízí k recyklaci. Jedním z potenciálních zdrojů uhlíku jsou odpadní pneumatiky. Jejich spotřeba globálně roste a je na místě hledat způsoby jak tento odpad ekologicky likvidovat [1]. Jednou z cest jak v tomto směru dosáhnout zlepšení, je provádět výzkumy použitelnosti recyklovaného uhlíku z těchto zdrojů.

Tato práce se zabývá zkoumáním vlastností uhlíkového materiálu z recyklovaných pneumatik, jako materiálu využitelného v elektrochemických dvouvrstvých superkondenzátorech.

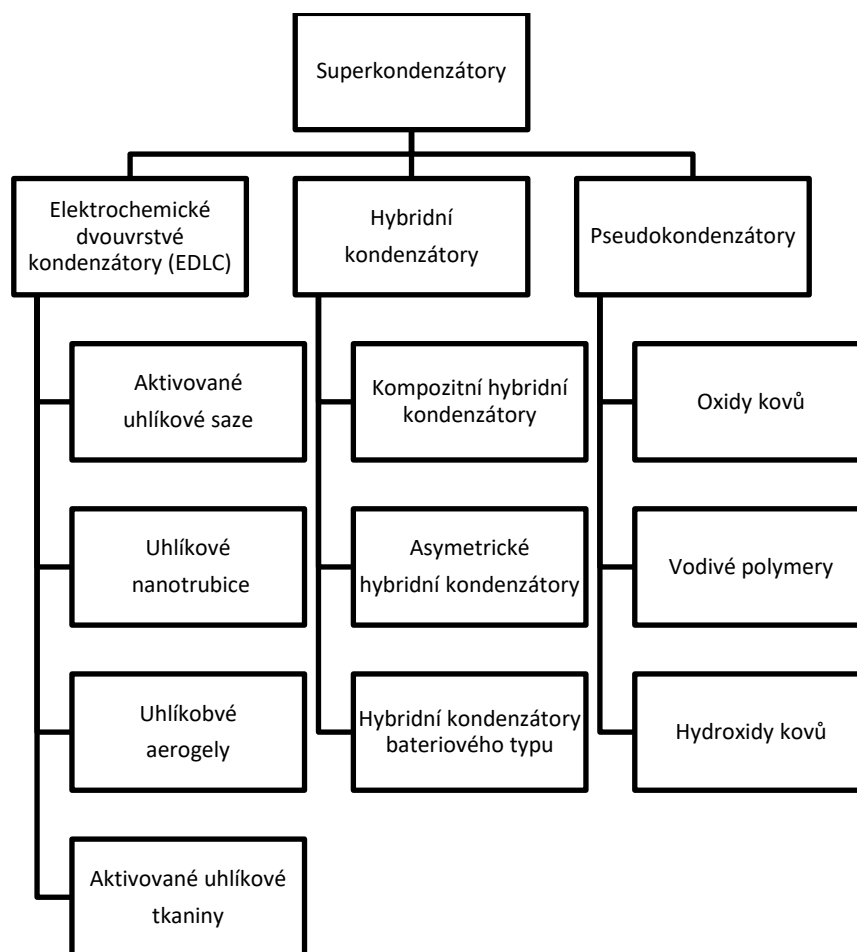
# 1 Dosavadní vývoj

Superkondenzátor byl vyvinut v Americe firmou General Electric v roce 1957. Inženýři experimentovali se zařízením, jež obsahovalo porézní uhlíkové elektrody. Objevili, že elektrody tvořené aktivovaným uhlíkem vykazovaly mimořádně vysoké hodnoty kapacity. V té době byl však mechanismus uložení náboje neznámý a vývojový tým zmíněné společnosti od výzkumné činnosti ustoupil. Až v roce 1966 společnost „Standard Oil of Ohio“ vynalezla moderní verzi superkondenzátoru po objevu při experimentování s uhlíkovými materiály palivového článku. Ani tato zmíněná společnost však nedokázala reálně zkonstruovat komerčně úspěšnou verzi superkondenzátoru, a proto přistoupila k prodeji licence na použití technologie jiné společnosti.

V srpnu roku 1978 NET Corporation představila a uvedla na trh výsledný komerční produkt s ochrannou známkou „Supercap<sup>TM</sup>“. Tento nový produkt využíval principu uložení elektrického náboje v elektrické dvojvrstvě ve velmi velké povrchové oblasti uhlíku. Trh pomalu rostl, až do roku 1990, kdy objevy v oblasti nových materiálů umožnily zvýšení výkonu a stejně tak snížení výrobních nákladů. V současné době se trh nadále dynamicky rozvíjí spolu s novými objevy v oblasti nanotechnologie [2].

## 1.1 Typy elektrochemických kondenzátorů

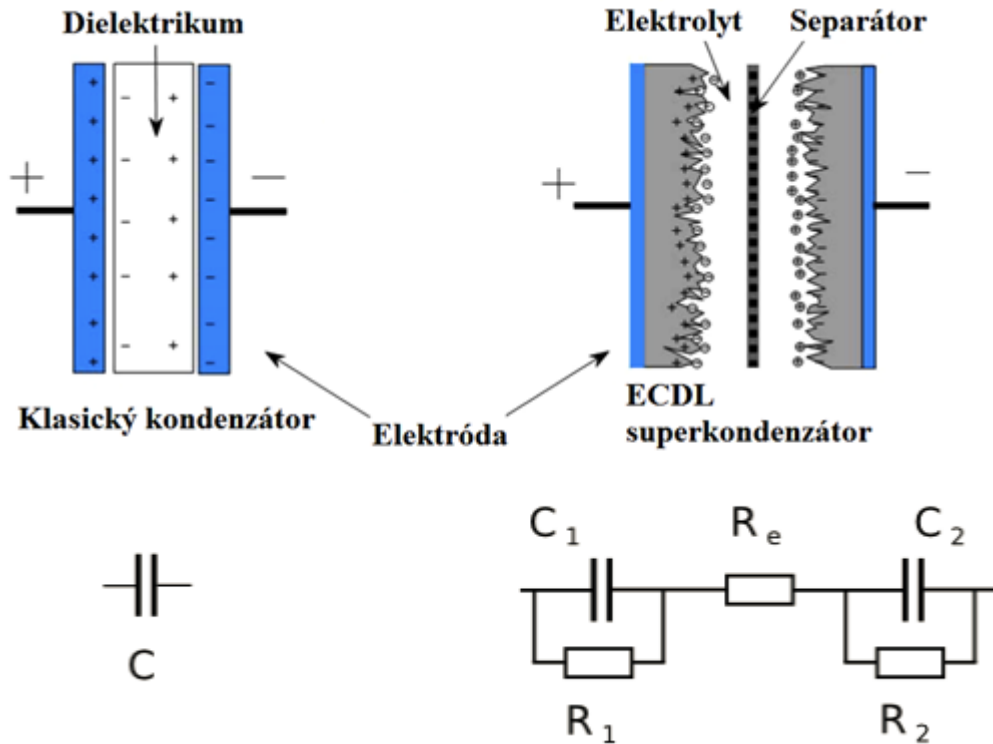
Superkapacity, neboli superkondenzátory či ultrakapacity, jsou novou generací kondenzátorů, které díky své konstrukci převyšují kapacitu běžných kapacitorů až na stovky i tisíce faradů. Stejně jako u kondenzátorů, tak i v případě superkondenzátoru, je velikost jeho kapacity přímo úměrná ploše elektrod, nepřímo úměrná jejich vzdálenosti a je závislá na vlastnostech použitého dielektrika. Podle principu uchování náboje a elektrodových materiálů se dělí na elektrochemické dvojvrstvé kondenzátory, hybridní kondenzátory a pseudokondenzátory



Obr. 1.1 Rozdělení superkondenzátorů [3]

## 1.2 Elektrochemické dvovrstvé kondenzátory

Elektrochemický dvovrstvý kondenzátor (dále jen EDLC – electrical double layer capacitor) uchovává energii na velmi podobném principu jako klasický deskový kondenzátor, kde elektricky nevodivá vrstva navzájem odděluje elektrody, mezi kterými vzniká trvalé elektrické pole. Jeho výsledná kapacita je závislá na vzdálenosti elektrod, použitém dielektriku a na ploše elektrod. Hlavní rozdíl je právě v ploše elektrod. Superkondenzátor má elektrody z elektricky vodivého pórovitého uhlíku s velmi specifickou plochou nazývané „aktivní uhlíkové elektrody“. Tyto elektrody jsou od sebe odděleny separátorem z papíru, skelné tkaniny eventuálně polymeru a jsou umístěny v elektricky vodivé tekutině - elektrolytu, který zaplní póry uhlíku [3].



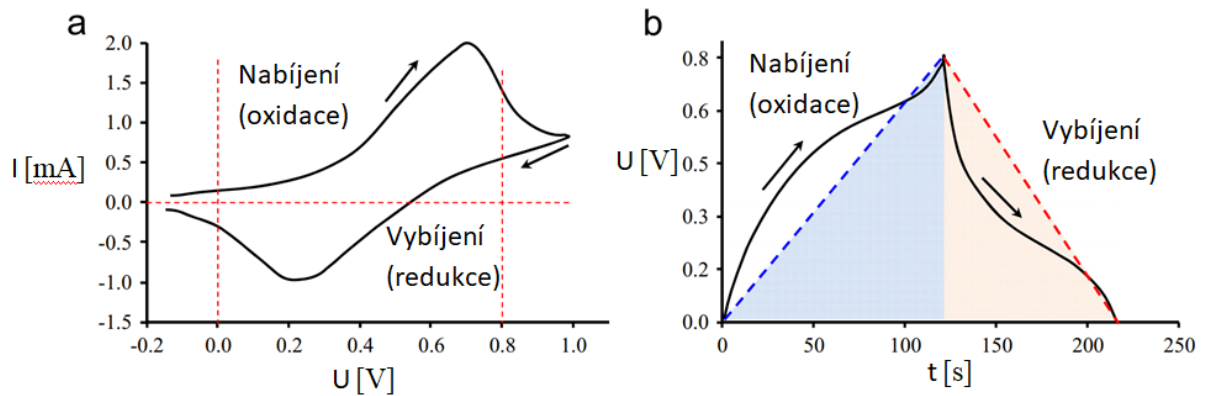
Obr. 1.2 Ideální kondenzátor s dielektrikem (vlevo) a symetrický EDLC (vpravo) (převzato z [1])

Princip uložení náboje v EDLC je elektrostatický. Jedná se o vytvoření elektrochemické dvojvrstvy po přiložení napětí na elektrody ponořené v elektrolytu. V nenabitém stavu jsou ionty (částice s nenulovým nábojem) v elektrolytu rozmístěny rovnoměrně. Po přiložení napětí se částice s kladným nábojem přesunou směrem k záporné elektrodě a částice záporně nabitě ke kladné elektrodě. Tím dojde k vytvoření elektrochemické dvojvrstvy s navzájem inverzním rozložením náboje. Přiložené napětí je omezeno vlastnostmi elektrolytu. Při překročení tohoto napětí dochází v elektrolytu k chemickým reakcím, jež mají za následek vývin plynů, což může vést ke zničení superkondenzátoru. Jak je ze samotného principu patrné, u superkondenzátorů, na rozdíl od baterií, dochází pouze k přesunu iontů elektrolytu v elektrickém poli. Nedochozí zde k žádné látkové výměně jako je tomu u baterií a proto je životnost EDLC udávána v milionech cyklů opakovaného nabíjení [3,4].

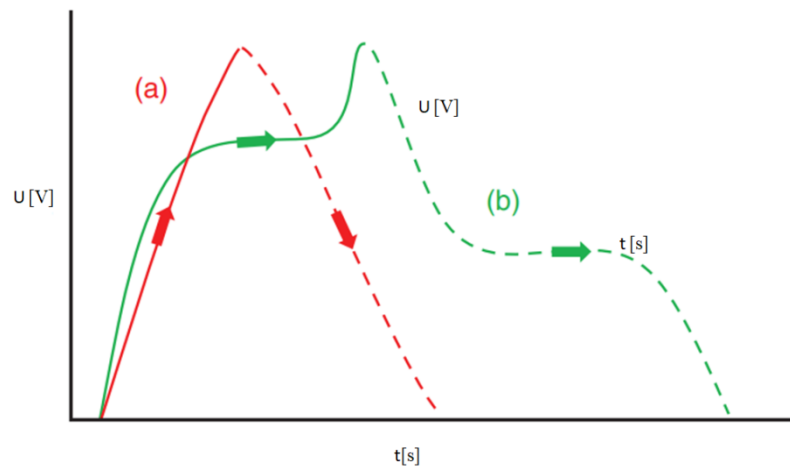
Jelikož plocha uhlíkových elektrod je v řádech tisíců  $\text{m}^2/\text{cm}^3$  a průměr iontů je v řádech nm, pohybuje se kapacita superkondenzátorů v řádech tisíců farad a značně převyšuje kapacitu běžného kondenzátoru [1]. Obrázek 2.2 je doplněn o ekvivalentní obvody, kde  $R_{1,2}$  představují svodový odpor,  $R_e$  odpor elektrolytu a  $C_1$  a  $C_2$  představují kapacity elektrod.

### 1.3 Pseudokondenzátory

Na rozdíl od ELDC využívají pseudokondenzátory vratných chemických oxidačně-redukčních reakcí na povrchu elektrody (Obr. 2.3). Princip uchování energie je podobný bateriím, elektrická energie je tedy uložena chemicky. Hlavním rozdílem je tedy použití materiálu na elektrody. První elektroda bývá často tvořena uhlíkovými sazeňmi a druhá vodivými polymery (polyanilin, polypyrol) a oxidy kovů ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ). Pseudokapacitor je mezičlánkem mezi superkondenzátorem a baterií, tím pádem přebírá výhody a nevýhody obou technologií. Během vybíjení a nabíjení dochází díky rozměrovým změnám elektrod ke stárnutí. V porovnání s ELDC mají pseudokapacitory nižší účinnost nabíjení a delší časovou odezvu, na druhou stranu vynikají velmi vysokou kapacitou [5,6].



Obr. 1.3 Vlivy oxidačních a redukčních reakcí na elektrické vlastnosti EDLC (převzato z [6])



Obr. 1.4 Galvanostatické nabíjení (GDC) a vybíjení EDLC (a) a pseudokapacitoru (b) (převzato z [5])

### 1.4 Uhlíkové elektrodové materiály

Základními požadavky na elektrodový materiál je co největší elektrická vodivost, velký a využitelný povrch, možnost difuze iontů strukturou, netoxičnost, chemická a tepelná stabilita, dlouhá životnost a velká kapacita. Ze všech známých materiálů jsou aktivované

uhlíkové saze nejpoužívanějšími, protože za nejnižší náklady splňují všechny požadavky. Většina komerčních kondenzátorů typu EDLC tedy v současnosti používá především uhlíkové aktivované saze. Díky nim superkondenzátory dosahují vysokých kapacit a vysokých hodnot měrných výkonů.

Zájem o využívání uhlíku jako elektrodového materiálu vyplývá z jeho jedinečných chemických a fyzikálních vlastností, velký podíl hraje také nízká cena. Uhlík je materiál s vysokou vodivostí, měrným povrchem větším než  $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Disponuje dobrou odolností vůči korozi a je stálý i při vysokých teplotách. Právě vodivost a měrný povrch jsou podstatné vlastnosti při výrobě elektrod. Nyní už dokážeme vhodným technologickým postupem tyto vlastnosti upravovat a optimalizovat. Použité uhlíkové materiály a použitý elektrolyt v superkondenzátorech ovlivňují způsob uchování elektrické energie [4].

Uhlíkové elektrodové materiály musí splňovat následující požadavky:

- Vysoká měrná plocha
- Dobrá elektrická vodivost jednotlivých uhlíkových částic v řádech tisíců  $\text{m}^2/\text{g}$
- Vhodnou velikost pórů vůči velikosti molekuly elektrolytu
- Vysoká čistota uhlíkového materiálu

Při dodržení všech požadavků dostaneme elektrody s velkým povrchem, malým elektrickým odporem a kontaktem s elektrolytem na celém povrchu [4]. Dále jsou podrobněji popsány nejčastěji používané materiály.

#### 1.4.1 Uhlíkové saze

První skupinou uhlíkových materiálů jsou aktivované uhlíkové saze. Tento materiál se používá pro výrobu elektrod u drtivé většiny komerčně dostupných superkondenzátorů. Jejich výroba probíhá spalováním organických látek bohatých na uhlík v inertní atmosféře. Základními materiály jsou ropné produkty, uhlí a dřevo. Saze jsou tvořeny malými částicemi sférického tvaru. Z mikroskopického hlediska se jedná o neuspořádanou grafenovou strukturu. Makroskopicky jde o amorfni materiál. Teprve aktivací uhlíkových sazí je dosaženo velkého povrchu. Povrch aktivních uhlíkových sazí se pohybuje v hodnotách  $<10$  až  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  v závislosti na porozitě částic, které je dosahováno právě aktivací [4,7].

- **Aktivace uhlíku**

Jednou z vlastností, díky kterým je uhlík vhodný pro výrobu elektrod, je jeho velký měrný povrch, avšak k dosažení optimálních vlastností je potřeba surový uhlík upravit a



vytvořit tak aktivní uhlík. V procesu aktivace uhlíku jde o vyčištění dutinových pórů od neuspořádaných uhlíkových zbytků (dehtu), které je vyplňují. Aktivace tyto dutiny otevírá a zároveň umožňuje vytvoření dalších. Podmínky aktivace (teplota, čas a plynné prostředí) umožňují řídit výslednou pórovitost, velikost průduchů a celkovou povahu vnitřního rozložení. Existují dva hlavní způsoby aktivace uhlíku a to tepelná a chemická [4].



Obr. 1.5 Změny povrchu uhlíku od původního materiálu k aktivovanému

Vhodnou surovinou pro tepelnou aktivaci je materiál obsahující uhlík jak v krystalické tak v amorfni formě. Jako materiál pro přeměnu se používají například kokosové skořápky nebo dřevo. Tepelná aktivace je způsobena řízeným spalováním v přítomnosti okysličených plynů, jako jsou pára, vzduch nebo oxid uhličitý v rozsahu 700 až 1000 °C. Během procesu spalování okysličená atmosféra výrazně zvyšuje množství pórů a tím i měrný povrch materiálu. Úroveň spalování je závislá na celkové délce aktivace. Vysokého stupně aktivace lze dosáhnout nárůstem spalování, tato dodatečná aktivita se však může projevit na celkové pevnosti materiálu, celkové hustotě a velikosti dutin.

Chemická aktivace se provádí za teplot mezi 400 až 800 °C a zahrnuje vysoušení určitých chemických látek, jako jsou hydroxid draselný, kyselina fosforečná nebo chlorid zinečnatý. Po této proceduře je třeba provést čištění, aby se odstranily zbytkové reagující složky stejně jako anorganické zbytky [4].

- ***Porozita uhlíku***

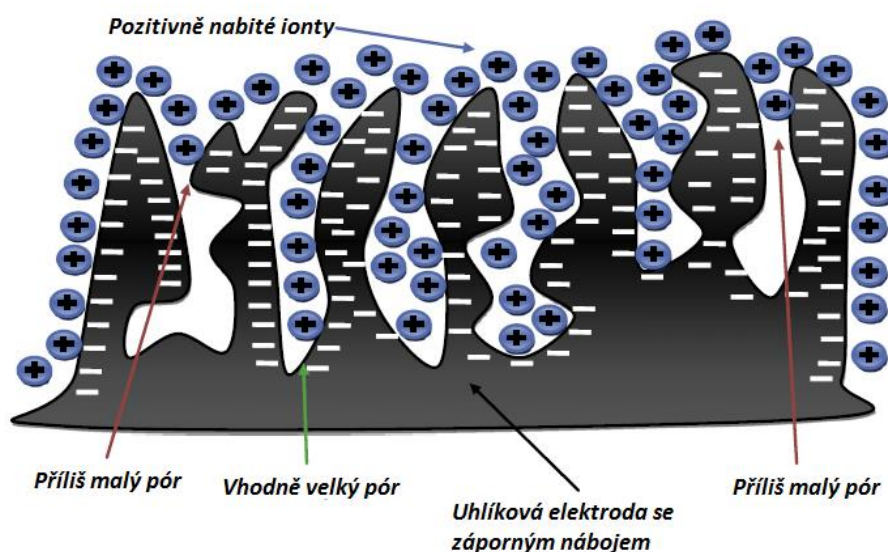
Porézní látkou je pevná látka s póry, které mají větší hloubku než šířku. Porozita udává poměr objemu pórů na celkový objem pevného materiálu. Pórovité uhlíky se vyznačují velkým měrným povrchem v rozsahu od 500 do 3000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>[7]. Právě z porozity vyplývá tento měrný povrch. Firma IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) klasifikuje póry do třech tříd:

- ***Mikropóry (průměr menší než 2nm)***
- ***Mezopóry (průměr mezi 2 až 50nm)***
- ***Makropóry (průměry větší než 50nm)***

Mikropóry mají díky své velké objemové hustotě hlavní zastoupení v celkovém měrném povrchu aktivního uhlíku. Průměr pórů na molekulární úrovni hraje důležitou roli v absorpčně založených procesech. Aktivní uhlíky s velkým zastoupením mikropórů mají vynikající absorpci.

Mezopóry obdobně přispívají k celkové velikosti měrného povrchu a jejich větší velikost zároveň zlepšuje schopnost absorbentu poskytovat širší přenos pórů pro difúzi.

Makropóry obecně příliš nepřispívají k celkovému měrnému povrchu a jejich hlavní funkcí je přenos uvnitř uhlíku [5].



Obr. 1.6 Znárodnění elektrodového materiálu s různou velikostí pórů (převzato z [8])

Pánové K.Kierzek a E. Franckowiak ve své práci „Electrochemical capacitors based on highly porous carbons by KOH activation“ popsali postup aktivace a měření uhlíkového materiálu. Uhlík získaný spalováním černého uhlí v inertní atmosféře byl smíchan KOH v poměru 4:1 a poté byl aktivován na 800 °C v inertním plynu. Takto připravený uhlík byl použit při konstrukci laboratorního superkapacitoru a výsledky měření prokázaly velkou měrnou plochu materiálu  $3150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a měrnou kapacitu až  $317 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  [9].

#### 1.4.2 Uhlíkové tkaniny a vlákna

Dalším typem materiálu jsou aktivní uhlíkové tkaniny a vlákna. Tento druh materiálu už nepotřebuje pojivo a může být použit přímo jako elektrodový materiál. Jeho výhodou je velká konduktivita (200–1000 S/cm). Vyrábí se z vláken celulózy či bavlny nebo z polyakrylonitrilu. Jelikož je jejich výroba nákladná a co do plochy se vyrovnají aktivním uhlíkovým sazím, vlákna a tkaniny se pro použití v superkondenzátorech příliš neuplatňují.

Dle dosavadních výsledků, se při použití těchto materiálů v superkondenzátorech, podařilo dosáhnout kapacit 27 -50 F.g<sup>-1</sup> [10,11].

### 1.4.3 Uhlíkové nanotrubicice

Uhlíkové nanotrubicice (dále jen CNT) jsou tvořeny grafenovou vrstvou srolovanou do tvaru dutého válce, jejichž průměr může být od 1 do 10 nm a délka řádově desítky mikrometrů až jednotky milimetrů. Stejně jako u tuhy a fullerenů, atomy uhlíku tvoří v grafenu šestiúhelníkovou síť. Kromě jednostěnných trubic existují také víceštěnné, které jsou tvořeny několika pevně a těsně do sebe vsunutými nanotrubicemi [5].

CNT se vyrábějí katalytickým rozkladem nejjednodušších uhlovodíků, mezi největší přednosti patří jejich velký měrný povrch a dobrá elektrická vodivost. I přes tyto vlastnosti se však kapacita elektrody tvořené nanotrubicemi pohybuje od 15 F.g<sup>-1</sup> do 80 F.g<sup>-1</sup> při povrchu elektrody od 120 do 200 m<sup>2</sup>.g. Jako důvod se udávají extrémní hydrofobní vlastnosti CNT.

CNT jsou jedním z mechanicky nejpevnějších materiálů, jejich vysoká pevnost a pružnost jim zajišťuje ideální mechanické vlastnosti, které se zúročí při výrobě nanokompozitních materiálů pro široké spektrum oblastí, jako letectví, kosmický průmysl nebo medicína [8].

### 1.4.4 Uhlíkové aerogely

Uhlíkový aerogel je unikátní materiál s nízkou hustotou, který vzniká z normálního gelu náhradou kapalné složky vzduchem. Jedná se o monolitickou 3-D porézní síť složenou z nanočástic. Aerogely mají kontrolovatelnou strukturu pórů od 2 do 50 nm a specifickou plochu od 400 do 1000 m<sup>2</sup>. Tato relativně nižší plocha je způsobena vzájemně propojenou pórovitou strukturou. Uhlíkové aerogely se připravují ztuhnutím koloidní suspenze, například z formaldehydu a dihydroxyfelonu. V odborné literatuře se hovoří o kapacitě v rozmezí 50 až 100 F/g. V současných moderních superkondenzátorech z aerogelu jsou elektrody vyráběny z netkaného papíru z uhlíkových vláken a pokryté aerogelem. Papír jako kompozitní materiál poskytuje strukturální integritu a aerogel poskytuje požadovaný povrch. Kapacita takových superkondenzátorů může být až v řádech tisíců faradů [5].

## 1.5 Elektrolyty pro superkondenzátory

Elektrolyt je směsí soli a rozpouštědla. Je to vodivá kapalina, která má za funkci transportovat nosiče náboje superkapacitorem. Pro použití jsou podstatné dva parametry elektrolytu, elektrický odpor a potenciálové okno. Vzhledem k velikosti nabíjecích a

vybíjecích proudů superkapacitoru je potřeba zajistit nízký ekvivalentní sériový odpor a tedy i vysokou konduktivitu elektrolytu. Jako potenciálové okno elektrolytu nebo také elektrochemické okno se rozumí rozmezí napětí, při kterém nedochází k chemickým reakcím mezi elektrolytem a elektrodami. Napětí dané potenciálovým oknem je menší než rozkladné napětí elektrolytu. Potenciálové okno je tedy dáno elektrochemickou stabilitou elektrodového materiálu, rozpouštědla a použité soli. Pro zobrazení potenciálového okna se používá cyklická voltametrie. Interpretací výsledků je potom voltamogram jako grafické znázornění závislosti proudu na napětí. Elektrolyty lze rozdělit na vodné a aprotické.

### 1.5.1 Vodné elektrolyty

Vodné elektrolyty jsou vodivé kapaliny na bázi alkálií či kyselin. Jejich předností je vysoká konduktivita, nevýhodou je malé elektrochemické okno. K rozkladu a vývinu par dochází asi už při 1,2 V. Nejčastěji používané elektrolyty jsou roztoky chloridu sodného NaCl, hydroxidu draselného KOH nebo roztoky kyseliny sírové H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Konduktivita vodných elektrolytů se pohybuje ve stovkách mS/cm [9].

### 1.5.2 Iontové kapaliny

Iontové kapaliny se řadí k aprotickým elektrolytům. Jako iontové kapaliny jsou zpravidla označovány látky tvořené z organického kationtu a organického nebo anorganického aniontu s bodem tání nižším než 100 °C. Hlavní výhody iontových kapalin jsou téměř nulová tenze par, nehořlavost, nízká toxicita a vysoká tepelná stabilita (350 – 450 °C). Právě díky vysoké tepelné stabilitě jsou iontové kapaliny schopny uchovat si kapalnou skupenství i při vysokých teplotách. Tento parametr potom při použití v superkondenzátorech umožňuje jejich nasazení do vysokých provozních teplot. Hodnoty vodivosti jsou v rozmezí od jednotek do desítek mS/cm. Viskozita iontových kapalin je závislá na složení. Pohybuje v rozmezí 35 až 500 mPa.s (viskozita vody je asi 0,9 mPa.s) [12].

Elektrochemická stabilita je další velmi důležitou vlastností iontových kapalin. Díky poměrně širokému elektrochemickému oknu, lze iontové kapaliny provozovat při vyšších napětích než vodné elektrolyty.

Tab.1.1 V tabulce jsou uvedeny vybrané elektrolyty firmy Sigma-Aldrich [13]

Iontová kapalina	Vodivost	Elektrochemické okno
<b>a) Vysoce vodivé</b>		
1-ethyl-3-methylimidazolium dikyanamid	27 mS / cm	2,9 V
1-ethyl-3-methylimidazol thiokyanát	21 mS / cm	2.3 V
<b>b) Elektrochemicky stabilní</b>		
Triethylsulfonium bis(trifluormethylsulfonyl)imid	8,2 mS / cm	5,5 V
N-methyl-N-trioctylamonium bis(trifluor-methylsulfonyl)imid	2,2 mS / cm	5.7 V
N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis trifluor-methylsulfonyl)imid	2,1 mS / cm	6.6 V
<b>c) Kombinované vlastnosti</b>		
1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluorborát	12 mS / cm	4.3 V
1-ethyl-3-methylimidazolium trifluormethylsulfonát	8,6 mS / cm	4.3 V

Roztok typické anorganické soli, jako je chlorid sodný, ve vodě vykazuje vyšší vodivost, ale pokud srovnáme další vlastnosti tohoto roztoku s iontovou kapalinou, vyvstanou značné nevýhody. Vodné elektrolyty jsou kapalné v menším teplotním rozmezí a voda rozpouštědla je těkavá.

## 2 Experimentální část

V experimentální části diplomové práce jsou popsány zvolené metody a postupy materiálového výzkumu recyklovaného uhlíku z odpadních pneumatik.

Všechny experimenty byly provedeny v laboratořích Katedry technologií a měření na Západočeské univerzitě v Plzni.

### 2.1 Čištění recyklovaného uhlíku

Aby mohl být dodaný uhlíkový materiál podroben procesu aktivace, bylo nutné vyčistit ho od nežádoucích prvků. Pro odstranění organických nečistot byl zvolen jako organické rozpouštědlo technický xylen. Pro odstranění anorganických nečistot byla zvolena kyselina chlorovodíková.

#### 2.1.1 Čištění organickým rozpouštědlem

Na začátku bylo odebráno 20 g recyklovaného uhlíku, který byl od této chvíle podroben procesu čištění. V první řadě bylo 20 g materiálu pečlivě rozetřeno ve třecí misce tloučkem. Rozetřený materiál byl dále smáčen v 500 ml lázni xylenu a 24 hodin míchán na magnetické míchačce při 200 ot/min. Po 24 hodinách byl z lázně vyjmut magnet, který na svém povrchu nashromáždil množství kovových nečistot a tím zbavil čištěný vzorek velkých pevných částic. Následně byla provedena filtrace přes filtrační papír. Touto procedurou bylo odplaveno organické rozpouštědlo xylen spolu s organickými látkami v něm rozpuštěnými. Po filtraci byl uhlík, zachycený na filtračním papíře, dodatečně dvakrát propláchnut acetonem pro odstranění zbytku rozpouštědla. Následně byl papír s uhlíkem vložen do sušící pece a po dobu 12 hodin byl vystaven teplotě 90 °C. Z filtračního papíru byl izolován uhlík zbavený organických nečistot.

#### 2.1.2 Čištění anorganickým rozpouštědlem

Pro odstranění anorganických nečistot byla zvolena kyselina chlorovodíková (HCl). Byl připraven 1 l jednomolárního roztoku kyseliny chlorovodíkové, tedy 86 ml 36 % HCl + 914 ml H<sub>2</sub>O. Uhlík zbavený organických nečistot byl smáčen v roztoku HCl a míchán na magnetické míchačce při 200 ot/min po dobu 24 h. Zároveň byla po dobu 2 h do lázně ponořena sonda ultrazvukového homogenizátoru pro dokonalejší rozbití částic. Při smáčení uhlíku v roztoku kyseliny se uvolňoval známý zápach síry. Po 24 hodinách míchání byla opět provedena filtrace přes filtrační papír. Uhlík zachycený na povrchu papíru byl následně proplachován demineralizovanou vodou, dokud nebylo dosaženo neutrálního pH = 7. Papír

s uhlíkem byl vložen do sušící pece a při 90 °C byl vzorek vysoušen 12 h.

Na konci procesu čištění zbylo z původních 20 g uhlíku 16,6 g vyčištěného materiálu.

## 2.2 Aktivace vyčištěného uhlíkového materiálu

Byly zvoleny dva způsoby chemické aktivace dodaného recyklovaného uhlíku. Čtvrtina, tedy 4 g vyčištěného materiálu, byla použita pro aktivaci zásaditým hydroxidem draselným (KOH), který se již osvědčil výzkumníkům jako vhodný aktivátor. Další 4 g materiálu byly aktivovány za pomoci kyseliny fosforečné  $H_3PO_4$ . Pro oba způsoby aktivace byl zvolen stejný program na vysokoteplotní peci. Oba vzorky byly aktivovány v retortě promývané inertním plynem, který měl zabránit oxidačním reakcím. Jako inertní plyn byl zvolen argon.

### 2.2.1 Aktivace uhlíku KOH

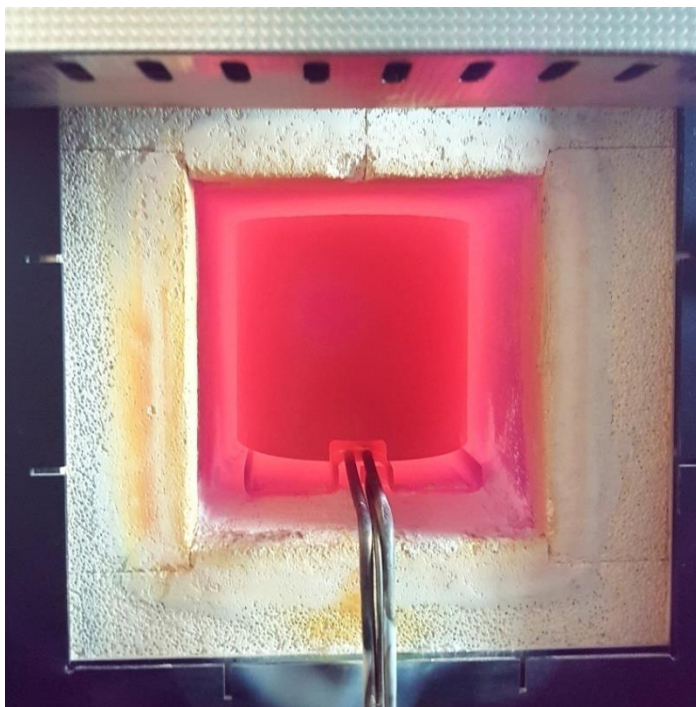
Aby se uhlík a KOH dobře promísily, byl zvolen poměr uhlíku a KOH 1:5 a připraveno ideální množství roztoku KOH tak, aby byla naplněna 120 ml laboratorní miska zvolená pro vložení do retorty. Pro přípravu 120 ml roztoku o látkovém množství 3 mol/l bylo za potřebí 20 g KOH a 120 ml  $H_2O$ . Do takto připraveného roztoku bylo rozmícháno 4 g uhlíku a ponecháno na magnetické míchačce při otáčkách 200 ot/min po dobu 76 hodin. Takto rozmíchaný roztok byl poté vložen na 12 h do sušící pece na 90 °C, kde došlo k vysušení  $H_2O$  a krystalizaci KOH.



Obr. 2.1 Uhlík s KOH po vysušení



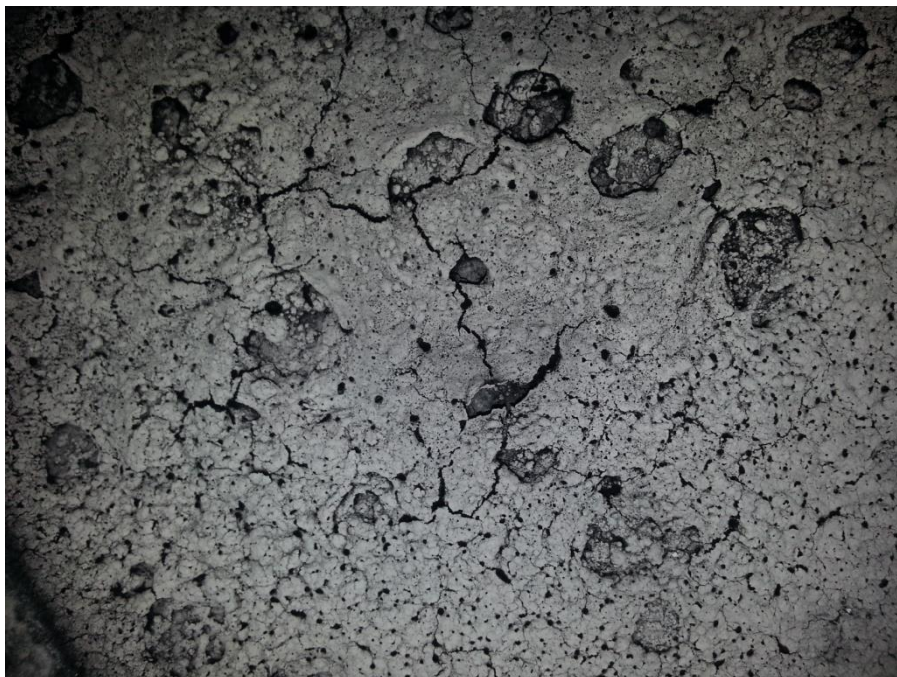
Tento vzorek byl poté bez dalších úprav vložen do speciální retorty s přívodem argonu a uzavřen do vysokoteplotní pece. Program byl nastaven tak, aby po dobu 2 h teplota narůstala na 800 °C ,kde byla po 1 hodinu udržována a poté byl program ukončen. Zároveň se spuštěním programu byl do retorty 5 minut vpouštěn argon při průtoku 15 l/min. Po vytlačení vzduchu a zaplnění retorty inertním plynem byl průtok argonu snížen na 6 l/min až do ukončení programu pece, kdy se přívod plynu zastavil.



Obr. 2.2 Retorta s uhlíkem při aktivaci 800 °C

Po skončení programu se nechala retorta se vzorkem přirozeně vychladit při otevřeném krytu pece. Vzorek, který prošel aktivací, byl následně přeceděn přes filtrační papír a proplachován demineralizovanou vodou dokud se nedosáhlo neutrálního pH = 7. Po vysušení v peci bylo nutné vzorek zbavit papíru, který se do něj dostal při filtraci. Zároveň došlo v důsledku vysoké teploty k popraskání glazury na misce, v níž byl vzorek podroben aktivaci, a tím k následné kontaminaci vzorku. K separaci kontaminantů bylo použito technického síta s filtračním očkem 20 mikrometrů. Takto vyčištěný aktivovaný uhlík byl použit jako materiál elektrod.





Obr. 2.3 Uhlík s KOH po aktivaci na 800 °C

### 2.2.2 Aktivace uhlíku $H_3PO_4$

Pro aktivaci kyselinou fosforečnou bylo použito 120 ml 3M roztoku  $H_3PO_4$ . Jako v předchozím případě bylo do roztoku rozmícháno 4 g vyčištěného recyklovaného uhlíku, který byl míchán na magnetické míchačce při 200 ot/min po dobu 76 hodin. Takto rozmíchaný vzorek byl poté umístěn do sušicí pece rozehřáté na 90 °C a ponechán po dobu 12 hodin. Na rozdíl od vzorku s KOH nedošlo u  $H_3PO_4$  k vypaření veškeré vody. Bod varu navázané vody při vypařování se posouvá, jak roste koncentrace kyseliny fosforečné ve vodě. Takto „vysušený“ vzorek, byl v přítomnosti inertního argonu vystaven 800 °C.

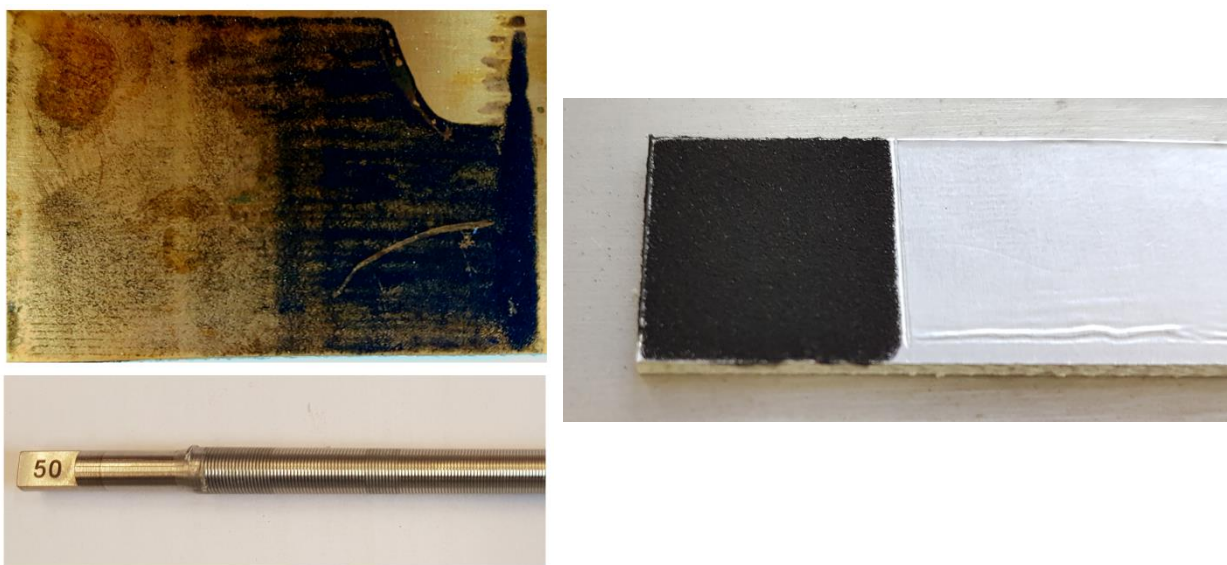
Bohužel došlo během ohřevu k vývinu dýmu nezjištěného složení a tak byl proces z obavy před toxickými zplodinami fosforu raději předčasně ukončen. Po vychladnutí retorty bylo patrné, že se její povrch pokryl zeleným povlakem vzniklým nejspíše reakcí železa retorty s parami sloučenin fosforu. Po vychladnutí byl uhlíkový materiál proplachován demineralizovanou přes filtrační papír, dokud nebylo dosaženo neutrální pH = 7.

## 2.3 Příprava elektrod

Aktivovaný uhlík jako prášek je velmi jemný. Aby bylo možné využít jeho povrchových vlastností, bylo nutné zvolit nosný materiál, který by posloužil jako pevná vodivá podložka a na který by šlo uhlík dobře nanášet a dávkovat. Kromě dobré vodivosti byl upřednostněn také požadavek na pevnost, dobrou manipulovatelnost a chemickou stálost v kombinaci s použitým uhlíkem a elektrolytem. V rámci možností bylo rozhodnuto použít

jako nosný materiál jednostrannou desku plošných spojů FR4 ze skelného laminátu s povrchem hliníkové fólie pro vyčištěný uhlíkový materiál, uhlík aktivovaný  $H_3PO_4$  a komerční aktivovaný uhlík. Použití hliníku pro uhlík aktivovaný KOH se neosvědčilo, jelikož tyto dvě látky spolu reagují a hliník touto reakcí degraduje. Jako nosný materiál pro uhlík aktivovaný KOH byla proto zvolena nerezová ocel. FR4 i nerezová ocel byly nastříhány na destičky o rozměrech 1,5 x 5 cm.

Při prvním pokusu o nanášení, byl uhlík rozmíchán v acetonu a pouze pomocí štětce nanesen na DPS. Po vypaření acetonu bylo zkonstatováno, že pouze čistým uhlíkem není možné vytvořit stabilní vrstvu. Aby bylo dosaženo dostatečné stability vrstvy uhlíku, bylo rozhodnuto použít vodivé polymerní pojivo polyviniliden fluorid (dále jen PVDF) v kombinaci s N-methylpyrrolidonem coby rozpouštědla. Kombinací poměru 0,01 g PVDF, 1 ml rozpouštědla a 0,1 g uhlíku bylo dosaženo emulze s vyhovující viskozitou a obsahem pojiva 10 % oproti uhlíku.



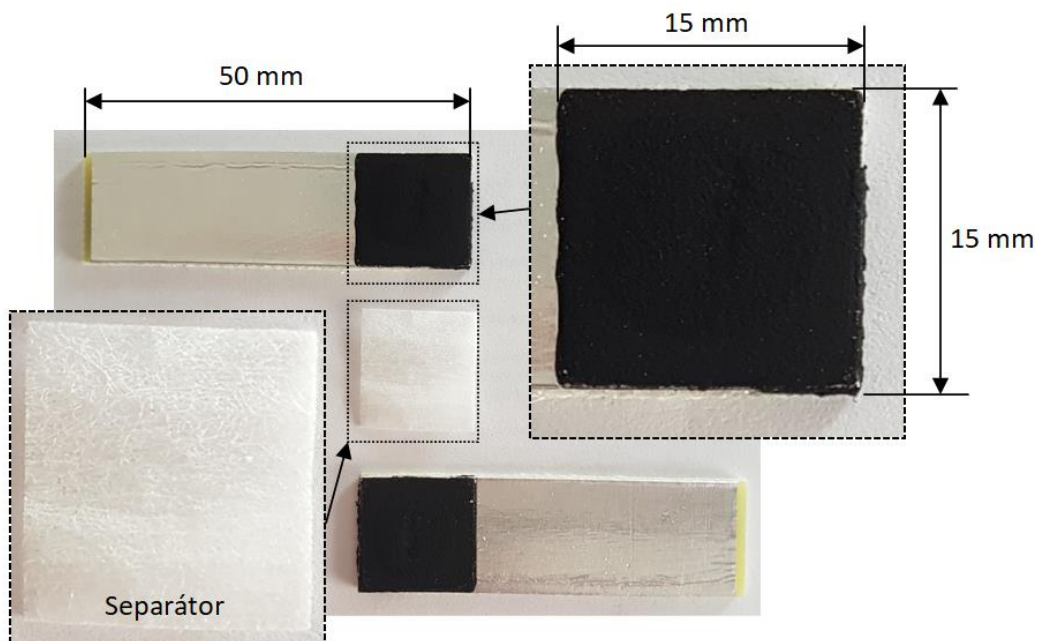
Obr. 2.4 Pokus o nanesení uhlíku spiral-coating pravítkem 50  $\mu\text{m}$  (vlevo) a uhlík nanesený štětcem (vpravo)

Jako vhodná metoda depozice materiálu z kapalně fáze na podložku se jevil spiral coating. Za pomoci spirálového pravítka s definovanou velikostí drážky byl proveden pokus nanesení uhlíkové suspenze na podložku. Po několika pokusech a po vysušení suspenze v peci bylo konstatováno, že tato metoda, ač má v mnoha ostatních případech vynikající výsledky, není nejvhodnější pro naši aplikaci. Uhlíkový prášek není dostatečně jemný, aby tato metoda uspokojila naše představy.

Jako nejvhodnější způsob depozice pro konkrétní aplikaci bylo zvoleno nanášení

pomocí štětce. Za pomoci štětce byla opatrně nanášena vrstva suspenze na plochu FR4 o rozměru 1,5 x 1,5 cm na 6 destiček od každého materiálu (komerční aktivovaný uhlík, vyčištěný uhlík, uhlík aktivovaný  $H_3PO_4$ , uhlík aktivovaný KOH). FR4 se suspenzí byly sušeny ve vakuové peci na 90 °C po dobu 20 hodin.

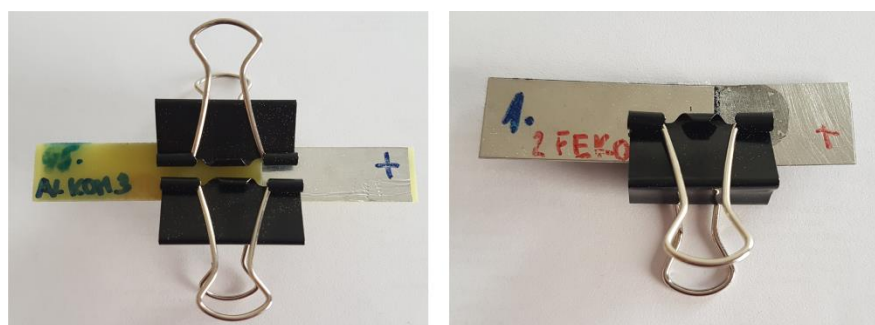
Následně bylo provedeno vážení jednotlivých FR4 před nanášením a po nanášení a vysušení. Díky použití laboratorní váhy s přesností na desítitisícinu gramu, bylo určeno množství uhlíku na jednotlivých elektrodách, jak je uvedeno v tabulce 2.1.



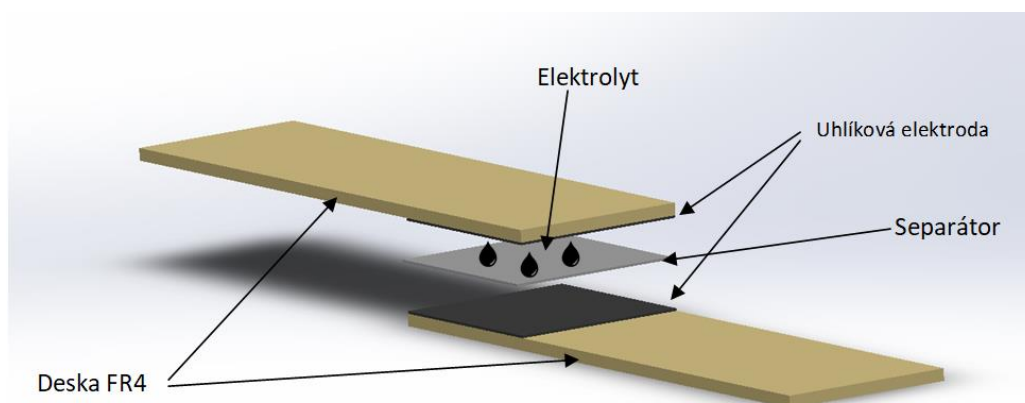
Obr 2.5 Charakterizace rozměrů elektrody

## 2.4 Konstrukce kapacitoru

Aby měl EDLC stejné vlastnosti v obou polaritách, byly pro konstrukci jednotlivých vzorků zvoleny elektrody s relativně shodným množstvím uhlíku. Při samotném konstruování byl na jednu elektrodu přiložen separátor z celulózy, tak aby překrýval celou plochu s naneseným uhlíkem. Na separátor bylo pipetou aplikováno 200  $\mu$ l iontové kapaliny 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetra-bloroborát (EMIM –BF<sub>4</sub>).



Obr 2.6 Fotografie kapacitorů ALKOM3 (vlevo) a FEKOH2 (vpravo)



Obr.2.7 Vizualizace konstrukce vzorku EDLC

Přiložením a přitisknutím druhé elektrody za pomoci sponek byl zkompletován testovací vzorek kapacitoru. Stejný postup se opakoval i u kompletace vzorků s ostatními uhlíkovými materiály. Množství uhlíkového materiálu ve vzorku i na jednotlivých elektrodách a charakterizaci jednotlivých vzorků popisuje tabulka 2.1.

Tab 2.1 Charakterizace jednotlivých kapacitorů

Označení vzorku	Substrát	Vodivá vrstva	Uhlíkový materiál	Uhlíku na elektrodě [mg]		S [cm <sup>2</sup> ]	Uhlíku ve vzorku [mg]	Tloušťka vrstvy [μm]	
				+	-				
ALKOM1	FR4	Hliníková fólie	Komerční aktivovaný uhlík	10,6	10,8	2,25	21,4	107,55	
ALKOM2				11,6	11,5		23,1		
ALKOM3				13,4	13,3		26,7		
ALV1			Vyčištěný uhlík	17,2	16,8		34		104,31
ALV2				10,9	10		20,9		
ALV3				12,2	12,1		24,3		
ALH1			Vyčištěný uhlík aktivovaný H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	15,4	14,8		30,2		79,07
ALH2				14,4	14,4		28,8		
ALH3				13,4	13,5		26,9		
FEKOH1	Nerezový plech	Vyčištěný uhlík aktivovaný KOH	10	10,9	20,9	48,71			
FEKOH2			15,8	15,8	31,6				
FEKOH3			12,3	12,8	25,1				

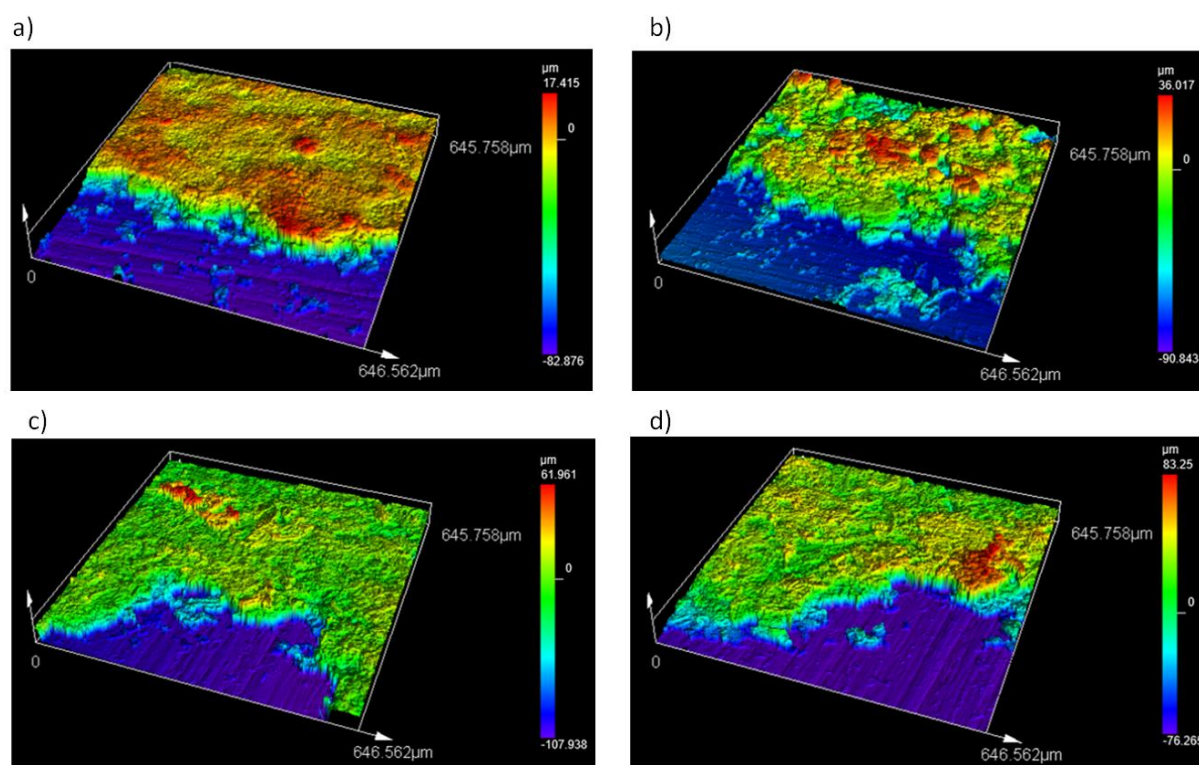
Jako referenční materiál pro porovnání vlastností kapacitorů byl zvolen komerčně dostupný aktivovaný uhlík firmy Sigma Aldrich (no. 161551) s velikostí částic do 150 μm. Vzorky s tímto materiálem byly připraveny stejným postupem. Jednotlivé testovací vzorky byly pojmenovány podle materiálu nosného substrátu a materiálu elektrod. Pro každý



uhlíkový materiál byly vytvořeny 3 testovací kapacitory. Vzorčky s komerčním aktivovaným uhlíkem jsou označeny jako ALKOM1-3, vzorky s vyčištěným recyklovaným uhlíkem jako ALV1-3 a vzorky s uhlíkem aktivovaným  $H_3PO_4$  jako ALH1-3 a vzorky s nerezovými plíšky FEKOH1-3. Na těchto vzorcích se měřily elektrické vlastnosti, jak je popsáno v následujících kapitolách.

## 2.5 Analýza elektrodového materiálu.

Pro určení tloušťky vrstvy bylo zajištěno měření konfokálním laserovým mikroskopem Olympus LEXT OLS5000. Byla provedena 3D rekonstrukce povrchu pro měření výšky naneseného materiálu. Výsledek analýzy vzorků je na obrázku 2.8. V tabulce 2.2 jsou uvedené tloušťky vrstev zkoumaných vzorků.



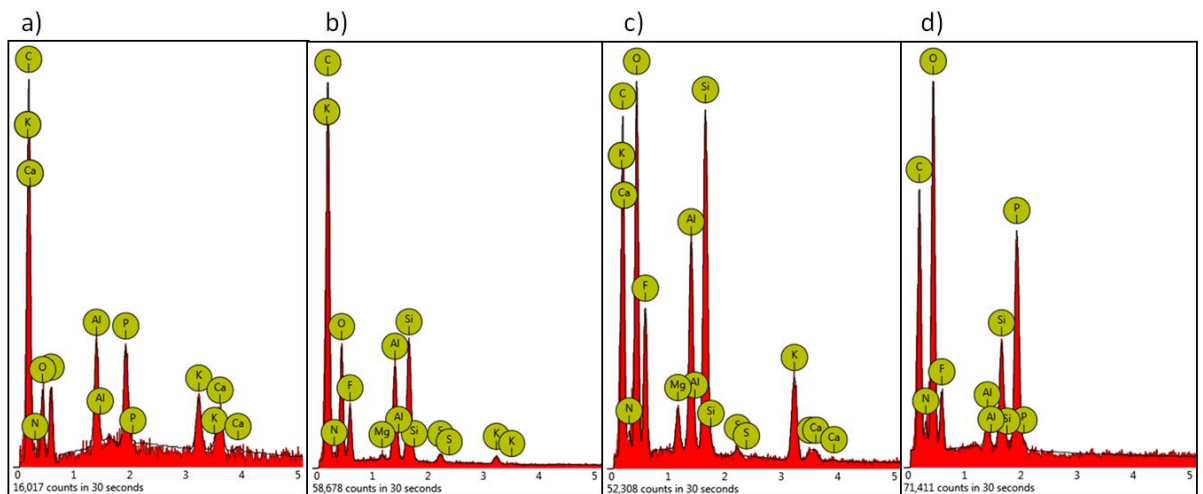
Obr. 2.8 3D zobrazení morfologie vrstev uhlíkového materiálu na elektrodách a) ALH, b) FEKOH, c) ALKOM, d) ALV

Tab 2.2 Množství uhlíkového materiálu na elektrodách a ve vzorcích

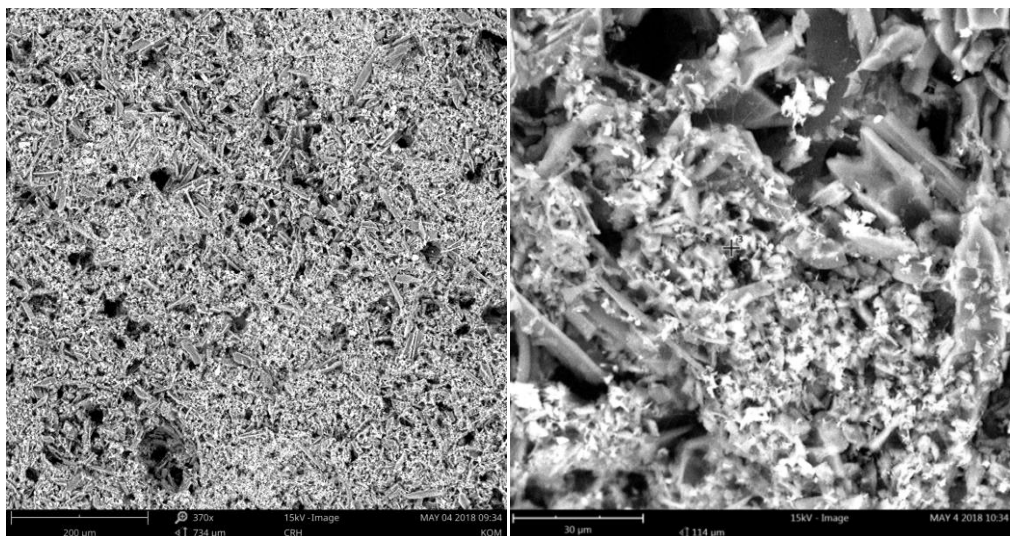
Název vzorku	Tloušťka vrstvy [ $\mu\text{m}$ ]
ALKOM	107,55
ALKOH	48,71
ALV	104,31
ALH	79,07

Prvková analýza vrstev byla provedena rastrovacím elektronovým mikroskopem Phenom Pro X metodou zvanou EDS (energy dispersive spectroscopy). Toto zařízení využívá k zobrazování pohyblivý svazek urychlených elektronů. Tenký svazek elektronů dopadá na zkoumaný vzorek a touto interakcí se uvolňuje celá řada druhů záření. Tato záření jsou detekována a na základě toho se tvoří různé typy obrazu, které poskytují informace o zkoumaném vzorku.

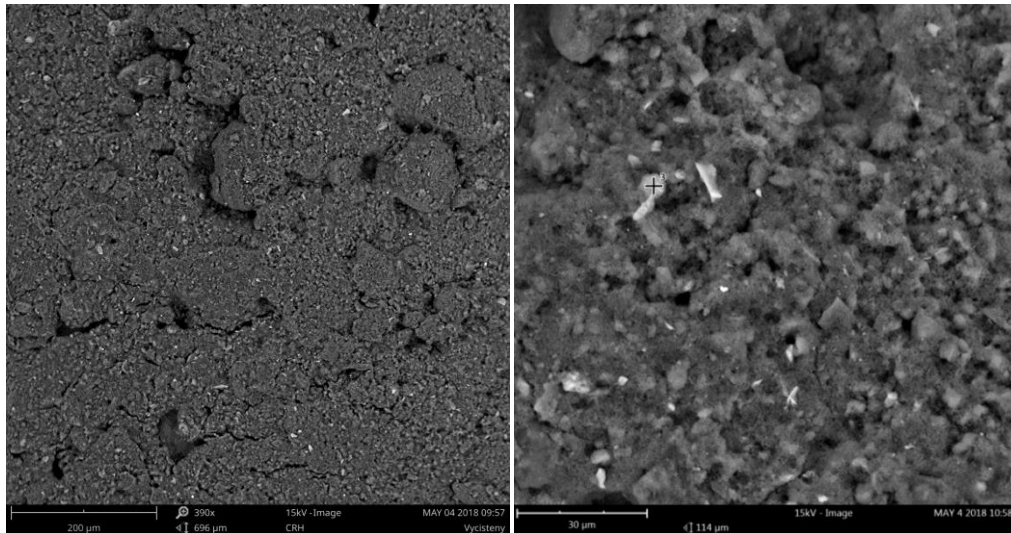
V našem případě bylo cílem zjistit prvkové složení aglomerátů na obraze. EDS analýza byla prováděna na testovacích vzorcích zhotovených přímo pro toto měření. Pro konstrukci těchto vzorků byl dodržen stejný postup jako pro konstrukci elektrod kapacitorů. Vzorky byly připraveny v rozměru 1x1 cm. Na následujících obrázcích je zachycena struktura aktivovaného uhlíku, zpevněného pojivem PVDF a naneseného na hliníkovou fólii. V tabulkách 2.3 až 2.6 jsou vypsána prvková složení v konkrétních bodech ve struktuře (na obrázku označeno křížkem).



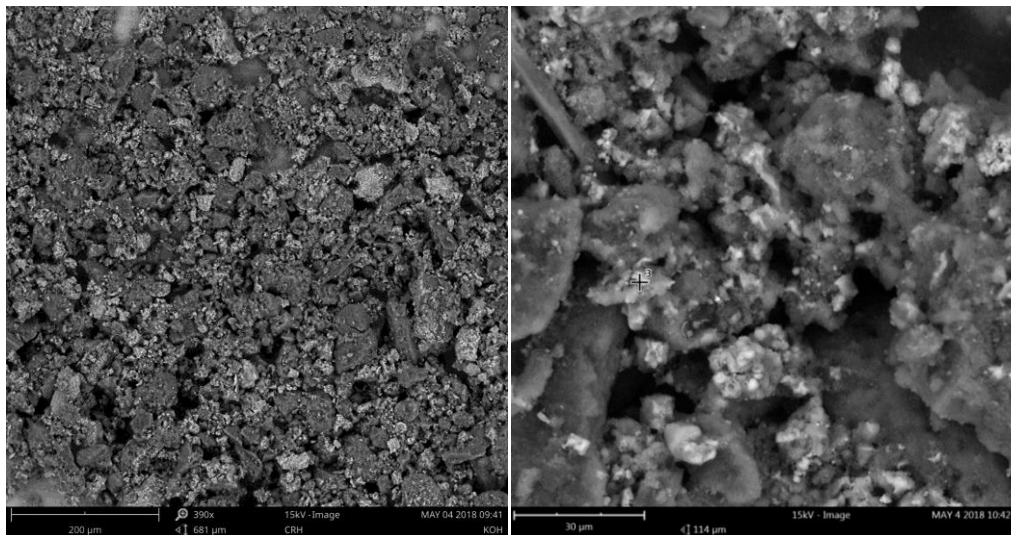
Obr. 2.9 Spektrum prvků a) AKOM, b) ALV, c) ALKOM, d) ALH



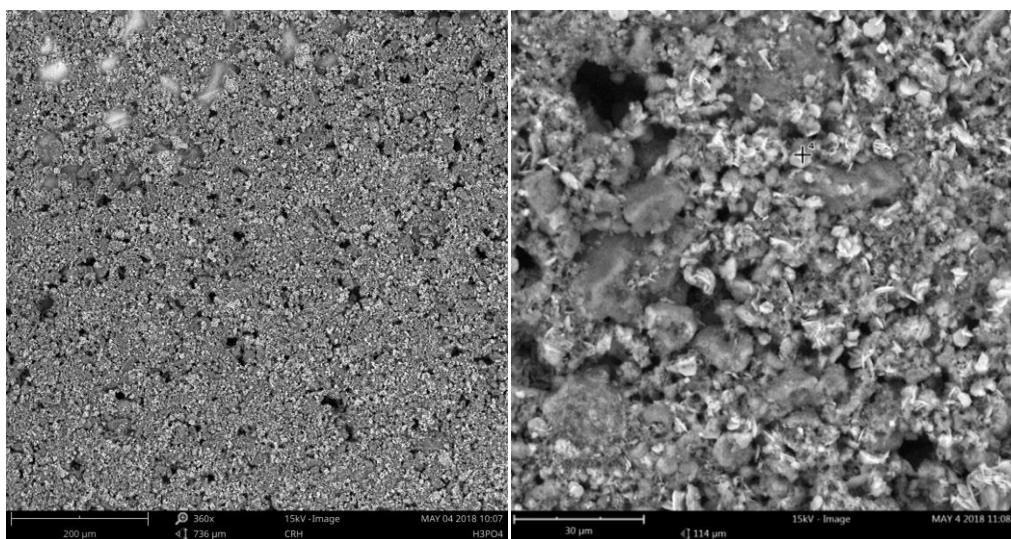
Obr. 2.10 Struktura povrchu vzorku ALKOM



Obr. 2.11 Struktura povrchu vzorku ALV



Obr. 2.12 Struktura povrchu vzorku FEKOH



Obr. 2.13 Struktura povrchu vzorku ALH

Tab 2.3 Prvková analýza vzorku ALKOM

Značka prvku	Název prvku	Koncentrace prvku [%]	Podíl hmotnosti [%]
F	Fluor	24,56	25,93
O	Kyslík	30,05	26,73
C	Uhlík	25,08	16,74
P	Fosfor	4,47	7,69
Al	Hliník	5,12	7,68
K	Draslík	2,63	5,71
Ca	Vápník	2,22	4,94

Tab 2.4 Prvková analýza vzorku ALV

Značka prvku	Název prvku	Koncentrace prvku [%]	Podíl hmotnosti [%]
O	Kyslík	38,12	36,47
C	Uhlík	28,92	20,77
F	Fluor	19,11	21,71
Si	Křemík	5,01	8,42
Al	Hliník	5,97	8,02
N	Dusík	2,54	2,12

Tab 2.5 Prvková analýza vzorku FEKOH

Značka prvku	Název prvku	Koncentrace prvku [%]	Podíl hmotnosti [%]
O	Kyslík	46,45	40,80
F	Fluor	23,71	24,73
C	Uhlík	11,30	7,45
Si	Křemík	6,44	9,92
Al	Hliník	5,04	7,47
N	Dusík	3,00	2,31
K	Draslík	2,00	4,31
Mg	Magnézium	1,63	2,18

Tab 2.6 Prvková analýza vzorku ALH

Značka prvku	Název prvku	Koncentrace prvku [%]	Podíl hmotnosti [%]
O	Kyslík	67,26	60,73
F	Fluor	14,13	15,15
C	Uhlík	7,17	4,83
P	Fosfor	7,07	12,37
Si	Křemík	3,43	5,43

Při vyhodnocování prvkové analýzy, byly hledány především prvky, jejichž obsazení



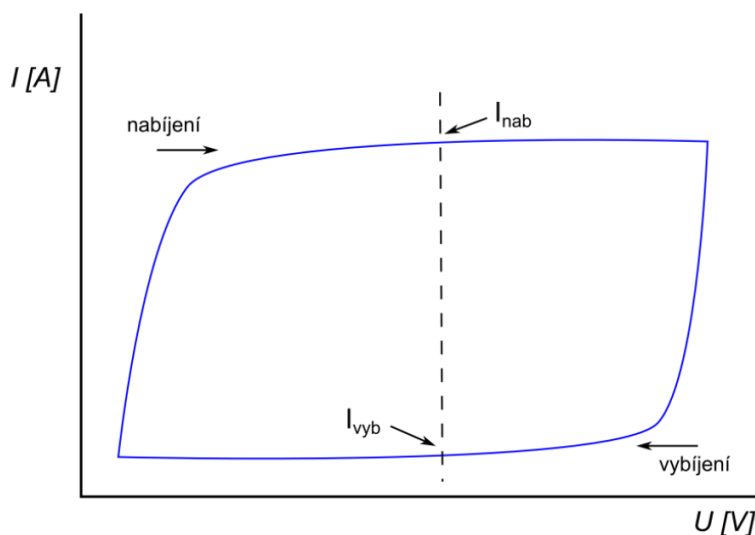
v testovaných materiálech nebylo očekáváno. Při vyhodnocování byly zanedbány prvky s koncentrací menší než 1 %. Koncentraci do 5 % pak lze označit za stopové množství. Relativně velké obsazení fluoru se dá vysvětlit přítomností pojiva PVDF. Přítomnost kyslíku lze vysvětlit chemickými reakcemi při aktivačním procesu, kdy se kyslík váže na uhlík a vytváří tak  $\text{CO}_2$  [15]. Přítomnost hliníku ve všech vzorcích je dána podkladem uhlíkového materiálu. Ve vzorku FEKOH byl nalezen také křemík. Lze uvažovat, že křemík se do vzorku dostal v důsledku kontaminace glazurou z misky. To, že vzorek ALH obsahuje větší než stopové množství fosforu, se dá vysvětlit nedokonalým vypláchnutím  $\text{H}_3\text{PO}_4$  použité jako aktivační činidlo.

## 2.6 Měření vlastností kapacitorů

Aby bylo možné zhodnotit materiálové vlastnosti a použitelnost aktivovaného recyklovaného uhlíku, bylo nezbytné provést na vzorcích měření. Měření probíhalo v laboratořích RICE za pomoci pokročilých měřících systémů pro elektrochemické aplikace. Na vícekanálovém potenciostatu Metrohm Multi Autolab/M204 s dvojicí měřících karet bylo provedeno měření cyklické voltametrie, galvanostatického nabíjení a vybíjení, měření napěťového poklesu a svodového proudu. Samovybíjení bylo měřeno na přístroji KEITHLEY 6430. V této kapitole jsou vysvětleny použité metody a postupy měření. Vyhodnocením a diskuzí výsledků se zabývá kapitola 3.

### 2.6.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (dále jen CV) je metoda, která podává informaci o interakcích mezi ionty v elektrolytu a povrchem elektrody, v případě kapacitoru zkoumaného touto prací, o interakci mezi iontovou kapalinou a elektrodami z aktivovaného uhlíku. Při CV je zkoumaný roztok vystavován potenciálu následujícím způsobem: potenciál na elektrodách je lineárně zvyšován od počáteční hodnoty (start potencial) až k hodnotě zlomové (vertex potencial) a poté je postupně snižován na konečný potenciál (lower vertex potential). Tzv. dopředný a zpětný sken poté tvoří jeden cyklus. Počáteční a konečný potenciál bývají zpravidla stejné, záleží na systému, kde je CV prováděna. Podle potřeby může být proveden požadovaný počet cyklů. Rychlost změny potenciálu (Scan rate) určuje časové okno experimentu. Výstupem CV je závislost proudu protékaného soustavou na přiloženém napětí, nazývaná cyklický voltamogram. Typický voltamogram kapacitoru má obdélníkový tvar a je na obrázku 2.14.

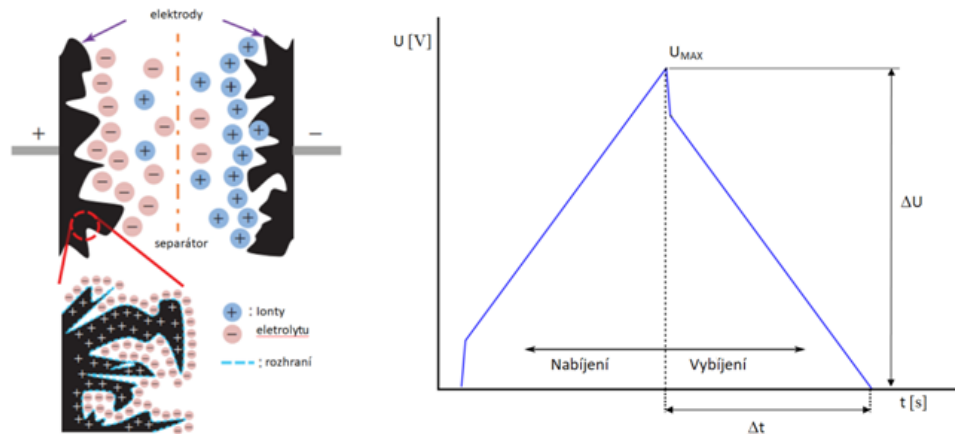


Obr. 2.14 Cyklická voltametrie kapacitoru

Za využití softwaru Nova 2.1, který umožňuje blokové programování, byl pro důkladnou analýzu potenciálových oken sestaven testovací program, který podstoupil každý vzorek. Díky přesnosti měření bylo možné sledovat důsledky oxidačních dějů při nabíjení kapacitoru a redukčních dějů při jeho vybíjení. Tyto děje, při kterých jednotky reaktantu odevzdávají elektrony, se nazývají oxidace a probíhají na anodě, zatímco děje kdy jednotky reaktantu elektrony získávají, se nazývají redukce a probíhají na katodě. Výsledky měření jsou shrnuty a zhodnoceny v kapitole 3.1.

### 2.6.2 Určení elektrochemické kapacity

Dá se říci, že EDLC sdílejí podobný mechanismus uložení náboje s konvenčními kondenzátory. Namísto ukládání nábojů do dielektrika však využívají rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem. Rozdíl potenciálu napříč EDLC způsobuje migraci iontů elektrolytu na mikropóry elektrod. Kapacita EDLC je určena tloušťkou dvojvrstvy na rozhraní elektrody a elektrolytu. Tloušťka elektrody je mnohem menší než separátoru, což naznačuje že EDLC musí mít mnohem vyšší kapacitu než konvenční kondenzátor. Avšak hlavní podíl na velké kapacitě EDLC má především obrovská plocha elektrod, daná použitím aktivovaného uhlíku jako materiálu elektrody. Běžně se u komerčních EDLC setkáváme s kapacitami stovek faradů.



Obr. 2.15 Vizualizace dvojvrstvy [5] (vlevo) a Obecný průběh vybití EDLC kapacitoru (vpravo)

Měřícím systémem Autolab bylo provedeno nabití kapacitoru na hodnotu napětí 1 V (ALH, ALKOM, FEKOH) a 0,8 V (ALV), které bylo po dobu 30 minut udržováno. Nabitý kapacitor byl poté vybiten konstantním proudem 1 mA/s až do nulového napětí. Z naměřených dat pak bylo možné dopočítat elektrochemickou kapacitu vzorků

$$C = \frac{I_{dch} \cdot \Delta t}{\Delta U} \text{ [F]}, \quad (2.1)$$

kde  $I_{dch}$  představuje vybíjecí proud 1 mA/s,  $\Delta t$  dobu po kterou se kapacitor zcela vybil a  $\Delta U$  rozdíl napětí na začátku vybití a na konci [5]. Výsledné hodnoty pak byly přepočítány na 1 g uhlíkového materiálu. Výsledky měření jsou zhodnoceny v kapitole 3.2.

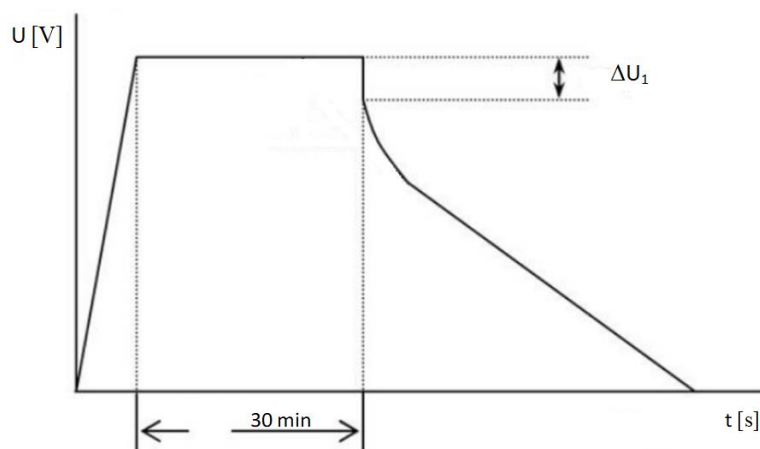
### 2.6.3 Určení ekvivalentního sériového odporu

Ekvivalentní sériový odpor (dále jen ESR) je odpor všech součástí superkondenzátoru, kladoucích elektrický odpor procházejícímu proudu. K určení ESR byla zvolena metoda GCD (Galvanostatic charge and discharge), označena jako  $ESR_A$ . Opět byl využit měřící přístroj Autolab a v programu Nova byl nadefinován měřící program tří cyklů galvanostatického nabíjení a vybití 2 mA/s, 4,5 mA/s a 11 mA/s, což odpovídá proudové hustotě 0,9 mA/cm<sup>2</sup>, 2 mA/cm<sup>2</sup> a 4,9 mA/cm<sup>2</sup>. Kapacitory ALH, ALKOM, FEKOH byly nabity na 1 V a kapacitory ALV na 0,8 V.

Pro ověření výsledků byla zvolena ještě dodatečná metoda měření označena jako  $ESR_B$ , kdy byly kapacitory nabity na požadované napětí, které bylo poté 30 minut drženo. Kapacitory byly následně vybity 10 mA/s. ESR byl vypočten dle vztahu:

$$ESR = \frac{\Delta U_1}{I_{dch}} \text{ [\Omega]}, \quad (2.2)$$

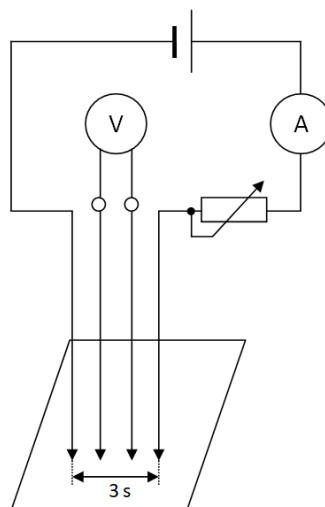
kde hodnota  $\Delta U_1$  představuje napěťový pokles na začátku vybíjení a  $I_{dch}$  vybíjecí proud [5]. Výsledné hodnoty jsou vyhodnoceny v kapitole 3.3.



Obr. 2.16 Obecný průběh napětí při měření ESR a ukázka napěťového poklesu  $\Delta U_1$

#### 2.6.4 Elektrický odpor materiálu

Povrchová rezistivita je elektrická veličina používaná k charakterizaci tenkých vrstev vodivých a polovodivých materiálů. Jedná se o měření odporu přes diagonálu čtverce na ploše měřeného povrchu.



Obr. 2.17 Schéma čtyřbodové metody měření  $\rho$

Při splnění podmínek lze použít pro měření specifického elektrického odporu tenkých fólií nebo destiček čtyřbodovou měřicí metodu. Základem měření je měřicí hlavice se čtyřmi hrotovými kontakty, uspořádanými v přímce. Dva krajní vodiče jsou proudové a dva vnitřní napěťové. Na obrázku 2.17 je zobrazeno schéma zapojení čtyřbodové metody. Pro zjednodušení výpočtů je vzdálenost mezi hroty stejná, v našem případě 2,5 mm. Pokud je vzdálenost mezi body sondy konstantní, tloušťka vodivé vrstvy menší než 40 % rozteče sond

a vzdálenost okraje vrstvy od měřené oblasti je více než čtyřnásobek vzdálenosti krajních sond, pak pro výpočet rezistivity tenkých vrstev platí následující vztah:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} [\Omega / sq], \quad (2.3)$$

kde  $U$  je napětí mezi vnitřními hroty a  $I$  je proud procházející obvodem. Odpor vrstvy  $R_s$  lze poté spočítat podělením  $\rho$  tloušťkou vrstvy  $t$ .

$$R_s = \frac{\rho}{t} [\Omega] \quad (2.4)$$

Jak bylo zjištěno měřením konfokálním laserovým mikroskopem, tloušťka vrstvy se pohybuje okolo hodnoty 100  $\mu\text{m}$ , a proto byla tato hodnota zvolena jako  $t$  pro výpočet odporu vrstvy  $R_s$ . Vyhodnocení výsledků je popsáno v kapitole 3.4.

### 2.6.5 Určení svodového proudu

Svodový proud je parazitní proud, protékající kapacitorem ve chvíli, kdy je na něm udržováno požadované konstantní napětí. Tento proud je závislý na teplotě. Běžně se svodový proud u superkondenzátorů udává v jednotkách  $\mu\text{A}$ .

Pro určení svodového proudu jednotlivých vzorků byl v softwaru Nova blokovým programováním připraven měřicí program. Kapacity byly nabíjeny na napětí odvozené z měření potenciálových oken. Na 1 V byly nabity vzorky ALKOM, ALH a FEKOH a na 0,8 V vzorky ALV.

Během nabíjení vzorků byl měřen procházející proud. S tím jak se napětí na kapacitorech blížilo požadované hodnotě, nabíjecí proud klesal až do ustálení. Tento ustálený proud, potřebný k udržení napětí, byl poté z naměřených dat vyhodnocen jako proud svodový. Výsledky jsou vyhodnoceny v kapitole 3.5.

### 2.6.6 Samovybíjení kapacitoru

Všechny kondenzátory včetně EDLC trpí ztrátou kapacity vlivem samovybíjení. Při samovybíjení dochází k samovolnému poklesu napětí průtokem konstantního proudu skrze obvod kondenzátoru. Samovybíjení snižuje výkon kondenzátorů, a proto je považováno za významný ukazatel. Jedním z důvodů samovybíjení je termodynamická nestabilita nabitě energie, ke které může dojít překročením termodynamického omezení elektrolytu, což vede k faradaickým rozkladům v roztoku. Dalším důvodem samovybíjení je samovolné přerozdělování iontů uvnitř pórů elektrod. Pokud je EDLC nabíjen příliš rychle a ionty nemají dostatečný čas, aby se navázaly ve všech pórech, začnou se ionty po dokončení nabíjení přerozdělovat do sousedních pórů tak, aby byl náboj na elektrodě rovnoměrně rozdělen. Toto

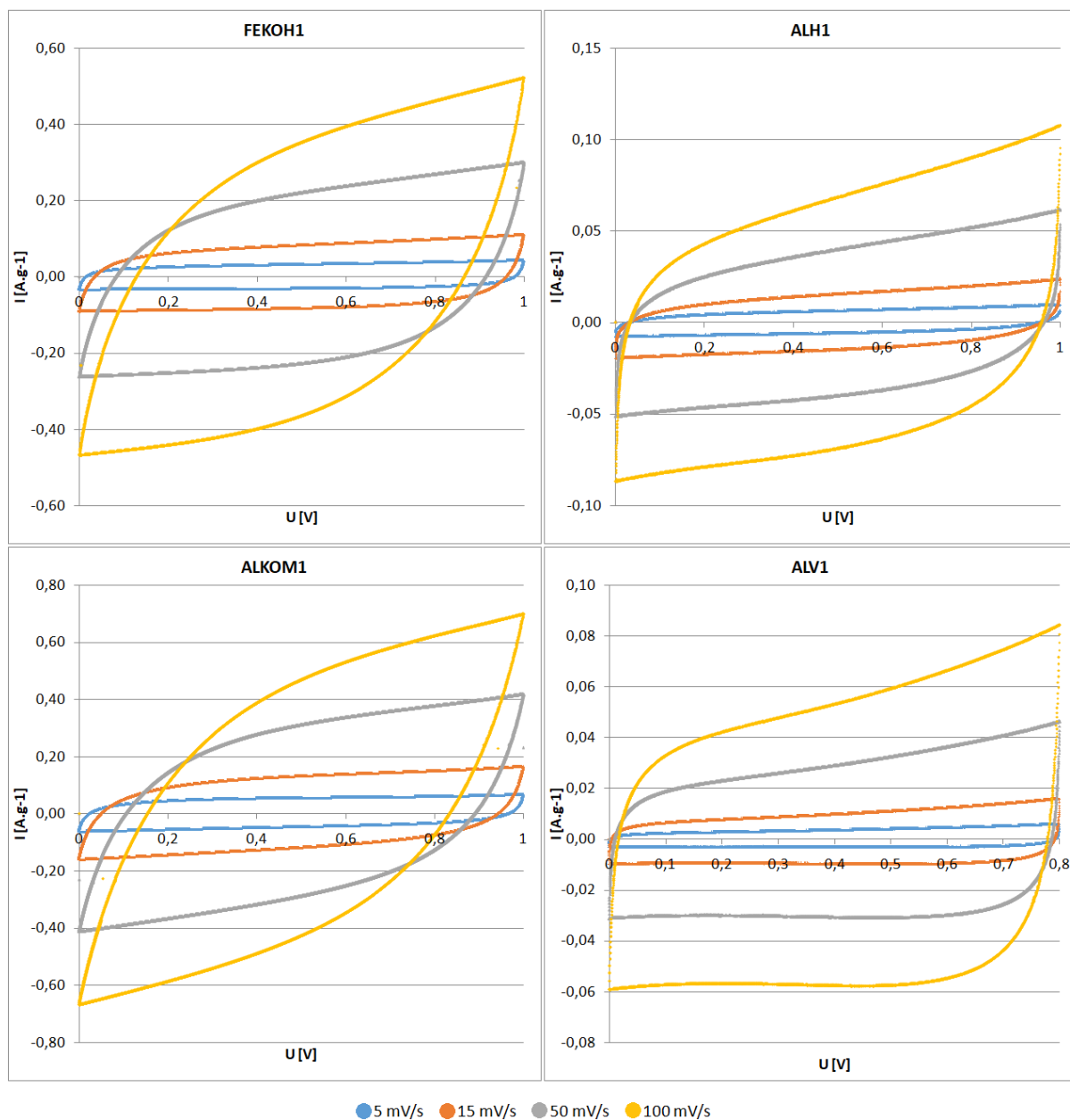
přerozdělení má za následek pokles napětí.

Grafy, zobrazující závislost tohoto napětí, a vyhodnocení výsledků jsou v kapitole 3.6.

### 3 Diskuze naměřených a vypočtených výsledků

#### 3.1 Vyhodnocení cyklické voltametrie

Aby se dalo určit optimální provozní napětí jednotlivých kapacitorů, bylo provedeno experimentální měření v rozmezí 0,8 až 2 V. Analýzou naměřených dat bylo zvoleno optimální provozní napětí 1 V pro vzorky FEKOH, ALH a ALKOM. U vzorku ALV byl zaznamenán prudký nárůst proudu v oblasti nad 0,8 V, a proto byla právě tato hodnota zvolena jako provozní napětí.



Obr 3.1 Voltamogramy vybraných vzorků

Měření potenciálových oken bylo provedeno pro scan rate 100 mV/s, 50 mV/s, 15 mV/s a 5 mV/s a krok 0,2 mV. Pro dosažení přesných výsledků podstoupil každý vzorek tři cykly měření na jednotlivých scan ratech. Na grafech zobrazujících výsledná potenciálová okna, jsou zobrazeny průběhy třetího cyklu po ustálení elektrochemických dějů. Díky cyklické voltametii bylo možné zjistit hodnoty napětí, na kterých nedochází, v námi sestavených kapacitorech, k oxidačním a redukčním dějům. Díky tomu bylo možné stanovit provozní napětí vzorků a za pomoci cyklování při různých scan-ratech ověřit stabilitu. Na obrázku 3.1 jsou zobrazena potenciálová okna vybraných vzorků, ostatní grafy jsou v příloze.

Během zkoumání napěťových vlastností vzorků bylo zaznamenáno několik oxidačně redukčních reakcí popsaných v kap. 1.3. V první fázi vývoje použitelných vzorků EDLC byla jako nosný materiál zvolena deska FR4 s povrchem z měděné fólie. Kombinace iontové kapaliny EMIM–BF<sub>4</sub> a prakticky všech vybraných elektrodových uhlíkových materiálů způsobovala deformaci potenciálového okna a průběhu GDC podobně, jako je tomu na obrázku 1.3. S použitím hliníku namísto mědi tyto reakce zmizely.

### 3.2 Vyhodnocení elektrochemické kapacity

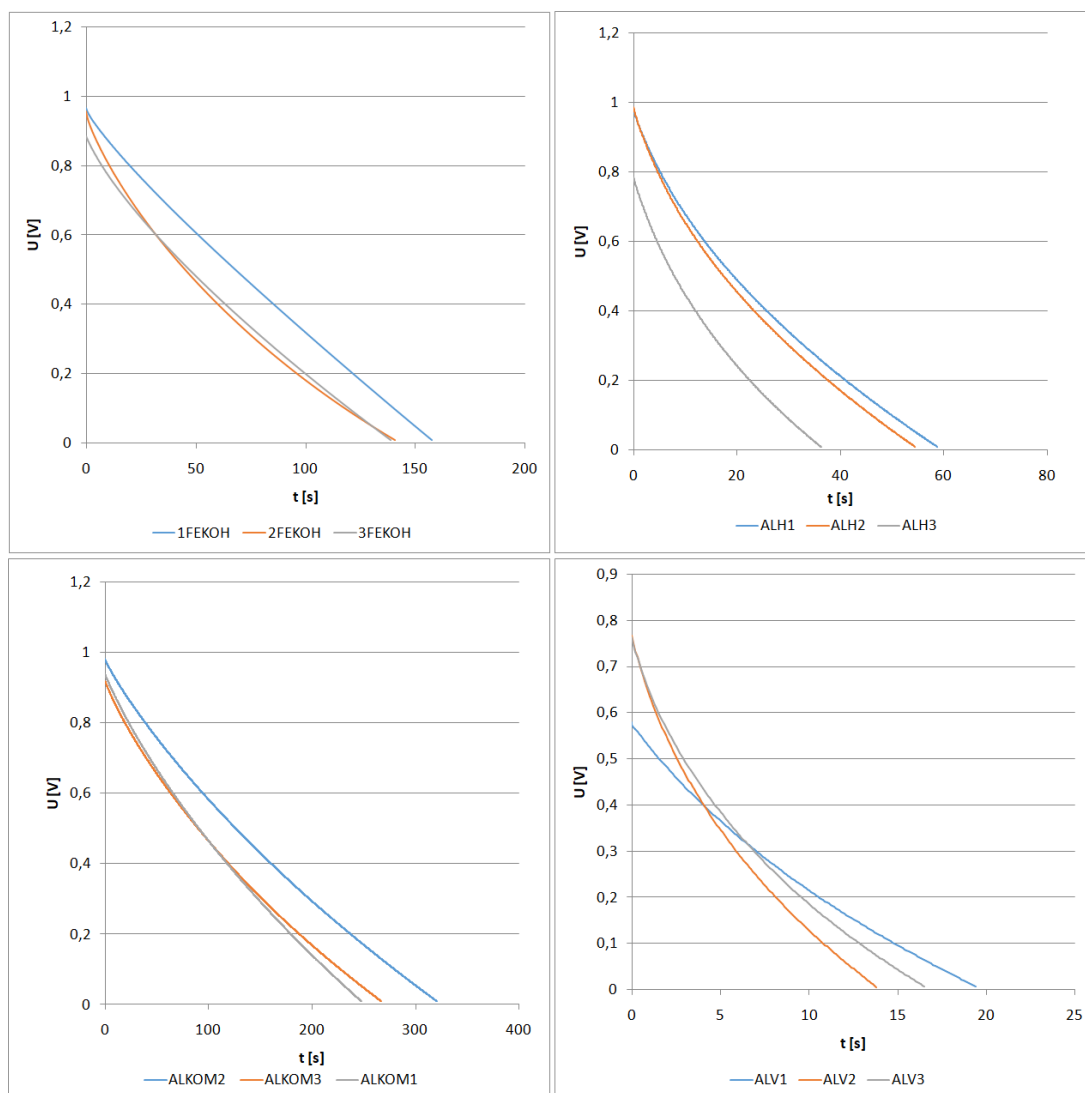
Vypočítané hodnoty kapacity v tabulce 3.1 potvrzují úspěšnost experimentu. Vzorky s původním materiálem (ALV), který podstoupil pouze čištění, avšak nebyl podroben aktivaci, vykazují hodnoty kapacity menší než 1 F na gram materiálu. U vzorku FEKOH1 s námi zaktivovaným uhlíkem se podařilo dosáhnout průměrné měrné kapacity 5,84 F.g<sup>-1</sup>. U vzorku ALKOM2 s komerčně dostupným uhlíkem se podařilo dosáhnout průměrné měrné kapacity 11,82 F.g<sup>-1</sup>. U vzorků ALH bylo dosaženo průměrné měrné kapacity téměř 1,76 F, avšak u ALH i ALV dochází k velmi rychlému vybíjení. Vlastnosti těchto kapacitorů nejsou dostatečné na to, aby se dalo hovořit o perspektivním materiálu.

Oproti tomu uhlík aktivovaný KOH vykazuje překvapivě dobré kapacitní vlastnosti, srovnatelné s komerčním uhlíkem. Pokud ještě přihlédneme k tomu, že vstupní materiál je uhlík z recyklovaných pneumatik, má tento materiál do budoucna velkou perspektivu. Vybíjecí charakteristiky závislosti napětí na čase, ze kterých byla počítána kapacita, jsou na obrázku 3.2.



Tab 3.1 Elektrochemická kapacita

Č. vzorku	C [F]	$C_m$ [F.g <sup>-1</sup> ]	$C_0$ [F.g <sup>-1</sup> ]	$I_{leak}$ [μA]
ALKOM1	0,2477	11,57		500
ALKOM2	0,3209	13,89	11,82	320
ALKOM3	0,2669	10,00		430
ALV1	0,025	0,74		165
ALV2	0,01725	0,83	0,80	133
ALV3	0,0206	0,85		145
ALH1	0,059	1,95		180
ALH2	0,0545	1,98	1,76	190
ALH3	0,0363	1,35		630
FEKOH1	0,1577	7,55		52
FEKOH2	0,1409	4,46	5,84	840
FEKOH3	0,1386	5,52		72



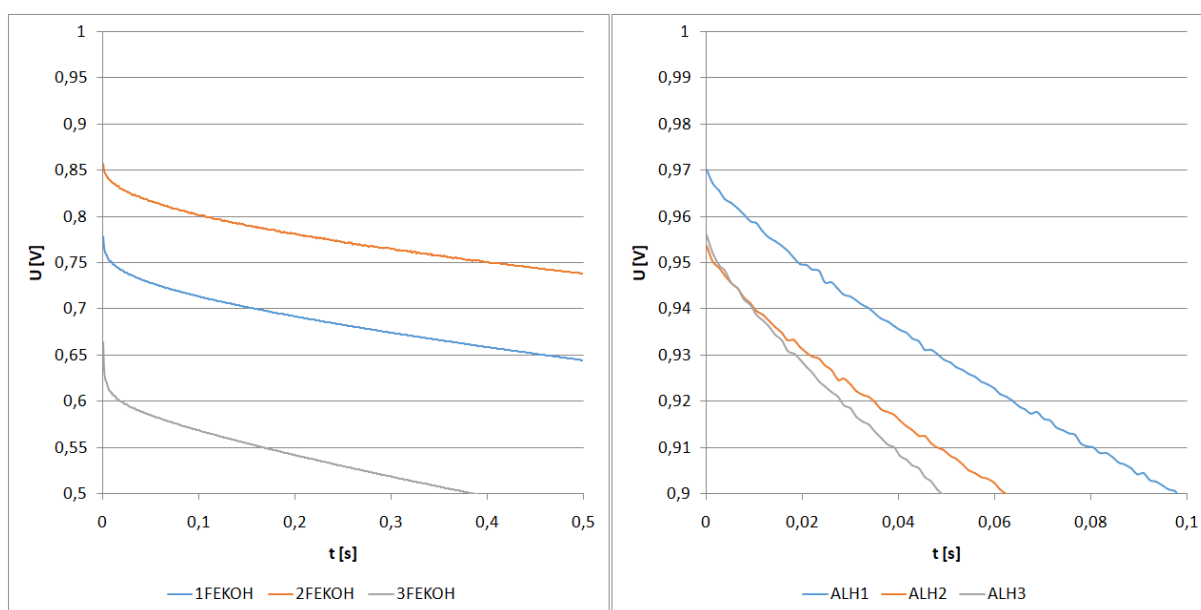
Obr.3.2 Průběhy napětí při vybíjení jednotlivých vzorků 1 mA/s

### 3.3 Vyhodnocení ESR

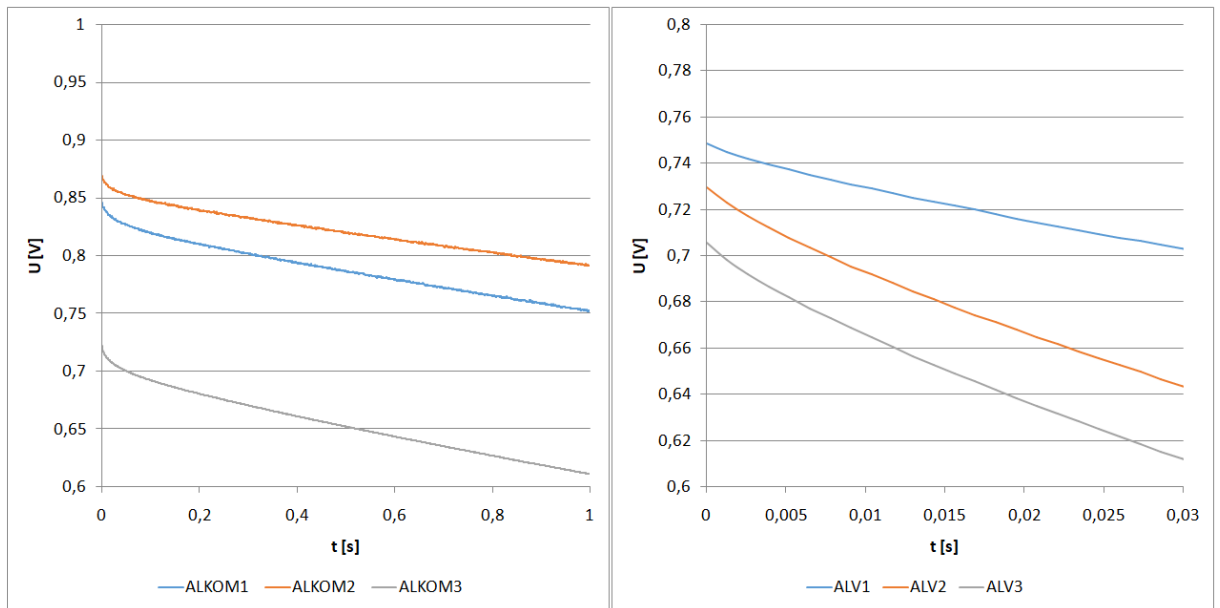
Tab 3.2 ESR při různých zatíženích

Č. vzorku	ESR <sub>A</sub>				ESR <sub>B</sub>
	ESR <sub>2 mA/s</sub> [Ω]	ESR <sub>4,5 mA/s</sub> [Ω]	ESR <sub>11 mA/s</sub> [Ω]	ESR <sub>A0</sub> [Ω]	ESR <sub>10 mA/s</sub> [Ω]
ALKOM1	65,0	37,8	43,6	48,8	16,0
ALKOM2	30,0	28,9	28,2	29,0	14,0
ALKOM3	88,5	62,7	66,5	72,5	28,0
ALV1	85,0	26,7	x	37,2	5,2
ALV2	20,0	40,0	17,3	25,8	7,0
ALV3	20,5	46,7	23,0	30,1	10,0
ALH1	8,5	17,8	9,1	11,8	3,0
ALH2	10,0	20,0	10,0	13,3	4,7
ALH3	105,5	25,3	57,3	62,7	4,4
FEKOH1	53,0	60,9	48,2	54,0	22,2
FEKOH2	40,0	42,2	33,6	38,6	24,0
FEKOH3	146,2	102,2	x	82,8	37,0

Z tabulky 3.2 je patrný rozdíl ve výsledcích ze dvou různých metod měření. Výpočet ESR byl u obou metod stejný. Rozdíl spočíval v tom, že u metody ESR<sub>B</sub> bylo po dosažení požadovaného napětí toto napětí po 30 minut udržováno. Výsledky metody ESR<sub>A</sub> vykazují i několikanásobně větší hodnotu ESR. Lze uvažovat, že v případě metody ESR<sub>B</sub> bylo dosaženo lepší difúze iontů do pórů uhlíkových elektrod a tím tedy i k rovnoměrnějšímu rozdělení náboje. Tím, že na vzorcích bylo drženo napětí po delší dobu, byl při odpojení napájení znatelně menší napěťový pokles.



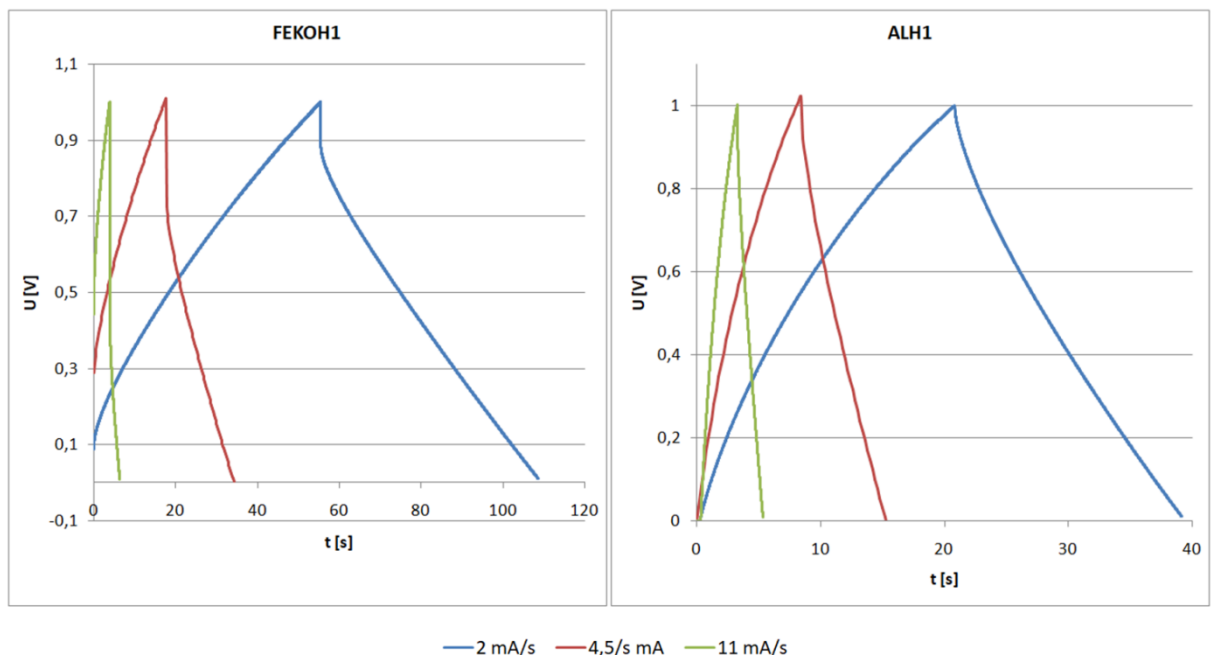
Obr. 3.3 Průběhy vybíjení pro určení ESR (metoda ESR<sub>B</sub>)



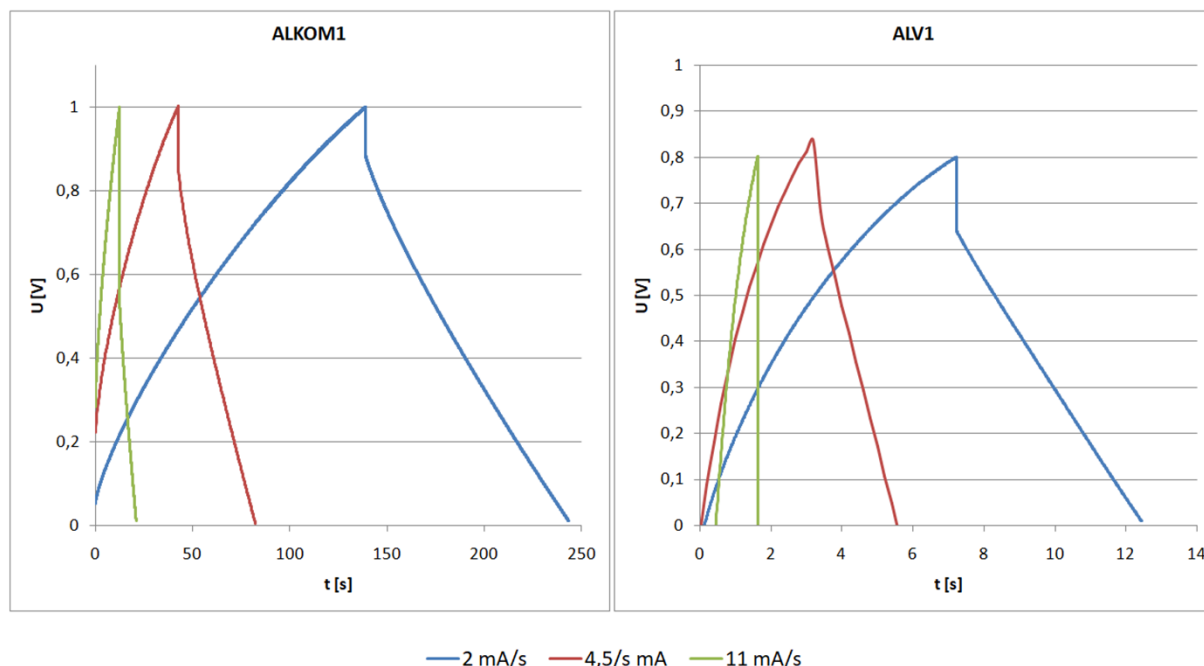
Obr. 3.4 Průběhy vybíjení pro určení ESR (metoda ESR<sub>B</sub>)

Výsledné hodnoty ESR se proto liší. U vzorku FEKOH1 byl při měření metodou ESR<sub>A</sub> naměřen napěťový pokles 0,53 V. U stejného vzorku měřeného metodou ESR<sub>B</sub> to bylo 0,222 V.

Po shrnutí naměřených dat lze konstatovat, že zkoumané materiály by mohly sloužit pro skladování elektrické energie, ovšem za předpokladu, že bude dodržována doba, nutná pro jejich plné nabití. Na obrázcích 4.5 a 4.6 jsou zobrazeny průběhy GCD vybraných vzorků, ostatní průběhy jsou v příloze.



Obr. 3.5 Průběhy GCD pro určení ESR (metoda ESR<sub>A</sub>)

Obr. 3.6 Průběhy GCD pro určení ESR (metoda ESR<sub>A</sub>)

### 3.4 Vyhodnocení měření rezistivity

Tab 3.3 Naměřené hodnoty napětí a proudu čtyřbodovou metodou, vypočtená povrchová rezistivita  $\rho$  a vypočtený odpor vrstvy  $R_s$  jednotlivých vzorků.

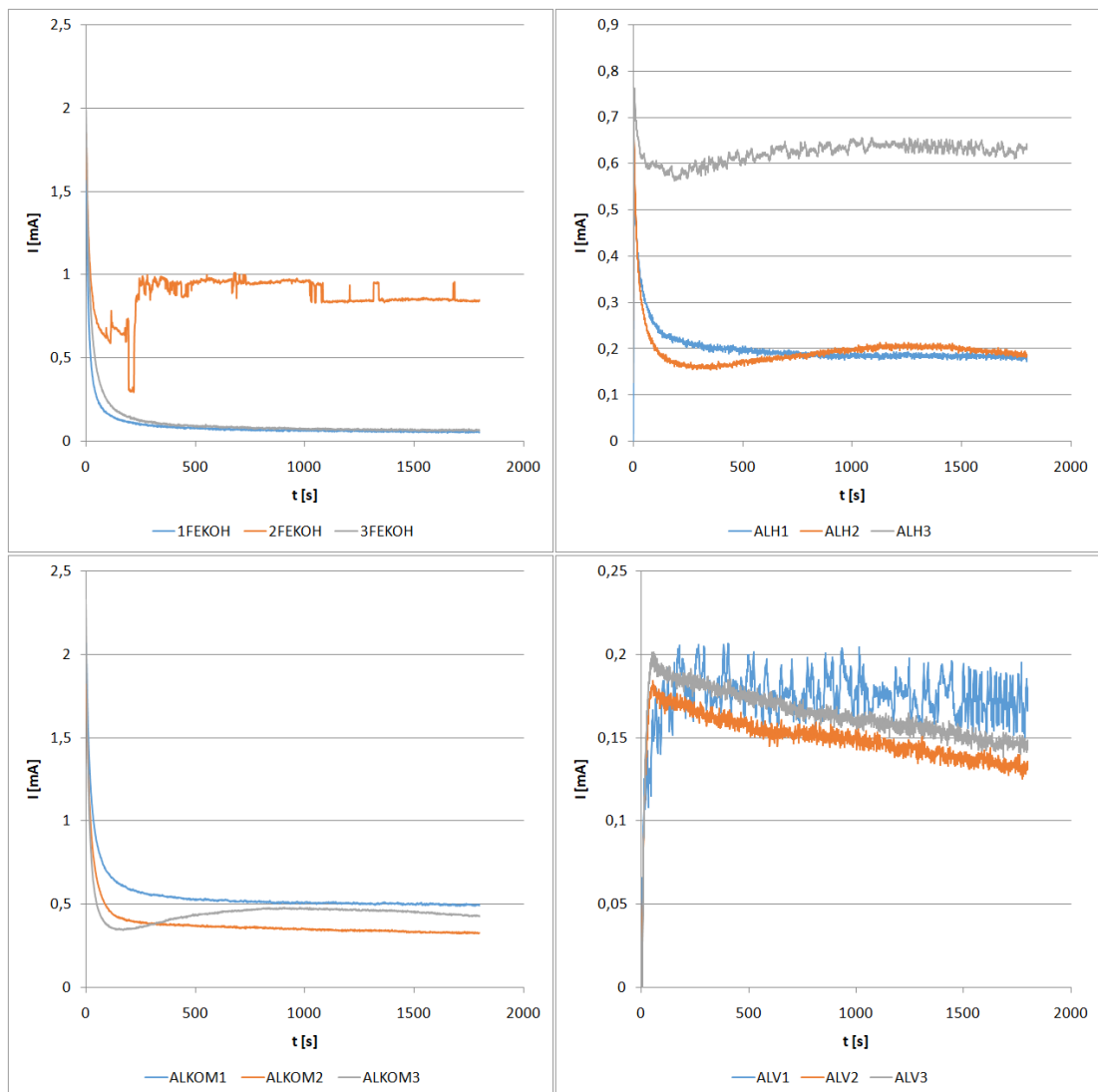
Č. vzorku	U [V]	I [mA]	$\rho$ [ $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ ]	$R_s$ [ $M\Omega$ ]
ALKOM1	2,1	1	9517,96	95,18
ALKOM2	2,0142	1	9129,08	91,29
ALKOM3	2,6955	1	12216,98	122,17
ALV1	19,434	1	88081,89	880,82
ALV2	18,6545	1	84548,91	845,49
ALV3	17,37	1	78727,10	787,27
ALH1	17,08	1	77412,71	774,13
ALH2	11,49	1	52076,82	520,77
ALH3	17,58	1	79678,89	796,79
FEKOH1	0,0274	0,1	1241,87	12,42
FEKOH2	0,02842	0,1	1288,10	12,88
FEKOH3	0,02405	0,1	1090,03	10,90

Jak je patrné z tabulky 3.3, výsledné hodnoty se pohybují v řádech jednotek  $\text{k}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  v případě aktivovaného uhlíku a v řádech desítek  $\text{k}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  v případě uhlíku vyčištěného. Uhlík aktivovaný KOH přitom vykazuje nižší hodnoty rezistivity než uhlík komerční. Z toho lze usuzovat, že čištění i aktivace KOH byly úspěšné a podařilo se zmenšit rezistivitu materiálu. Pokus o aktivaci uhlíku  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pak nelze označit za úspěšný. Materiálové vlastnosti nevykazují zlepšení.

### 3.5 Vyhodnocení měření svodového proudu

Jelikož se vyhodnocení svodového proudu provádělo zároveň s měřením kapacity. Jsou výsledky uvedeny v tabulce 3.1 společně s kapacitou. Hodnoty se pohybují v desítkách až stovkách  $\mu\text{A}$ . Tyto hodnoty jsou srovnatelné s komerčními EDLC. Vzhledem k poměrně nízkému svodovému proudu lze konstatovat, že zvolená metodika konstrukce vzorků je dostačující pro zkoumání vlastností uhlíkového materiálu.

Vzorky ALH3 a FEKOH2 na rozdíl od ostatních vykazují deformované průběhy svodového proudu. Tato anomálie může být dána konstrukční vadou. Lze předpokládat, že svodový proud si našel jinou cestu, než cestu elektrolytem. Svodové proudy ostatních vzorků jsou téměř totožné, proto lze pro naše účely tyto anomálie ignorovat. Výsledné průběhy svodového proudu jsou na obrázku 3.7.

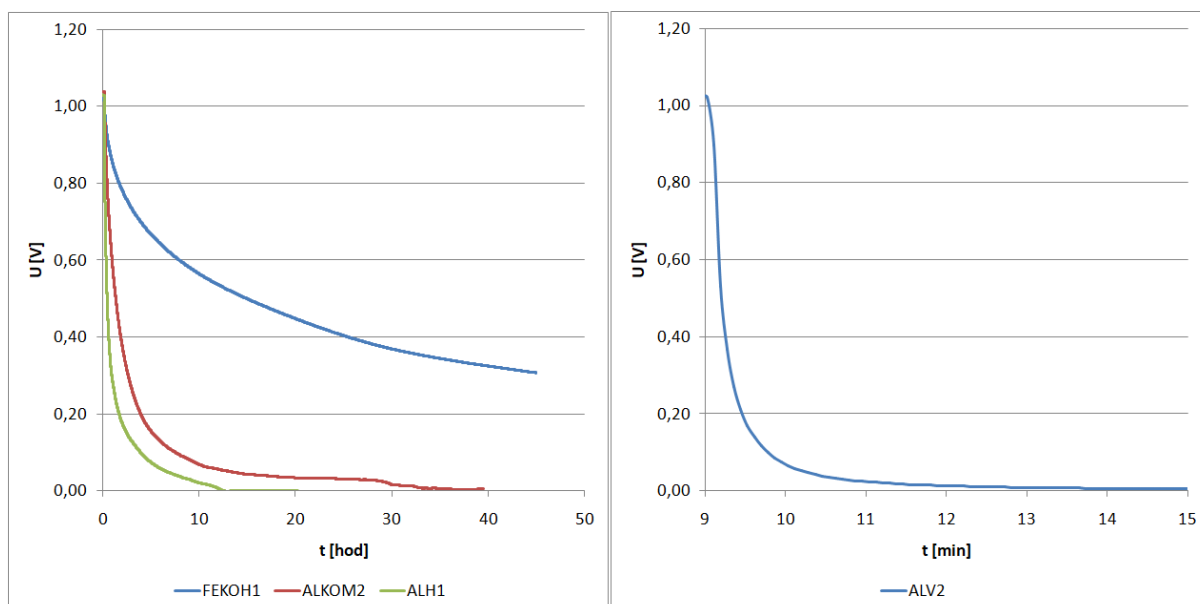


Obr. 3.7 Průběhy svodového proudu pro jednotlivé vzorky

### 3.6 Vyhodnocení samovybíjení

Pro měření samovybíjení byly vzorky nabíjeny 1 V z laboratorního zdroje. Po 10 minutách nabíjení byl zdroj odpojen. Měřicím systémem KEITHLEY 6430 byla každých 5s zaznamenávána hodnota napětí na kapacitorech.

Při porovnávání výsledku bylo dosaženo zajímavého závěru. Vzorek FEKOH1 měl po odpojení napětí lepší schopnost udržet na sobě napětí, než vzorek s komerčním uhlíkem. Zatímco vzorek ALKOM2 byl zcela vybit už po 30 h. Vzorek FEKOH1 na sobě dokázal i po 45 h udržet více než 30 % napětí. Vzorek ALH1 udržoval napětí zhruba poloviční dobu oproti ALKOM2 a po 10 h dosáhlo napětí 0 V. Nejhorší vlastnosti, co se týče samovybíjení, byly prokázány vzorku ALV2, na tom bylo naměřeno 0 V již po 13 minutách. Výsledné průběhy jsou na obrázku 3.8.



Obr. 3.8 Průběh samovybíjení

## 4 Závěr

Cílem této práce bylo zhodnotit vlastnosti recyklovaného uhlíkového materiálu pro použití v elektrochemických dvouvrstvých kapacitorech. Za tímto účelem byl recyklovaný uhlík nejprve zbaven nečistot a následně byla jedna část aktivována KOH a druhá část  $H_3PO_4$ . Získané uhlíkové materiály byly použity pro konstrukci elektrod EDLC. Pro porovnání byly stejným způsobem zkonstruovány i EDLC s komerčně dostupným aktivovaným uhlíkem.

Za účelem určení kapacity, ESR, svodového proudu, potenciálového okna a samovybíjení byla na každém vzorku provedena sada měření.

Aktivace pomocí hydroxidu draselného se v našem případě ukázala být perspektivnější cestou, kdy byl touto cestou připraven materiál využitelný pro konstrukci kapacitoru, což bylo prokázáno na laboratorních vzorcích. U nich bylo dosaženo výsledné průměrné hodnoty kapacity  $5,84 \text{ F.g}^{-1}$ . U vzorků superkondenzátorů připravených s pomocí komerčně dostupného materiálu pak činila průměrná kapacita vzorku  $11,82 \text{ F.g}^{-1}$ . Námi získaný materiál tedy vykazuje řádově srovnatelné kapacitní vlastnosti jako komerčně dostupný aktivovaný uhlík. U vzorků FEKOH bylo zároveň dosaženo nejlepší rezistivity cca.  $1 \text{ k}\Omega.\text{sq}^{-1}$  oproti vzorku ALKOM s  $10 \text{ k}\Omega.\text{sq}^{-1}$ . Lepší výsledky vykazuje rovněž při zhodnocení svodového proudu, kde bylo naměřeno  $50 \mu\text{A}$  oproti ALKOM, kde bylo naměřeno  $500 \mu\text{A}$ . Co se týče samovybíjení, vzorky FEKOH vykazují nejlepší schopnost na sobě udržet náboj.

Námi prováděné postupy byly omezeny technickým a laboratorním vybavením, dostupným na pracovištích KET a RICE. Pokud by jednotlivé postupy přípravy vzorků byly provedeny precizněji, lze předpokládat, že by bylo dosaženo lepších výsledných parametrů studovaných materiálů.

V případě, že dosažené kapacitní vlastnosti připravených materiálů by nebyly pro předpokládaný účel vyhovující, nabízí se pro aktivovaný uhlík z recyklovaných pneumatik ještě celá řada dalších potenciálních aplikací. K dispozici je i řada vědeckých publikací [1,9,15], kde odborníci popisují úspěchy v oblasti recyklace pneumatik a výzkumu uhlíkového materiálu. Lze tedy konstatovat, že recyklace a ekologická likvidace pneumatik má smysl. Pneumatika se dá rozložit na hořlavé plyny i dále zpracovatelné oleje a získané uhlíkové saze po aktivaci mají perspektivu dále sloužit společnosti. Je možné je využít např. jako filtrační materiál při čištění odpadních a průmyslových vod, sorbent pro odstraňování nebezpečných látek z procesních kapalin (barviva, organická rozpouštědla), vodivé plnivo pro polymerní materiály a plastikářský průmysl atd. Problematikou recyklace se v současnosti zabývá řada univerzit a výzkumných ústavů.



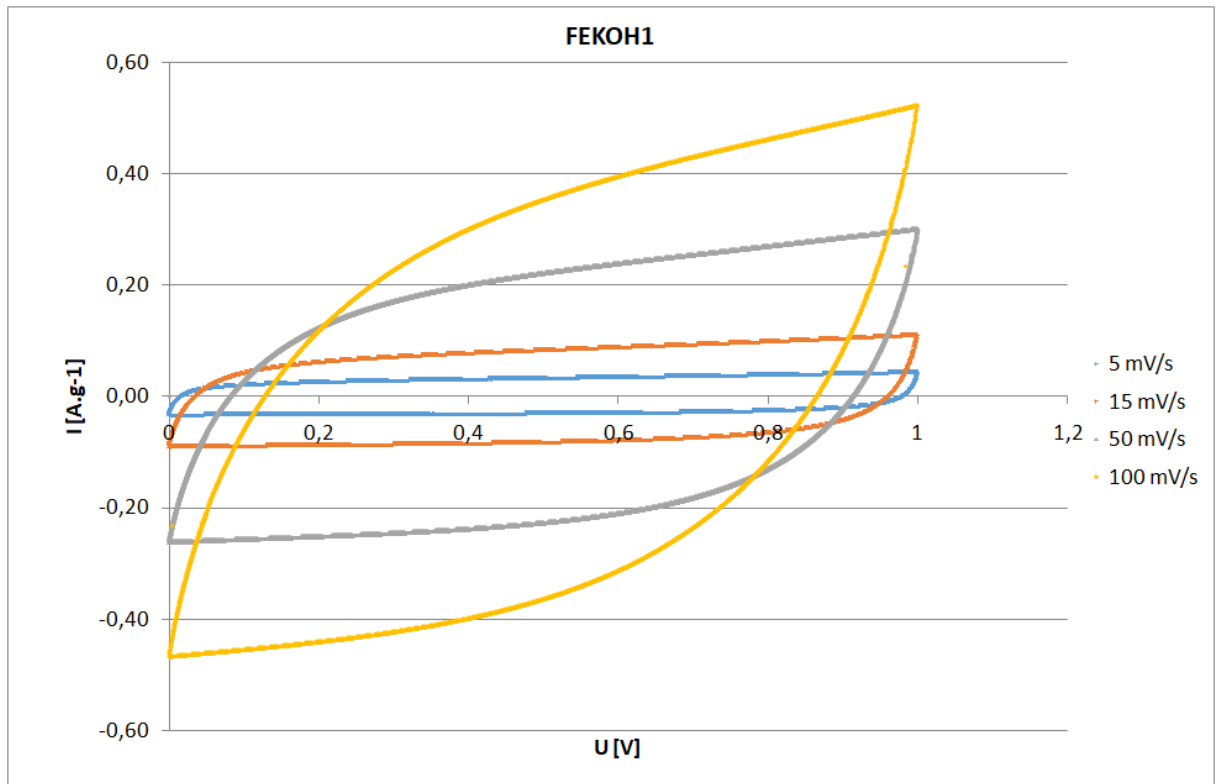
## Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] MAROUFI, Samane, Mohannad MAYYAS a Veena SAHAJWALLA. Nano-carbons from waste tyre rubber: An insight into structure and morphology [online]. [cit. 2018-05-22]. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.08.020. ISBN 10.1016/j.wasman.2017.08.020. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X17305925>
- [2] J. R. MILLER, S.M. BUTLER. Capacitor energy storage for stationary-power application. *Battcon International Stationary Battery conference*, 2010. Dostupné z <http://www.battcon.com/PapersFinal2004/MillerPaper2004.pdf>
- [3] SHUKLA, A.K., A. BANERJEE a M.K RAVIKUMAR. Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets [online]. 1 December 2012, (Volume 84), Pages 165-173 [cit. 2018-05-22]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612003982>
- [4] PANDOLFO, A.G. a A.F. HOLLENKAMP. 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources* [online]. 157(1): 11-27 [cit. 2015-05-09]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775306003442>
- [5] KIM, Brian Kihun, Serubbable SY, Aiping YU a Jinjun ZHANG. Electrochemical supercapacitors for Energy Storage and Conversion [online]. 2015-07-16 [cit. 2018-04-28]. DOI: 10.1002/9781118991978.hces112. ISBN 10.1002/9781118991978.hces112. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781118991978.hces112>
- [6] CHEN, George Z. Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation [online]. June 2013, (Volume 23), Pages 245-255 [cit. 2018-05-22]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007113000610>
- [7] BECK, F., M. DOLATA, E. GRIVEI a N. PROBST. 2001. Electrochemical supercapacitors based on industrial carbon blacks in aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 31(8): 845-853 [cit. 2015-05-09]. DOI: 10.1023/A:1017529920916. ISSN 0021891x. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1017529920916>
- [8] LI, Xin a Bingqing WEI. 2013. Supercapacitors based on nanostructured carbon. *Nano Energy* [online]. 2(2): 159-173 [cit. 2015-05-11]. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.09.008. ISSN

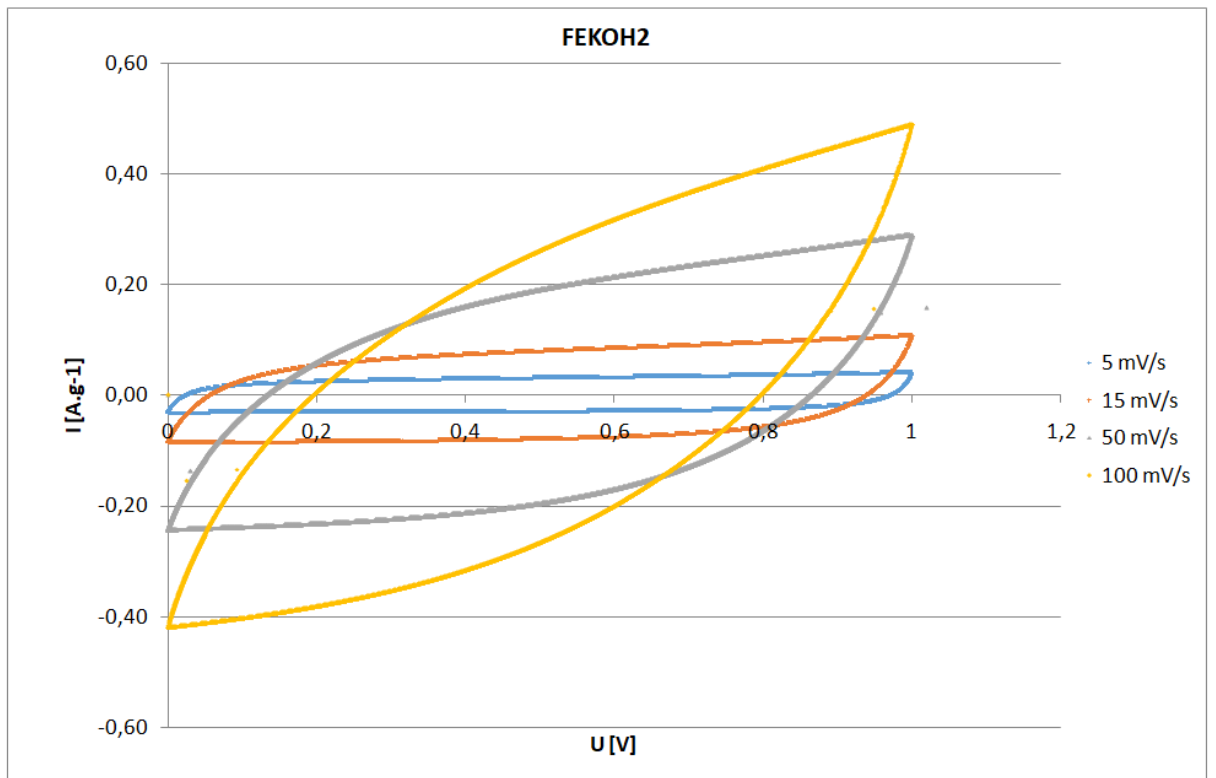
22112855. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285512001826>
- [9] KIERZEK, K. a E. FRACKOWIAK. Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH activation [online]. 15 February 2004, (Volume 49), Pages 515-523 [cit. 2018-05-22]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468603006935>
- [10] SIMON, Patrice a Andrew BURKE. 2008. Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More. *The Electrochemical Society Interface* [online]. : 38-43 [cit. 2015-05-09].
- [11] INAGAKI, Michio, Hidetaka KONNO a Osamu TANAIKE. 2010. Carbon materials for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* [online]. 195(24): 7880-7903 [cit. 2015-05-09]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.036. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775310010219>
- [12] HANUSEK, Jiří. Iontové kapaliny - nový směr v zelené chemii. *Chem. listy* 99 [online]. , 263-294 [cit. 2018-05-08].
- [13] Ionic Liquids for Electrochemical Applications: *Aldrich ChemFiles* [online]. (Vol.5 No6), 10-11 [cit. 2017-12-12]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/ionic-liquids-electrochemical.htm>
- [14] HUI, Tang Shu a Muhammad Abbas Ahmad ZAINI. Potassium hydroxide activation of activated carbon: A commentary. *Carbon letters* 16(4):275-280 · [online]. October 2015, , 275-280 [cit. 2018-05-22]. DOI: 10.5714/CL.2015.16.4.275. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/283344384\\_Potassium\\_hydroxide\\_activation\\_of\\_activated\\_carbon\\_A\\_commentary](https://www.researchgate.net/publication/283344384_Potassium_hydroxide_activation_of_activated_carbon_A_commentary)
- [15] MAROUFI, Samane a Mohannad MAYYAS. Nano-carbons from waste tyre rubber: An insight into structure and morphology. *Waste Management* [online]. November 2017, (Volume 69), Pages 110-116 [cit. 2018-05-22]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17305925>

## Přílohy

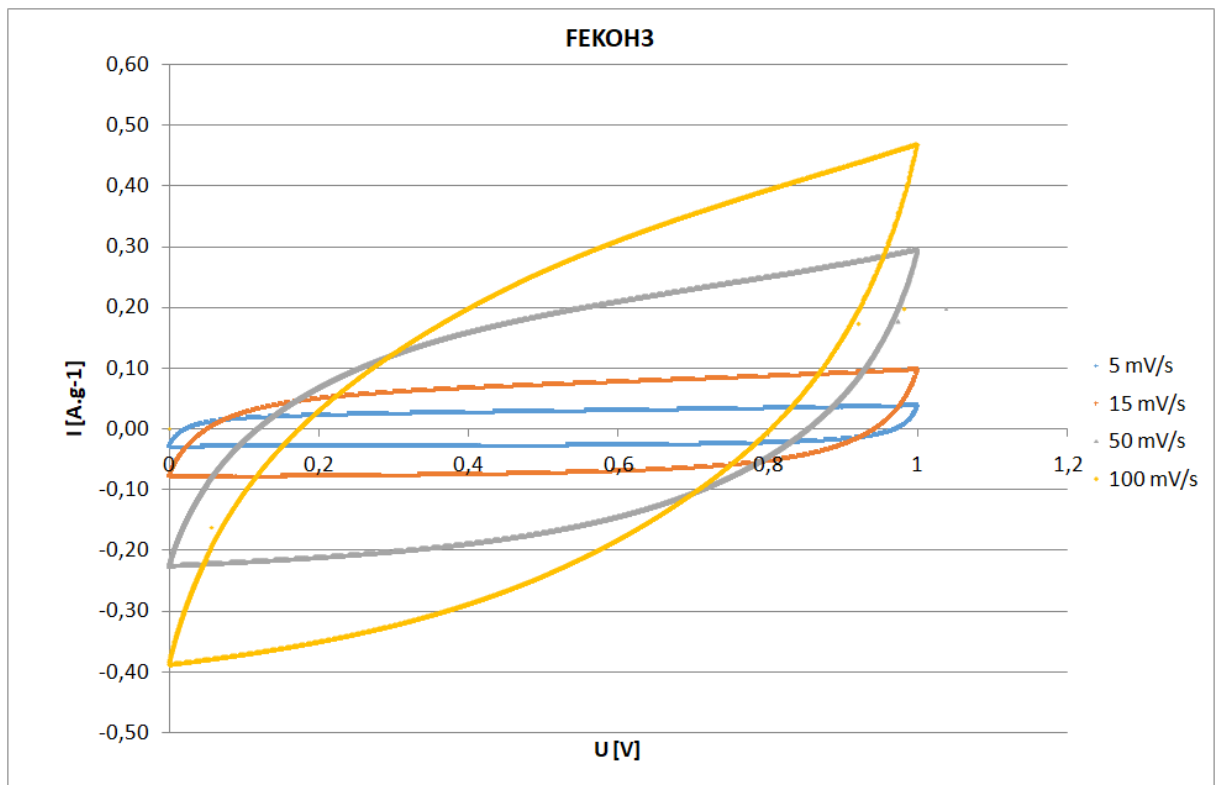
### Cyklická voltametrie



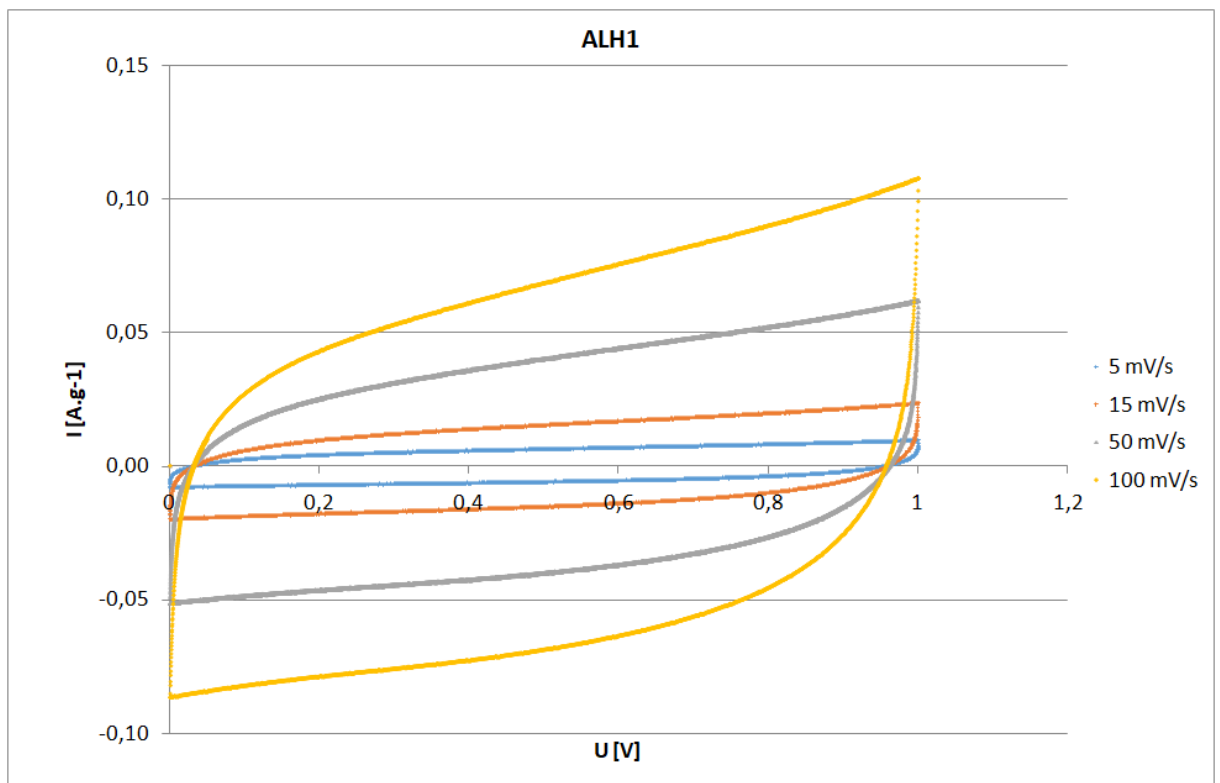
Obr.1 Voltamogram FEKOH1



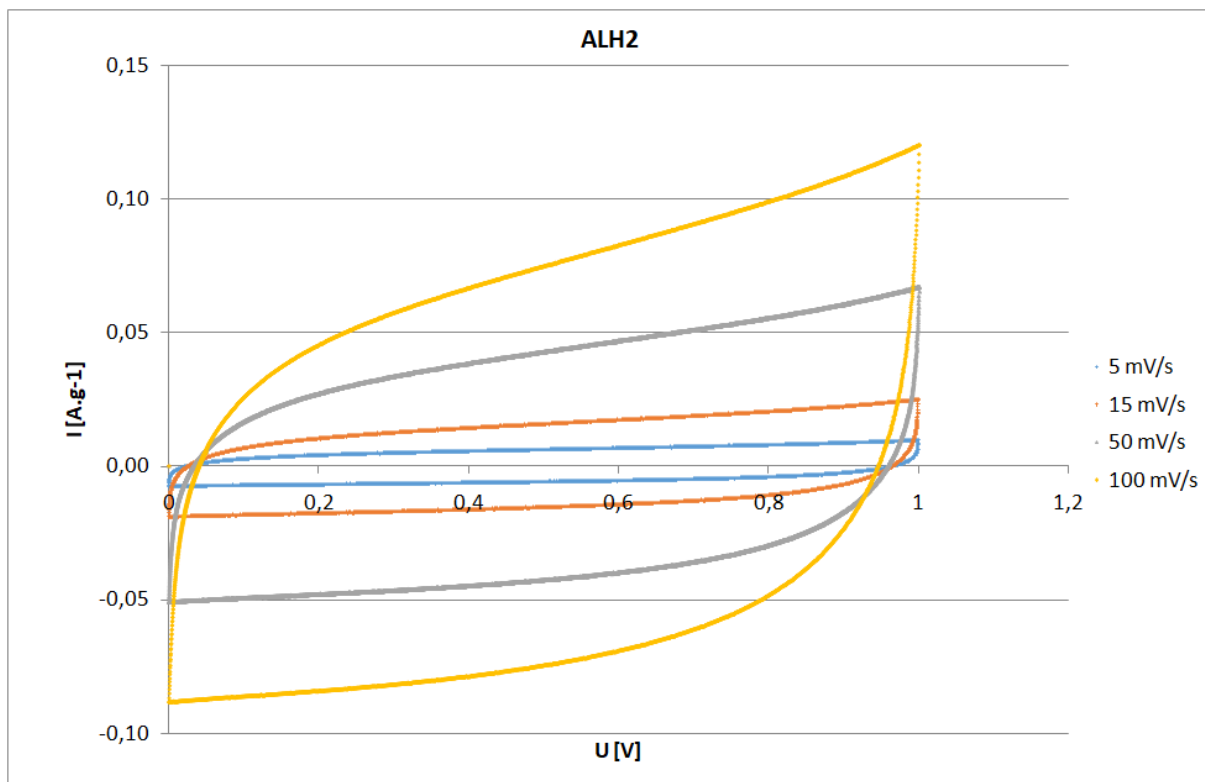
Obr.2 Voltamogram FEKOH2



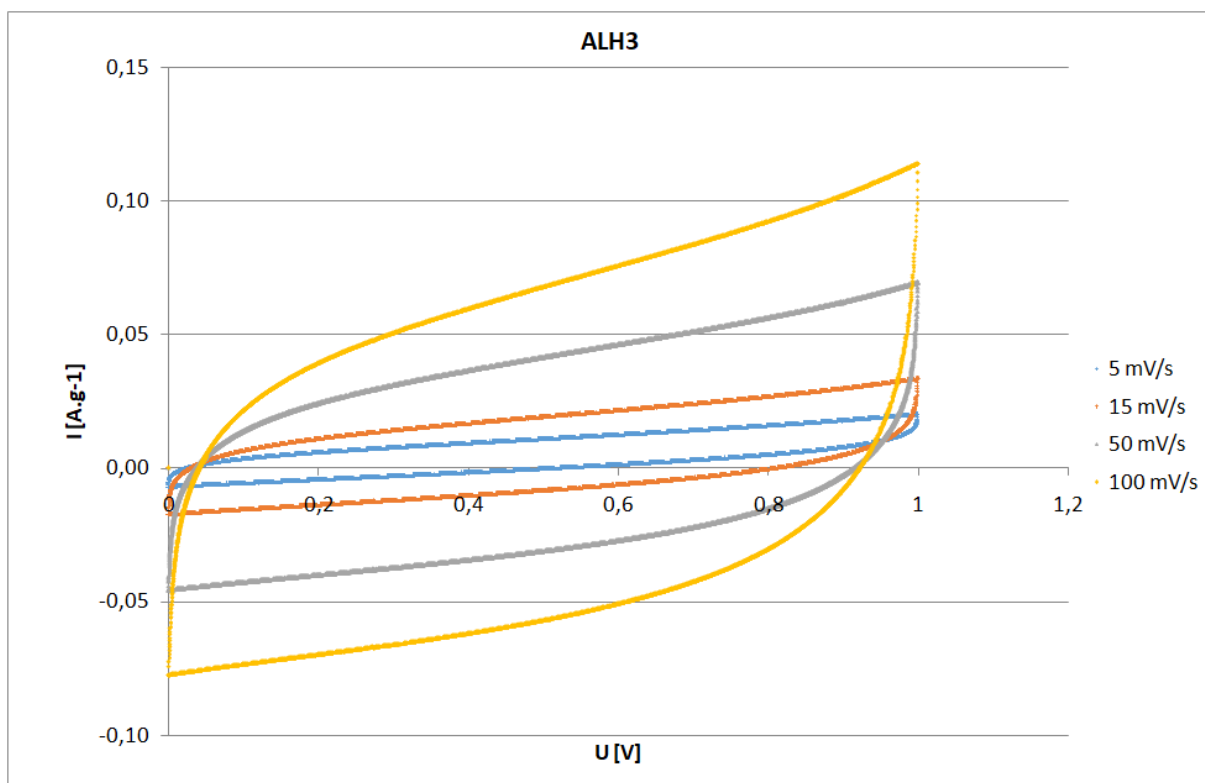
Obr.3 Voltamogram FEKOH3



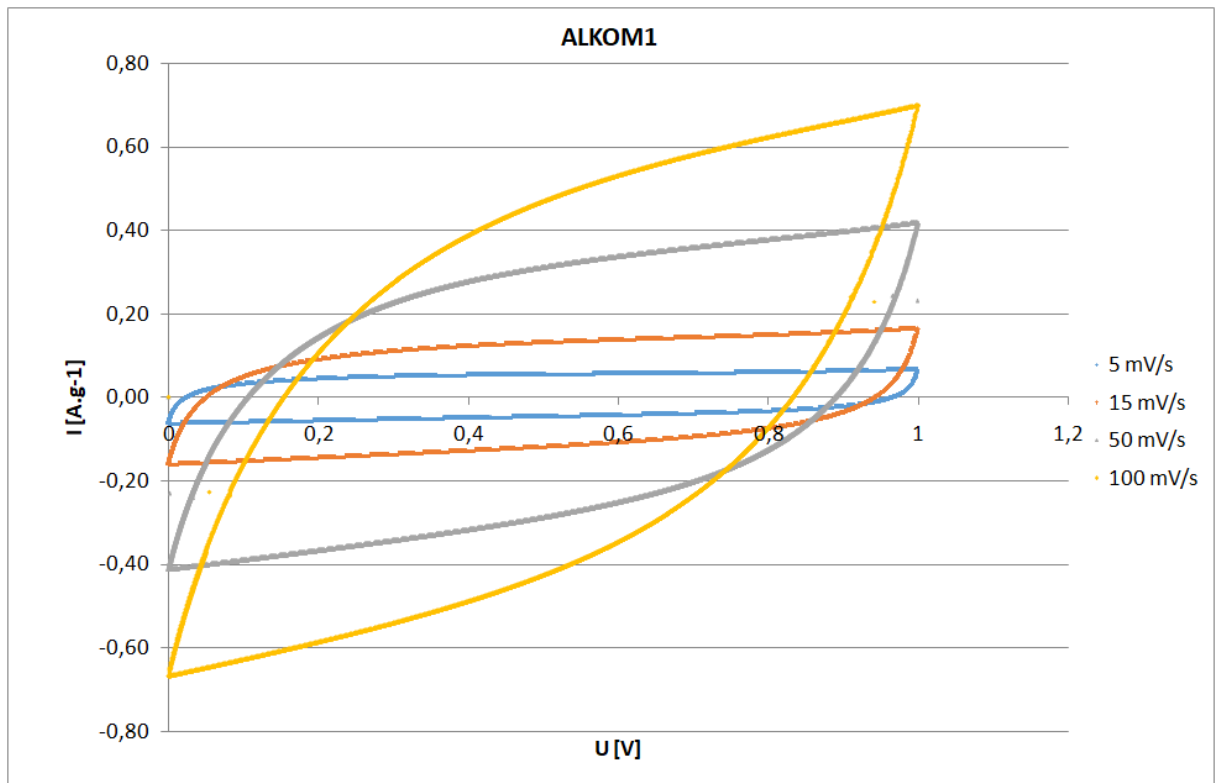
Obr.4 Voltamogram ALH1



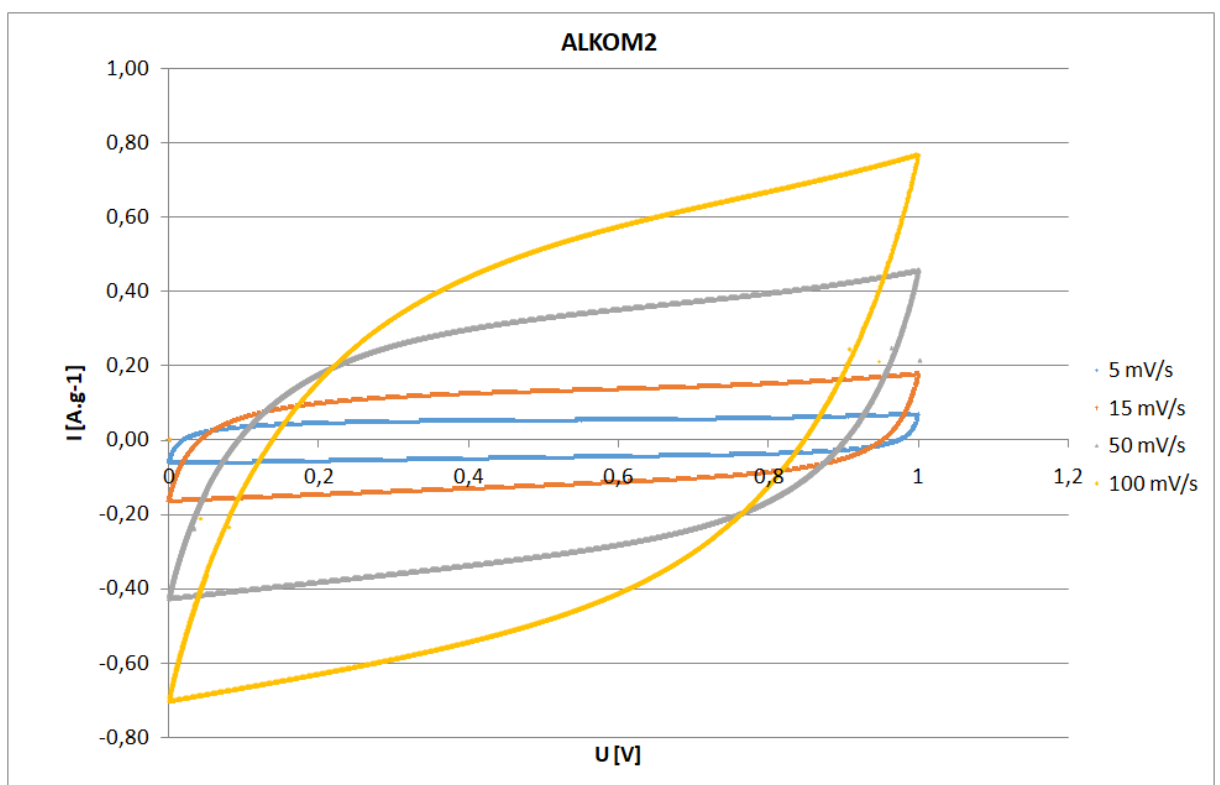
Obr.5 Voltamogram ALH2



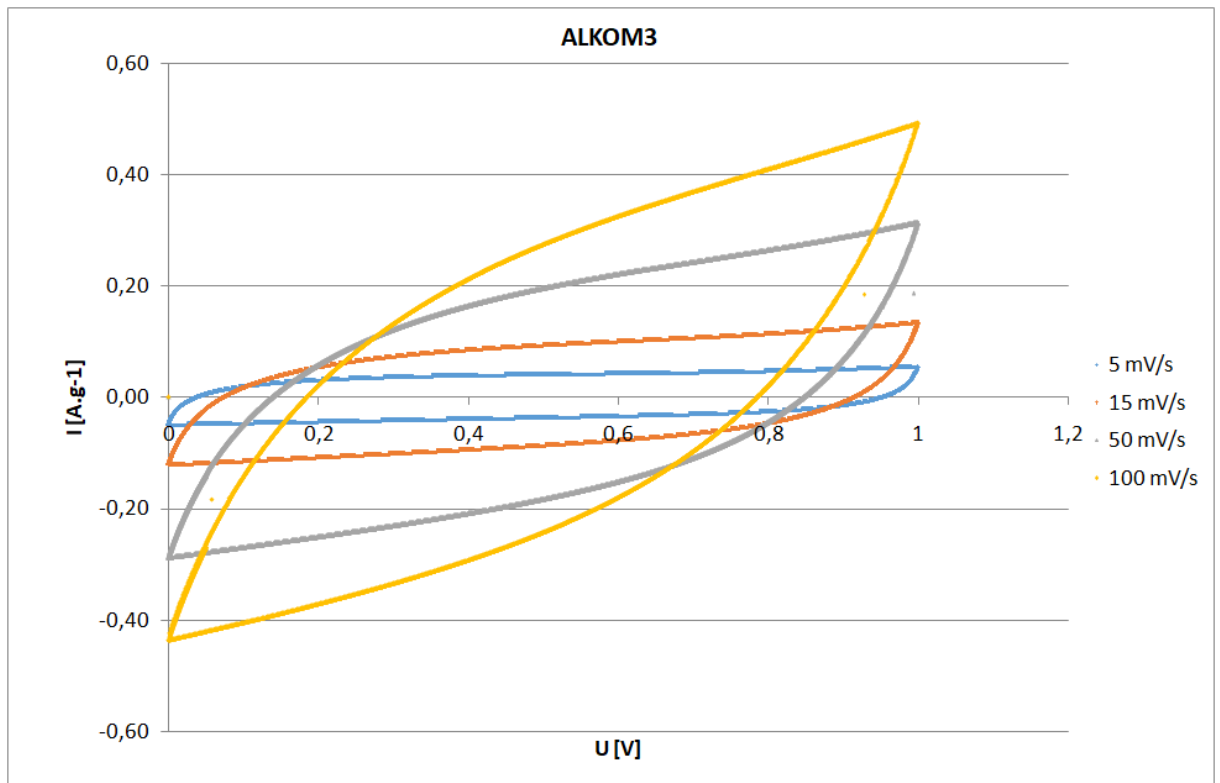
Obr.6 Voltamogram ALH3



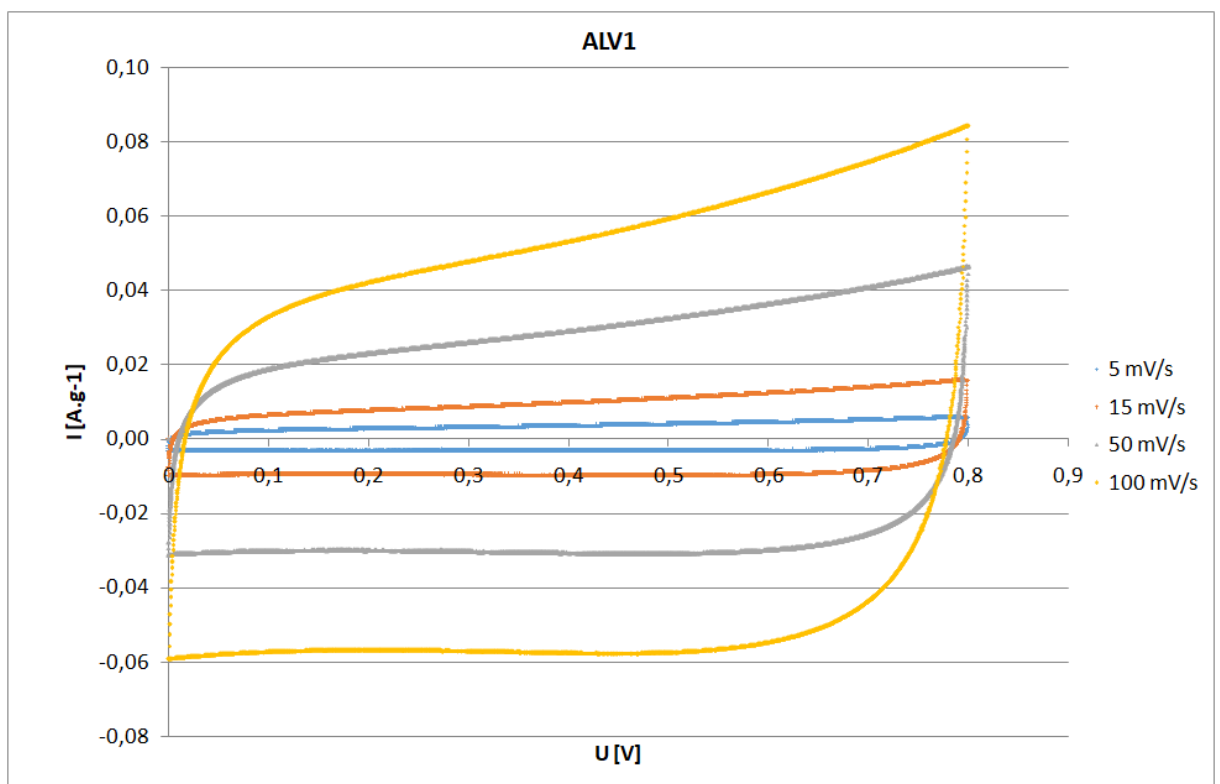
Obr.7 Voltamogram ALKOM1



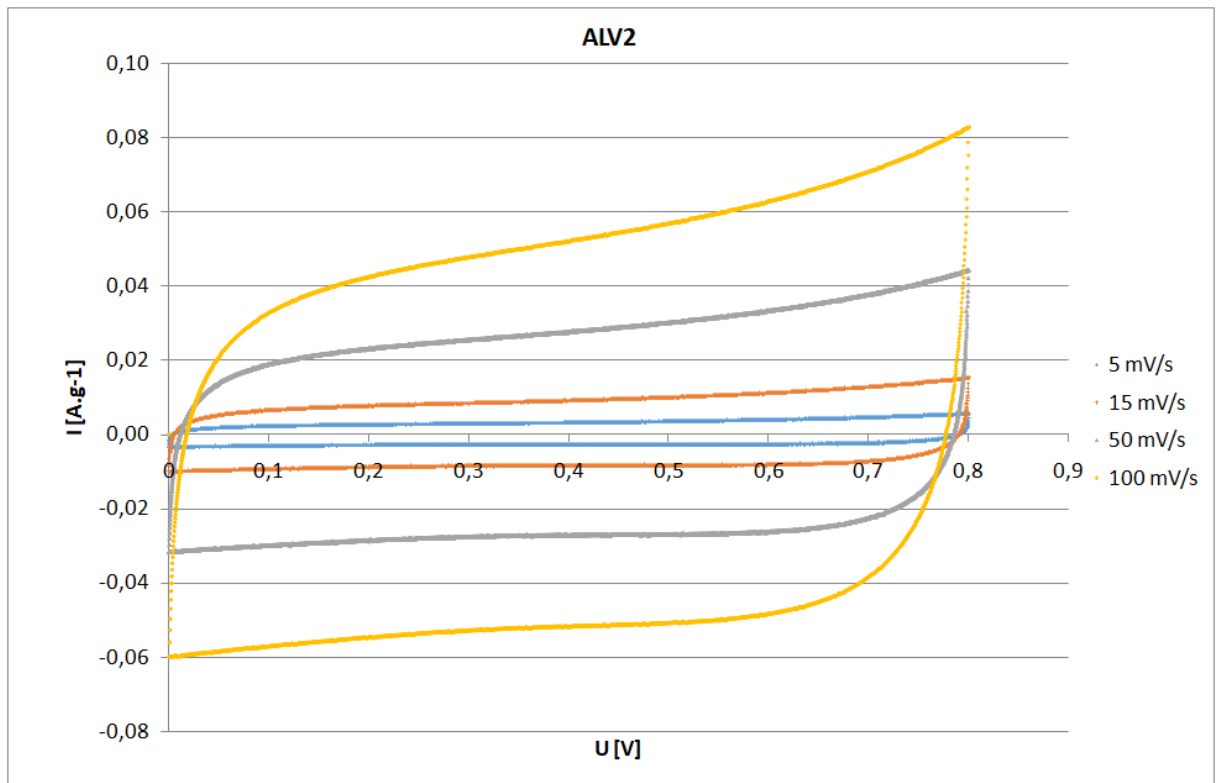
Obr.8 Voltamogram ALKOM2



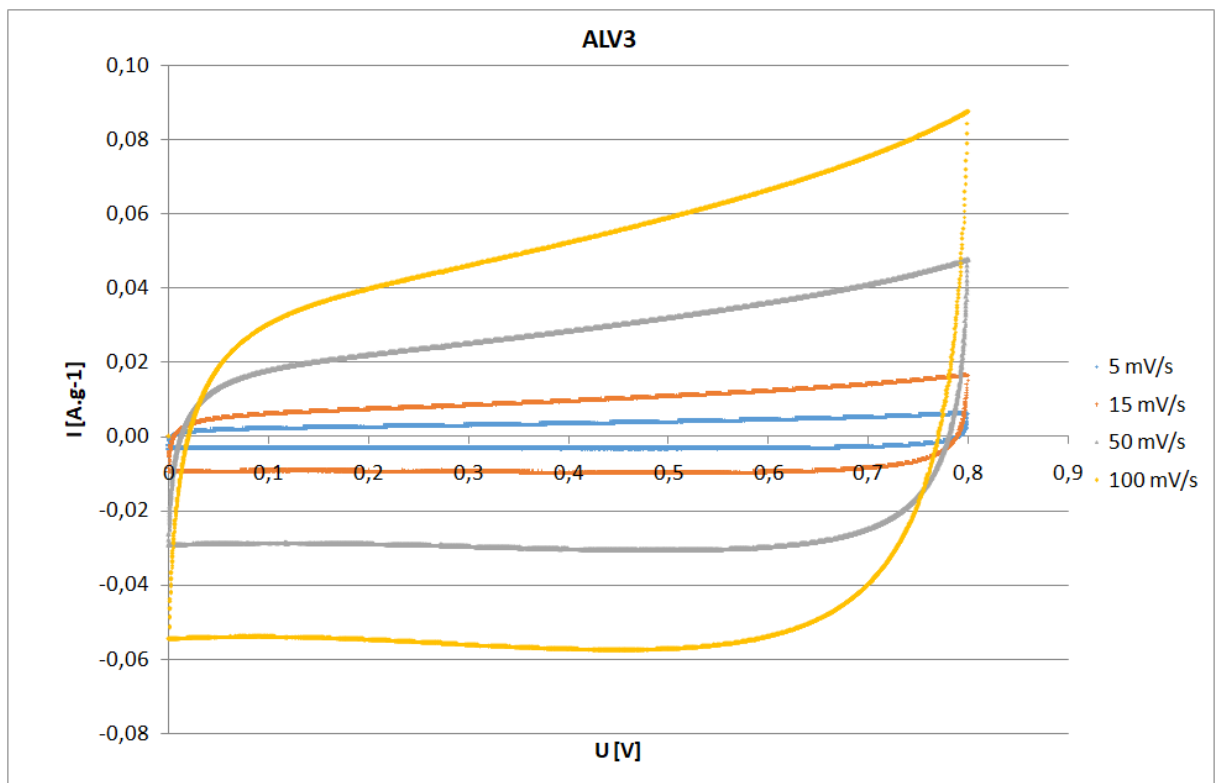
Obr.9 Voltamogram ALKOM3



Obr.10 Voltamogram ALV1



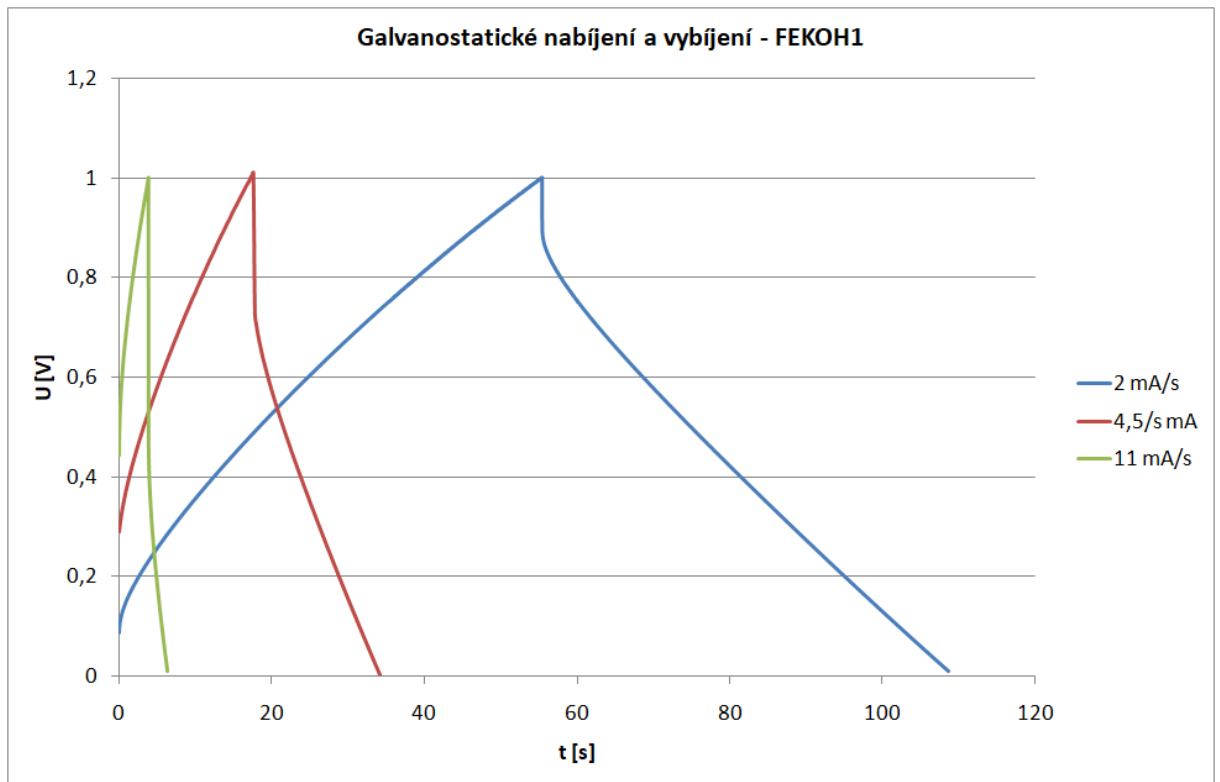
Obr.11 Voltamogram ALV2



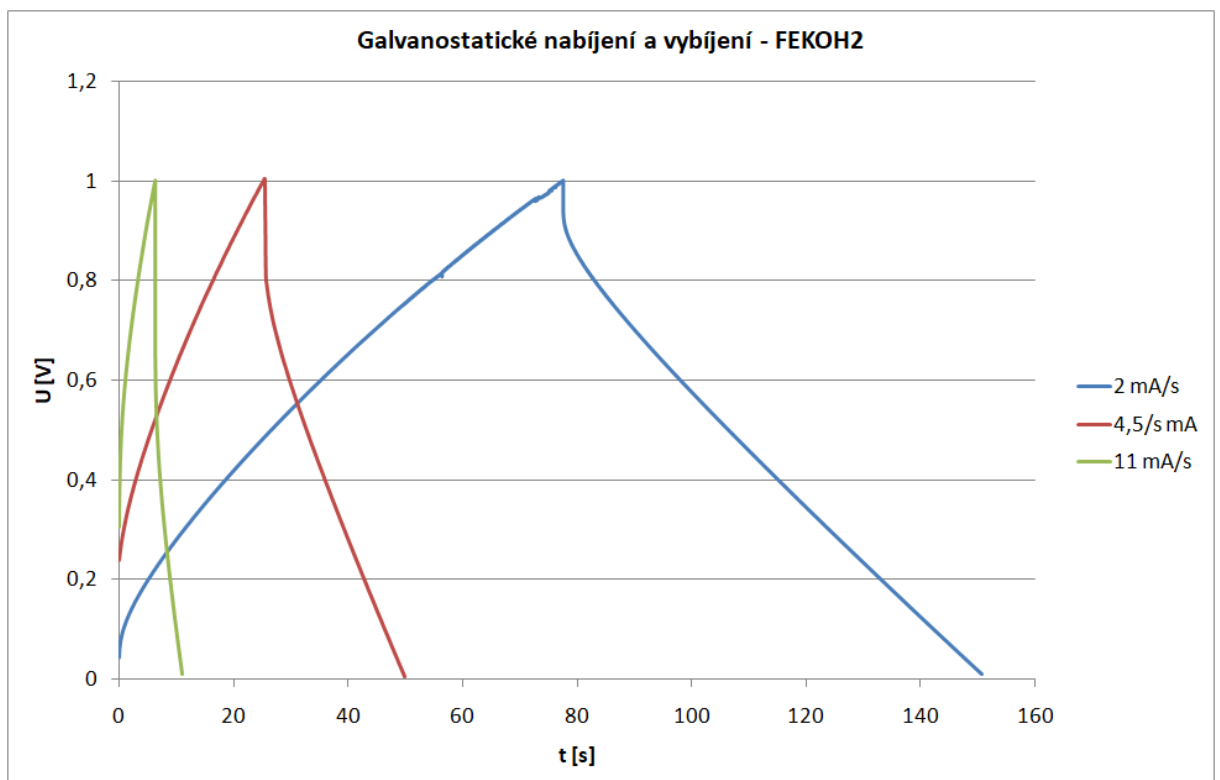
Obr.12 Voltamogram ALV3



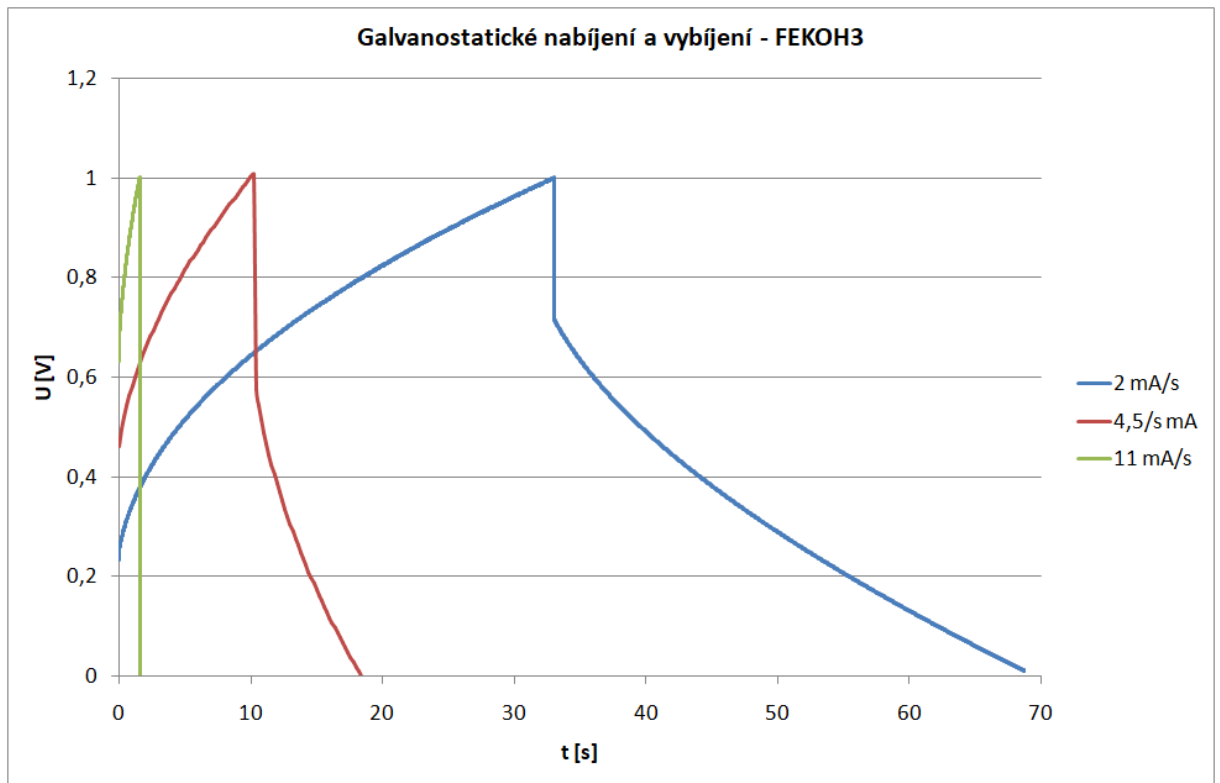
### Galvanostatické cyklování



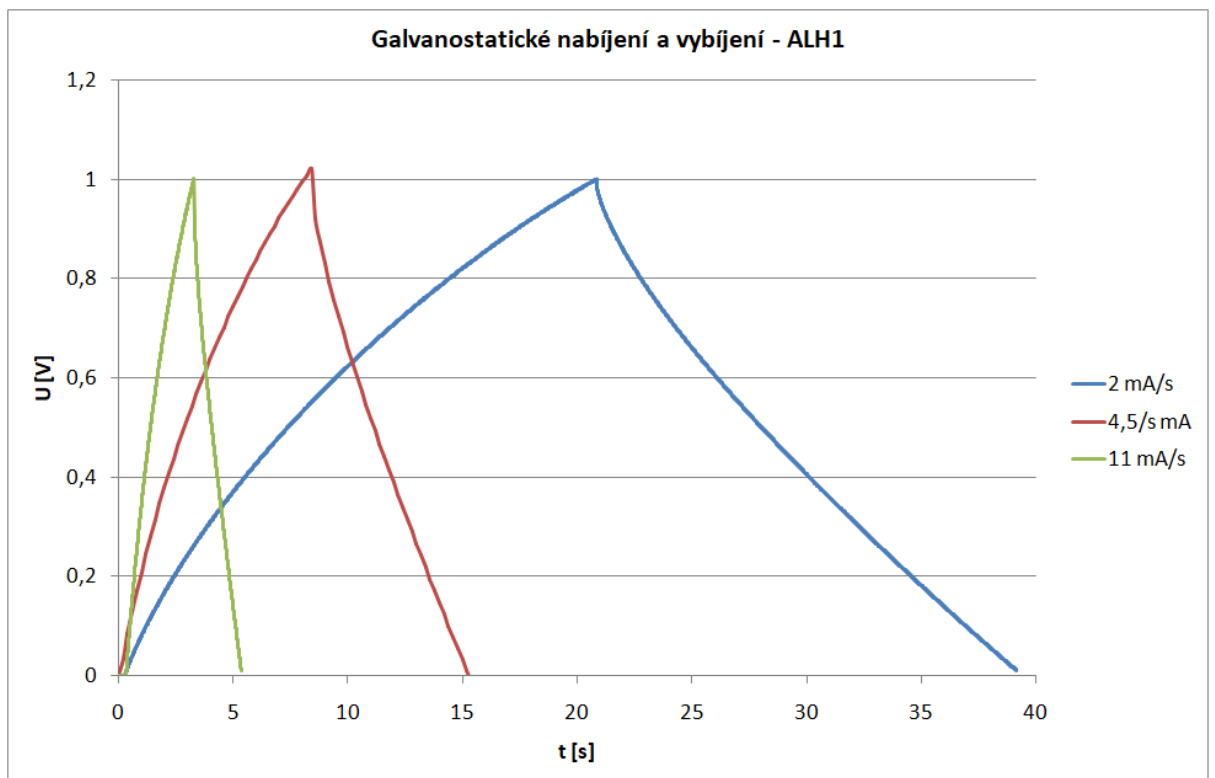
Obr. 13 průběh GCD vzorek FEKOH1 pro určení  $ESR_A$



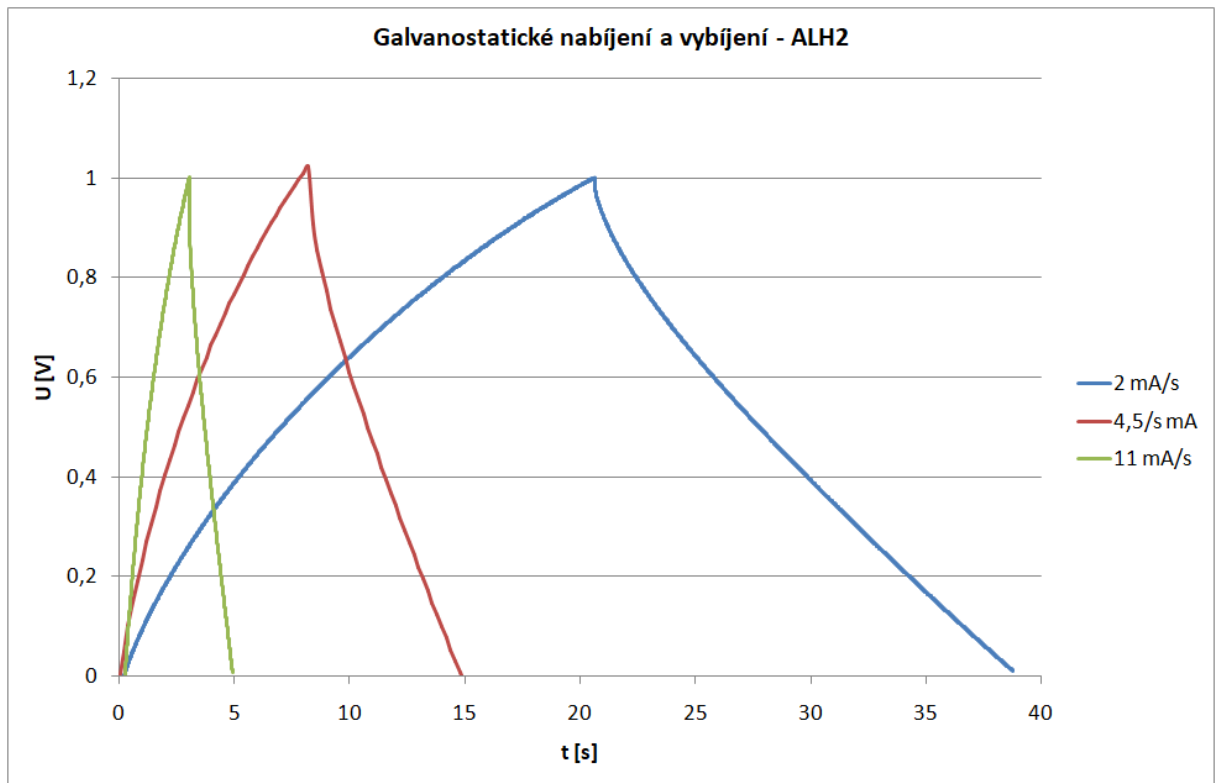
Obr. 14 průběh GCD vzorek FEKOH2 pro určení  $ESR_A$



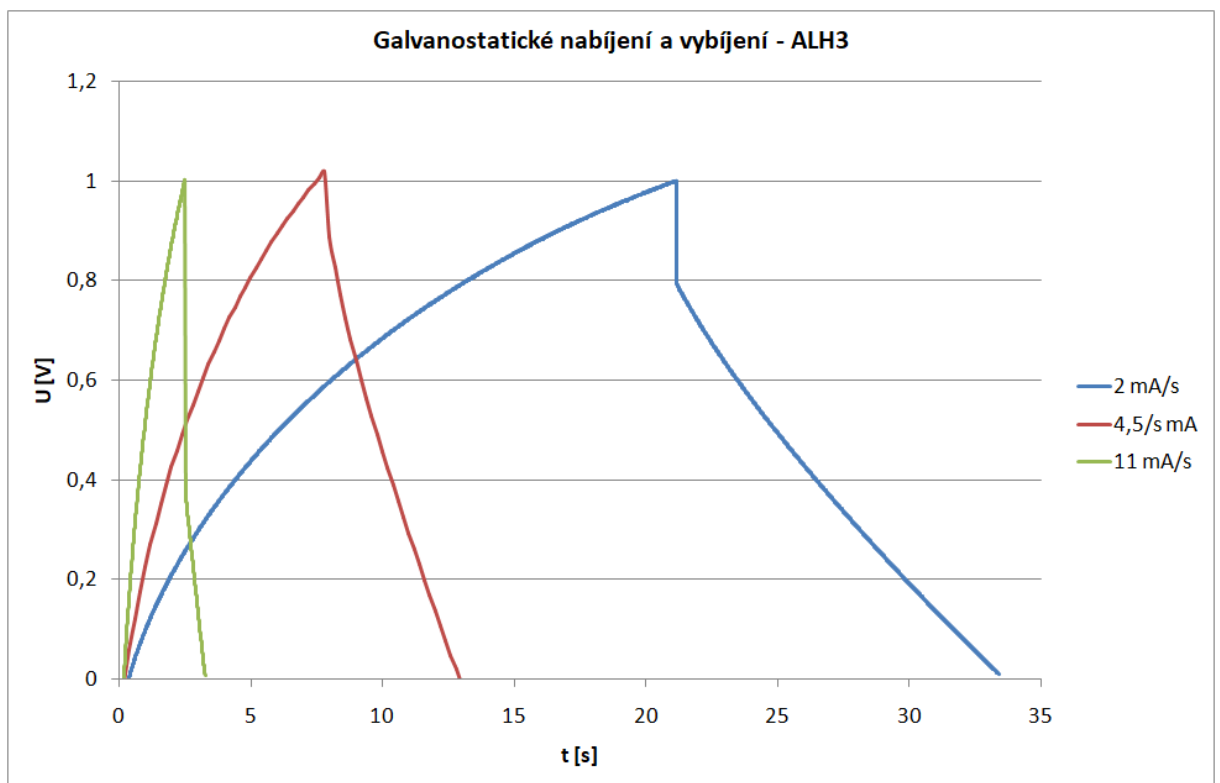
Obr. 15 průběh GCD vzorek FEKOH3 pro určení  $ESR_A$



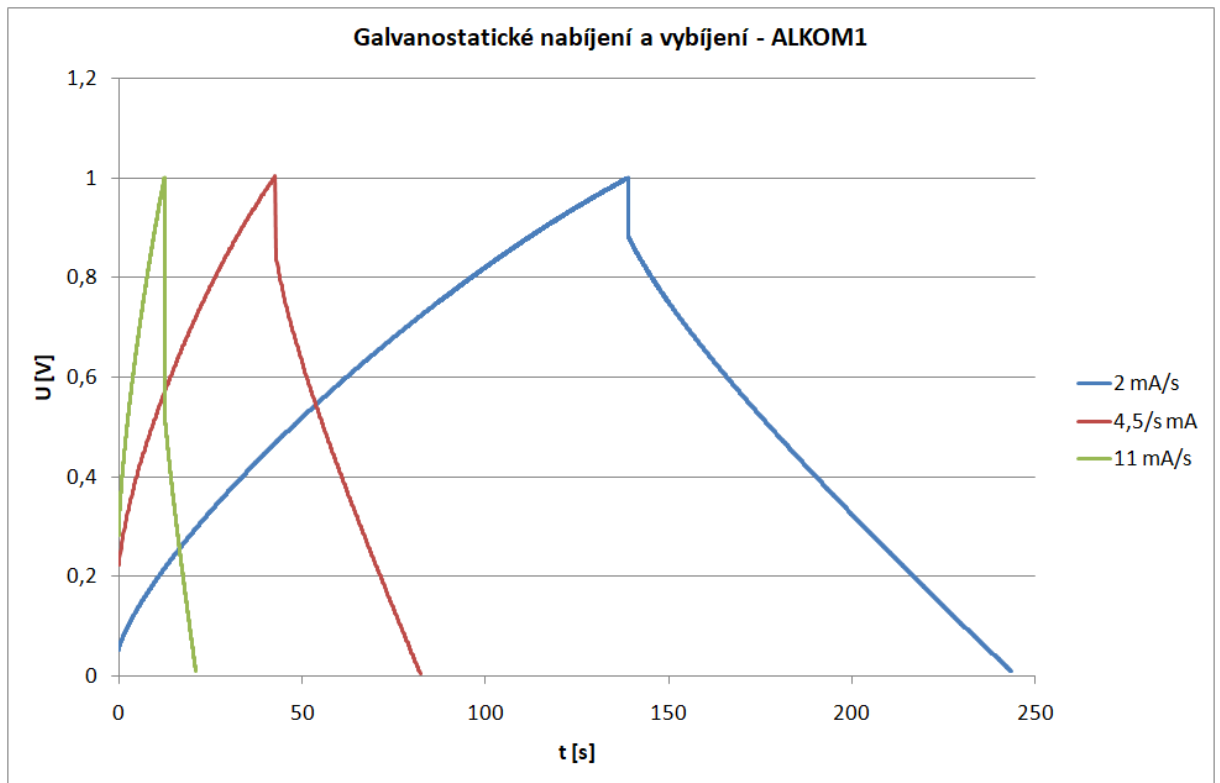
Obr. 16 průběh GCD vzorek ALH1 pro určení  $ESR_A$



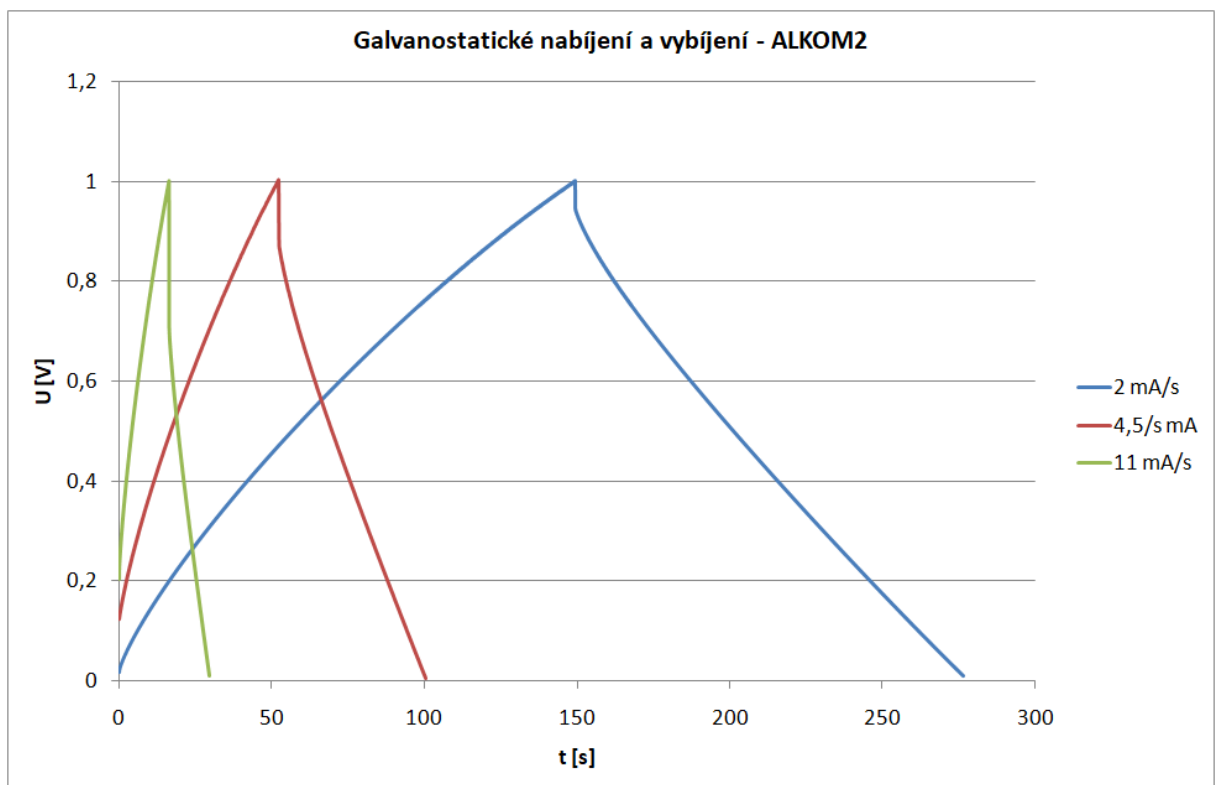
Obr.17 průběh GCD vzorek ALH2 pro určení  $ESR_A$



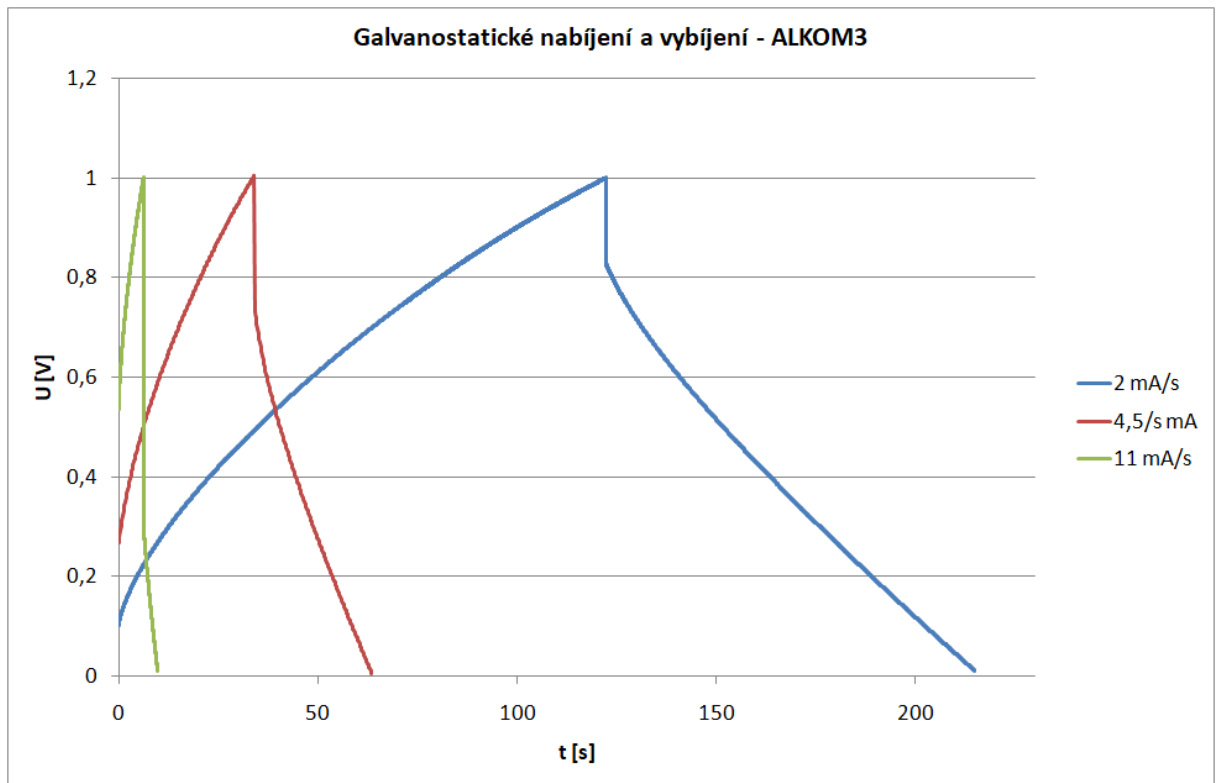
Obr.18 průběh GCD vzorek ALH3 pro určení  $ESR_A$



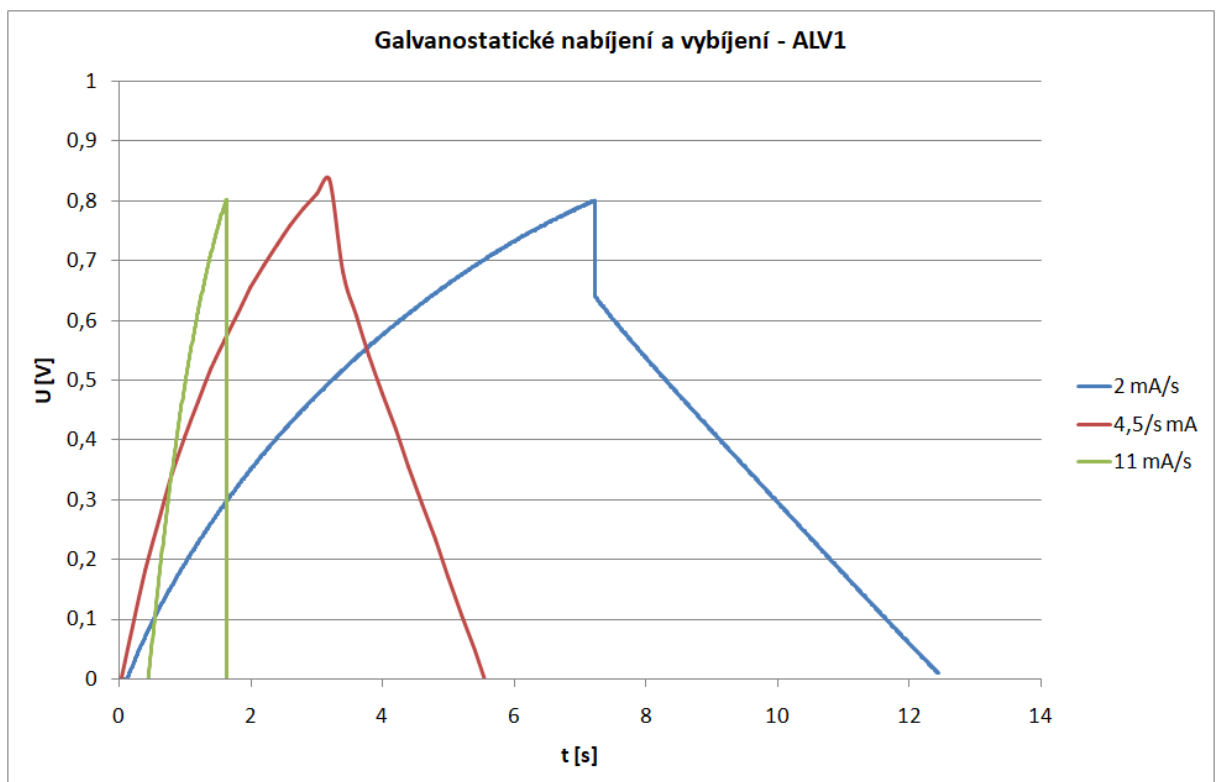
Obr.19 průběh GCD vzorek ALKOM1 pro určení  $ESR_A$



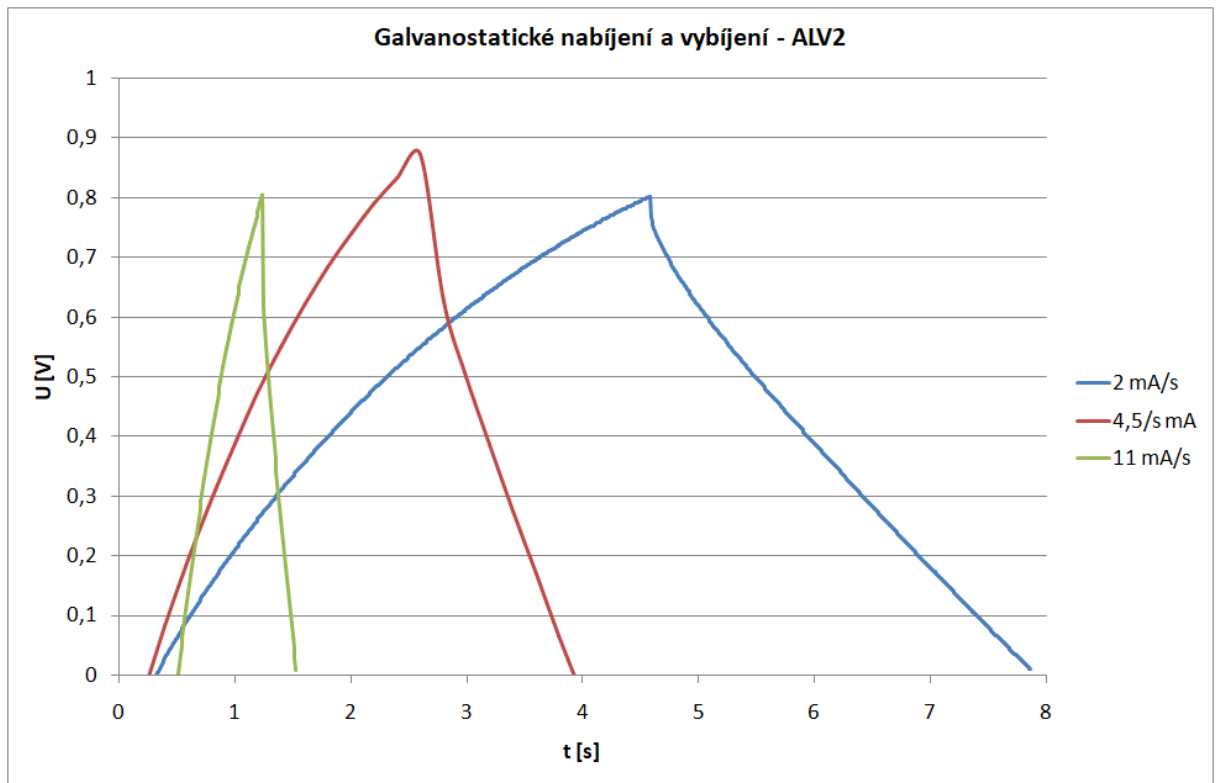
Obr.20 průběh GCD vzorek ALKOM2 pro určení  $ESR_A$



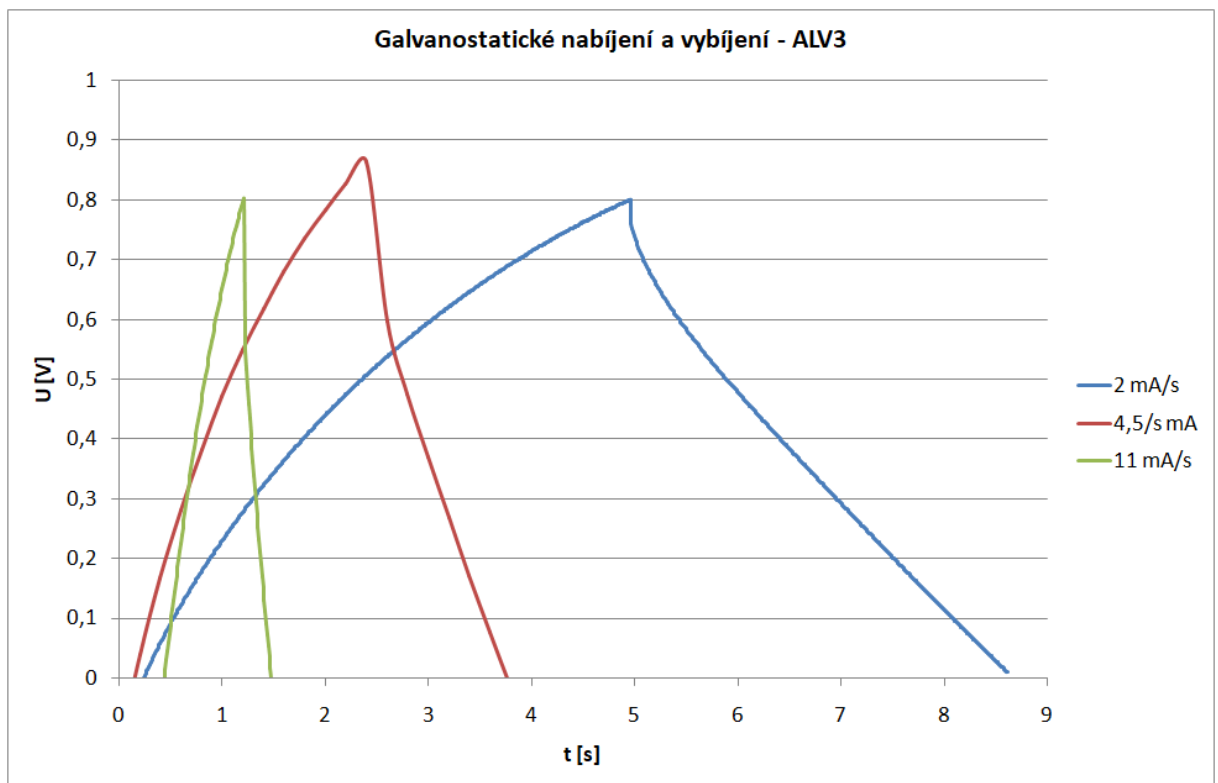
Obr.21 průběh GCD vzorek ALKOM3 pro určení  $ESR_A$



Obr.22 průběh GCD vzorek ALV1 pro určení  $ESR_A$



Obr.23 průběh GCD vzorek ALV2 pro určení  $ESR_A$



Obr.24 průběh GCD vzorek ALV3 pro určení  $ESR_A$