

Obsah

OBSAH	8
1. ÚVOD	9
2. SLOŽENÍ SUPERKONDENZÁTORU	11
2.1 PRINCIP FUNKCE	12
2.2 SROVNÁNÍ SUPERKAPACITORŮ S BATERIEMI A AKUMULÁTORY	14
2.3 POUŽITÉ MATERIÁLY – UHLÍK.....	14
2.3.1 <i>Expandovaný grafit</i>	14
2.3.2 <i>VULCAN GP-3893</i> CAS: 1333-86-4.....	16
2.4 POUŽITÉ MATERIÁLY – POJIDLA, KYPŘIDLA.....	17
2.4.1 <i>60% teflonová emulze</i>	17
2.4.2 <i>Hydrogenuhlíčitan amonný NH_4HCO_3</i> CAS: 1066-33-7.....	19
2.4.3 <i>Hydrogenuhlíčitan sodný NaHCO_3</i> CAS: 144-55-8.....	21
2.4.4 <i>Mravenčan amonný HCOONH_4</i> CAS: 540-69-2.....	22
2.4.5 <i>Polyanilin PANI</i>	23
3. PŘÍPRAVA ELEKTROD	24
3.1 S POUŽITÍM POLYANILINU	24
3.2 S POUŽITÍM HYDROGENUHLÍČITANU AMONNÉHO	24
3.3 S POUŽITÍM HYDROGENUHLÍČITANU SODNÉHO.....	27
3.4 S POUŽITÍM MRAVENČANU AMONNÉHO	31
4. ZÁVĚREČNÉ ZHODNOCENÍ	35
5. SEZNAM OBRÁZKŮ	36
6. SEZNAM TABULEK	- 37 -
7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	- 38 -

1. Úvod

V dnešní době, kdy nás elektronika budí, snídá s námi, pomáhá a usnadňuje nám práci a večer s námi uléhá, nám vyvstává otázka, jakým způsobem můžeme ukládat energii pro potřeby jejího přenosu nebo zálohování. V současné době existují dvě možnosti ukládání energie:

- Akumulátory (sekundární články) - pracují na chemickém principu a jsou vhodné pro "dlouhodobé" uložení el. energie a její pomalé čerpání. Vyžadují pomalé nabíjení.
- Kondenzátory - pracují na elektrostatickém principu uložení náboje a jsou vhodné pro krátkodobé uložení energie a její rychlé čerpání. Vyznačují se rychlým nabíjením.

Aby bylo možno uložit značné množství elektrické energie, je zapotřebí, aby kondenzátor měl poměrně velkou kapacitu a umožnil trvalé zatížení značně vysokým napětím.

Ze známých vztahů pro elektrický náboj

$$Q = C \cdot U[J; F, V] \quad (1)$$

$$Q = I \cdot t[J; A, s] \quad (2)$$

můžeme vypočítat možnosti náhrady elektrochemického akumulátoru kondenzátorem. Uvažujme olovený akumulátor 12 V, 10 Ah s počátečním napětím 13 V a konečným 10,5 V, tedy s poklesem napětí během vybití o 2,5 V. Akumulátor budeme vybit proudem 5 A, jeho napětí tedy klesne na hodnotu konečného vybitího napětí přibližně za 2 hodiny (neuvažujeme redukci vybití doby na velikost proudu). Odebrané množství proudu je tedy 10 Ah = 36000 As. Pokud bychom ve funkci zásobníku elektrické energie použili kondenzátor, potom by při stejném poklesu napětí na kondenzátoru bylo potřeba, aby měl kapacitu $C = Q / \Delta U = 36000 / 2,5 = 14400 \text{ F}$.

Běžný elektrolytický kondenzátor této kapacity na napětí 13 V by byl nerealizovatelný pro své rozměry [3].

Jako alternativa k oboum typům se ukazuje využití tzv. superkondenzátorů (supercapacitors), někdy označovány i jako ultrakondenzátory (ultracapacitors) nebo EDLC

(electric Double Layer Capacitor). U nich se energie uchovává ve formě elektrické dvojvrstvy (fyzikální vázání) nebo absorpce (chemicky).

Kondenzátor jako elektronickou součástku lze vyrobit mnoha různými technologiemi. Kondenzátory lze dělit podle tvaru na deskové, válcové, kulové nebo svitkové, stejně tak jako podle použitého dielektrika na kondenzátory vzduchové, papírové, elektrolytické, keramické, fóliové, tantalové atd. Existují kondenzátory pro vysokofrekvenční aplikace na bázi keramiky, klasické svitkové nebo metalické kondenzátory s různým dielektrikem pro střední frekvence do řádu stovek kHz. Pro nízkofrekvenční a stejnosměrné aplikace je důležitý elektrolytický nebo tantalový kondenzátor. Uvedené typy kondenzátorů se běžně vyrábějí v rozsahu jednotek pF až mikroF. Náboj, který mohou zachytit tyto kondenzátory je proto relativně malý a pro dlouhodobější skladování energie je vesměs bezvýznamný. Oproti tomu superkondenzátor dosahuje běžně kapacit v pásmu jednotek až tisíců Faradů ($5 \text{ až } 10 \text{ F/cm}^3$). Zvýšení měrné kapacity o mnoho řádů je dáno jejich principem, který je založen na využití vlastností elektrické dvouvrstvy o níž se zmíním v další části.

Předchozí poznatky lze shrnout do jednoduchého závěru: způsobem výroby a „uskladněním“ energie se superkondenzátory spíše přibližují klasickým kondenzátorům a množství nahromaděné energie, kterou jsou schopni pojmout mají blíže ke klasickým akumulátorům.

2. Složení superkondenzátoru

Jak už jsem v předešlém odstavci nastínil, hlavním rozdílem kondenzátoru a superkondenzátoru je využití vlastností elektrické dvouvrstvy popřípadě na principy tvorby a změny složení povrchové vrstvy na elektrodě. Já bych se rád v této práci zaměřil především na superkondenzátory tvořící elektrickou dvouvrstvu. Elektrická dvojvrstva vzniká po přiložení napětí na elektrody ponořené ve vodivé tekutině (elektrolytu). Typická struktura superkondenzátoru je složena z následujících částí [5]:

- kladná elektroda tvořená hliníkovou fólií
- aktivní uhlík
- separátor
- aktivní uhlík
- záporná elektroda tvořená hliníkovou fólií

Příklad takového uspořádání vrstev svitku ultrakondenzátoru vidíme na obrázku 1



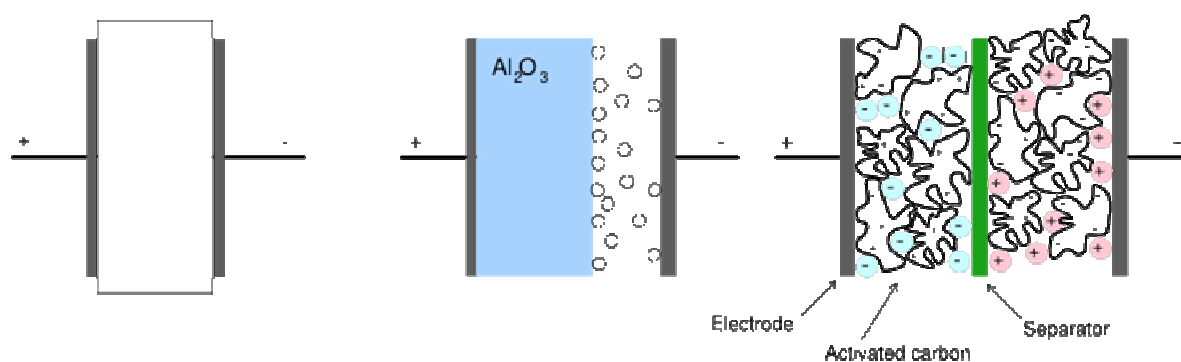
Obrázek 1 – struktura superkondenzátoru

2.1 Princip funkce

V nenabitém stavu jsou částice s nenulovým nábojem (ionty) rovnoměrně rozloženy ve vodivé tekutině různé viskozity a přilnavosti, takzvaném elektrolytu, který se nachází mezi elektrodami. Tento elektrolyt může být i v pevném stavu, pokud docílíme pružnosti a zachováme přilnavost k elektrodám, které mohou být vyrobeny z netkaného papíru tvořeného z uhlíkových vláken.

Po přiložení napětí na elektrody se začnou záporné ionty pohybovat ke kladné elektrodě a naopak kladné ionty k záporné elektrodě – využití principu obyčejného dielektrika. Na obou elektrodách se tak vytvoří dvouvrstva se zrcadlovým rozložením elektrického náboje. Použitelné napětí je omezeno hodnotou disociačního napětí. Průrazné napětí elektrické dvouvrstvy je velmi nízké a tak typické provozní napětí superkondenzátorové buňky obvykle nepřesahuje 2.3 V. Může dosahovat i napětí 4 V jedná se ale o špičkovou hodnotu.

Pro snazší pochopení tohoto principu přikládám obrázek 2, na kterém jsou srovnány tři základní typy kondenzátorů.



Obrázek 2 – porovnání struktury tří typů kondenzátorů (vlevo standardní kondenzátor, uprostřed elektrolytický a vpravo superkondenzátor)

Pro základní pochopení nám stačí konstatovat, že vhodným materiálem pro aktivní elektrody superkondenzátoru pracující na principu dvojvrstvy je aktivní uhlík (jedná se o uhlíkový prach nebo saze, aktivovaný vhodným aktivátorem, například hydroxidem draselným). Důvodem je velká dosažitelná plocha skutečného povrchu (vysoká poréznost), chemická netečnost (nereaguje nebo jen velice špatně s ostatními látkami), elektrická vodivost a relativně nízká cena. Lze dosáhnout povrchu elektrod až $2000 \text{ m}^2/\text{g}$, což při extrémně malé

tloušťce dvouvrstvy (do 10 nm) znamená kapacitu řádově tisíců Farad ve velmi malém objemu. Současně také zaručuje velmi nízký odpor přívodních elektrod právě díky své vysoké vodivosti. Tato vlastnost zaručuje vysokou rychlost nabíjecího a vybíjecího procesu a nízké ohmické ztráty při provozu. Například superkondenzátor s parametry 600 F / 2.3 V má rozměry 4 x 6 x 9 cm a váží pouze 290 g. Jeho měrný výkon (vztažený k objemu i hmotnosti) je tak v porovnání s elektrolytickým kondenzátorem přibližně 100 x vyšší.

Pod pojmem aktivní uhlík se rozumí materiál, který je použit na vnitřní straně svitkových elektrod. Též bychom mohli říct pojídlo elektrod. V dnešní době si můžeme vybrat z několika možností chemických sloučenin, které se nám nabízí:

- uhlíkový aerogel (Carbon aerogel) - aerogel je unikátní pevný materiál s nízkou viskozitou vzniklý z normálního gelu náhradou kapalného rozpouštědla vzduchem. Uhlíkový aerogel poskytuje extrémně velkou povrchovou plochu okolo 400-2000 m²/g. Malé superkondenzátory s aerogelem jsou vhodné jako zálohovací baterie v nízkopříkonové mikroelektronice.
- uhlíkové polymery - polymery se vyznačují redukčně-oxidačním paměťovým mechanismem (reduction-oxidation storage mechanism) společně s velkou povrchovou oblastí.
- uhlíkové nanotrubicе - uhlíkové nanotrubicе mají výbornou pórovitost, s póry o velikosti několika nm. Navíc poskytují miniaturní prostory uvnitř trubic, které fungují jako dielektrikum.

V současných moderních superkondenzátorech z aerogelu jsou elektrody obvykle vyrobeny z netkaného papíru, vyrobeného z uhlíkových vláken a pokrytého aerogelem pod nímž dochází k pyrolýze. Papír je kompozitní materiál, kde uhlíková vlákna poskytují strukturální integritu a aerogel poskytuje požadovaný velký povrch. Kapacita takového superkondenzátoru může být až 2.6 kF.

2.2 Srovnání superkapacitorů s bateriemi a akumulátory

Výhody:

- oproti bateriím mají výrazně vyšší počet životních cyklů, u některých typů až 1.000.000 cyklů
- vysoká rychlost nabíjení
- nesrovnatelná účinnost vybíjení (až 95%), bez „paměťového“ efektu
- schopnost odebírat až stovky ampér
- levný materiál a způsob výroby

Nevýhody:

- nízké pracovní napětí (do 3V)
- při použití bezvodného elektrolytu je větší požadavek na kvalitu (vysušení) použitého materiálu a téměř nutnost práce v ochranné atmosféře bez přítomnosti par H₂O

Tabulka 1 srovnání baterií a superkapacitorů

	superkondenzátor	běžný kondenzátor	Pb baterie
doba nabíjení	0,3 – 30 s	$10^{-3} - 10^{-6}$ s	1 – 5 h
doba vybíjení	0,3 – 30 s	$10^{-3} - 10^{-6}$ s	0,3 – 3 h
měrná energie [Wh·kg ⁻¹]	1 – 10	< 0,1	10 - 100
měrný výkon [W·kg ⁻¹]	< 10 000	<100 000	< 1000
životnost [cyklů]	> 500 000	> 500 000	1000
účinnost nabíjení a vybíjení [%]	85 - 98	> 95	70 - 85

2.3 Použité materiály – uhlík

2.3.1 Expandovaný grafit

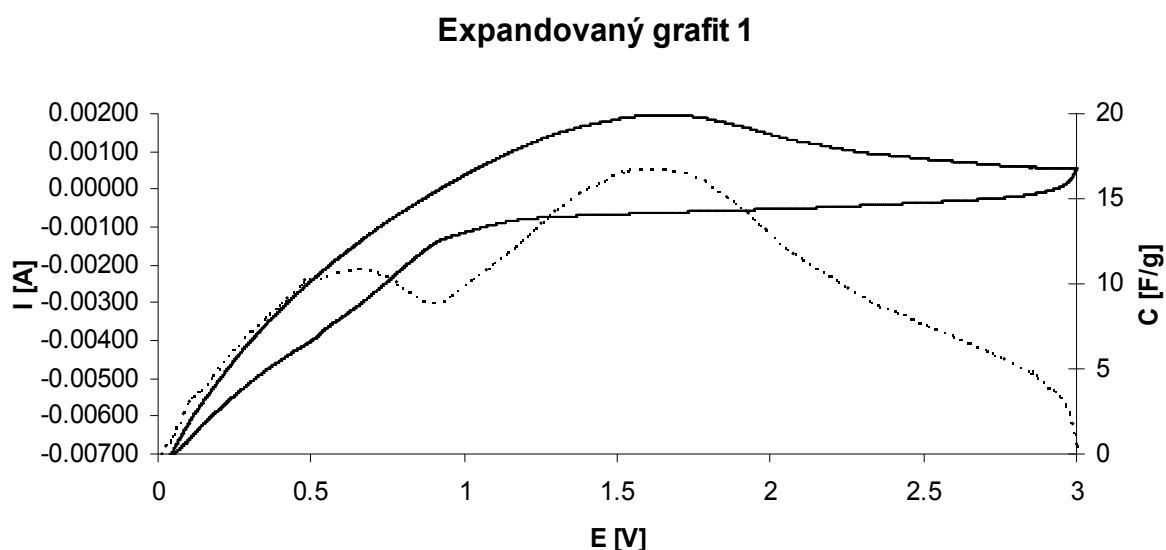
Expandovaný grafit nachází uplatnění v protipožární ochraně a pro výrobu exotermních zásypových hmot pro ocelářský a železářský průmysl. Dále je užíván pro výrobu těsnění a fólií a jeho specifické vlastnosti splňují vysoké nároky kladené na výrobu moderních bateriových systémů. V neposlední řadě se pak přidává do tkanin, ze kterých se vyrábí obleky hasičského záchranného sboru. Též nalézá uplatnění jako plnivo v různých druzích těsnění.

Hodnoty kapacit samostatného uhlíku použitého v elektrodě jsou zaneseny v tabulce 2, průběhy pro cyklickou voltametrii pak na obrázcích 3 – 4.

Tabulka 2 – závislost kapacity na hmotnosti elektrody

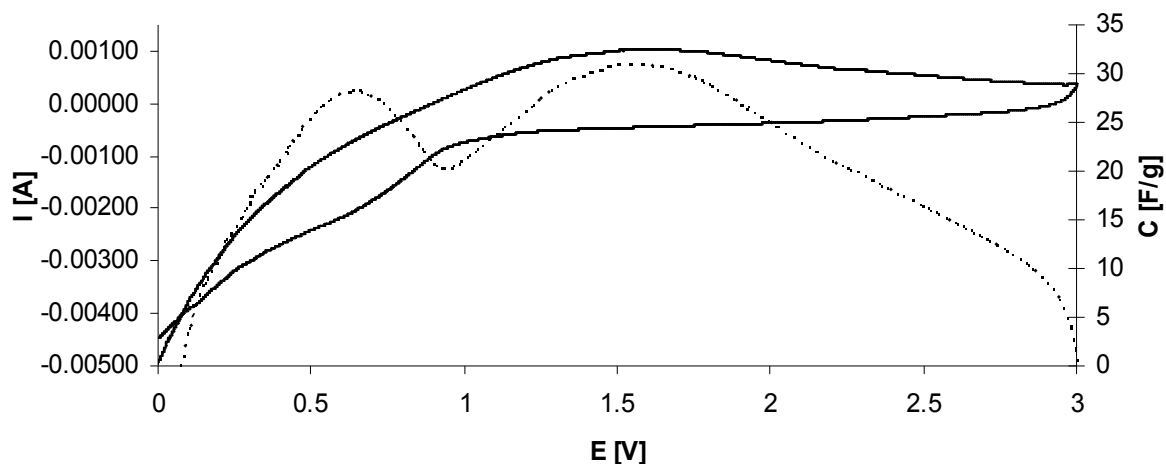
m uhlík [g]	m kypřidlo [g]	m sítěky [g]	m elektrody [g]		kapacita max [F/g]
			po vysušení	m směsi	
Exp 1	-	0,0336	0,0413	0,0077	16,68
Exp 2	-	-	-	-	17,75
Exp 3	-	0,0306	0,0330	0,0024	30,88

Z tabulky 1 je patrné že výsledná kapacita je ve velké míře závislá na tloušťce aktivního materiálu naneseného na elektrodě. S rostoucí tloušťkou kapacita klesá. Ideální hmotnost elektrody aby pokryla celou plochu sítěky je mezi 0,0030 – 0,0040g. Výsledná kapacita se pak pohybuje mezi 17 a 30 farady na gram.



Obrázek 3 – cyklická voltametrie pro expandovaný grafit 1

Expandovaný grafit 3



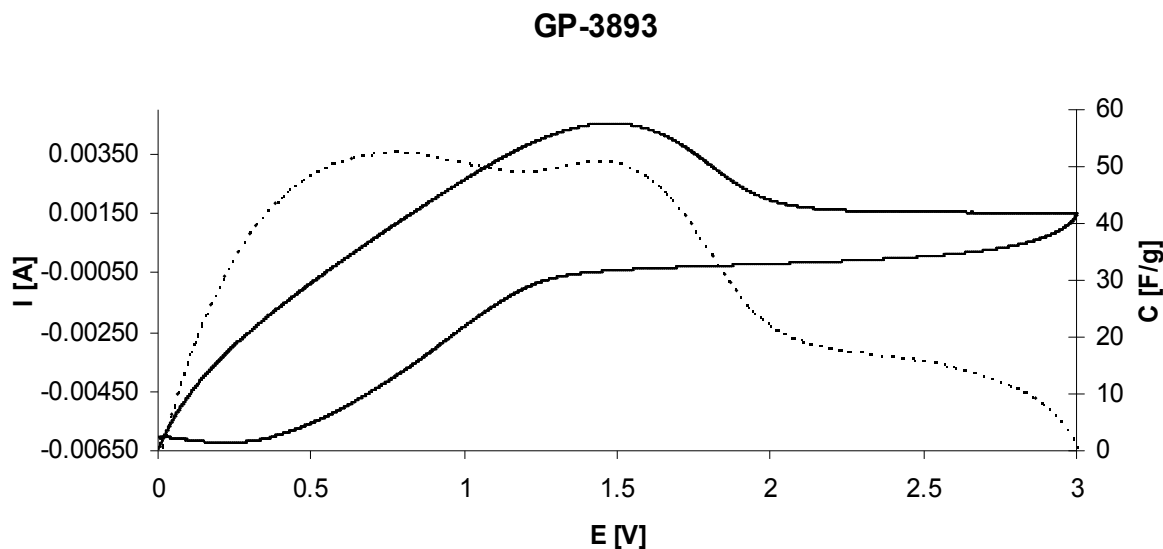
Obrázek 4 – cyklická voltametrie pro expandovaný grafit 3

2.3.2 VULCAN GP-3893

CAS: 1333-86-4

Výchozím produktem pro výrobu jsou těžké aromatické uhlovodíky, které jsou kontrolovaně spalovány za extrémně vysoké teploty. Používají se pro pigmentaci, UV stabilizaci a zlepšení vodivosti v rozličných oblastech běžných i speciálních aplikací. Pro český trh ho dodává například firma Cabot Europa G.I.E.. Jedná se o stabilní retortové saze, které se v různých modifikacích liší hlavně ve velikosti částic. Na první pohled je to velice jemný černý prášek bez zápachu s pH 2 – 4, který je snadno zapalitelný. Při kontaktu se silnými oxidačními činidly může reagovat exotermicky.

Při použití v elektrodách ultrakondenzátorů se výsledná kapacita elektrody pohybovala okolo 50 F/g s tím, že nebyla závislá na hmotnosti elektrody, tak jak tomu je u expandovaného grafitu. Jako příklad uvádím elektrodu o hmotnosti 0,0049g a výslednou kapacitou 52 F/g. Její cyklická voltametrie je zaznamenána na obrázku 5.



Obrázek 5 – cyklická voltametrie pro VULCAN

2.4 Použité materiály – pojidla, kypřidla

Jak plyne z předchozích odstavců, základním materiálem je uhlík. Ten ovšem v sytkém stavu na elektrodách neudržíme, proto musíme použít vhodné pojídlo. Jako pojídlo se na půdě VUT v Brně používá především 60% teflonová emulze. Lze však použít i některé další sloučeniny s přihlédnutím na jejich fyzikální a chemické vlastnosti. Velký důraz klademe u pojidel především na elektrickou vodivost a přilnavost. Požadujeme, aby námi použité pojídlo mělo vysokou vodivost a dobrou přilnavost, abychom zvýšili plochu mezi expandovaným grafitem a elektrodou. Díky správnému typu pojidla můžeme ovlivňovat výslednou kapacitu ultrakondenzátoru.

2.4.1 60% teflonová emulze

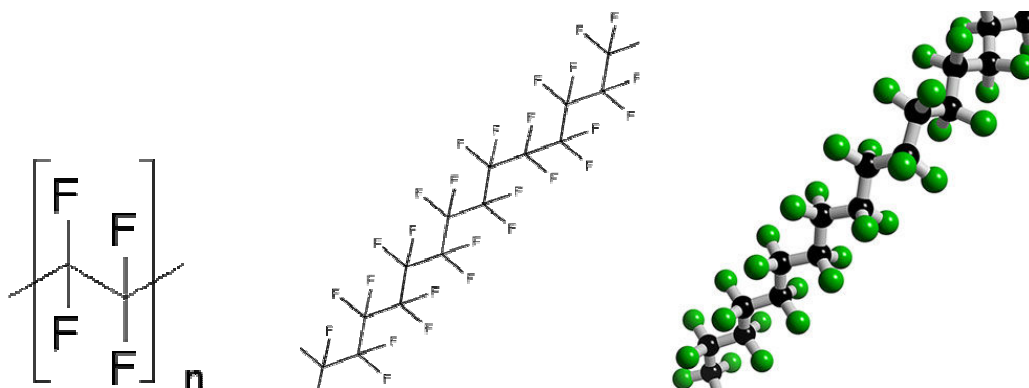
Jedná se o pojídlo složené z 40% vody a 60% polytetrafluorethylenového prášku. Tato sloučenina obsahuje částice o velikost 1 mikronu, což nám zaručuje velice dobrou pojivost a následnou přilnavost k povrchu aktivní elektrody. Po chemické stránce ji lze pochopit jako roztok složený z $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n + n \cdot \text{H}_2\text{O}$, tedy polytetrafluorethylen s obsahem vody.

V tomto odstavci by bylo dobré přiblížit vlastnosti a složení polytetrafluorethylenu, známějšího pod obchodním označením teflon.

Teflon (PTFE nebo též PF) je velmi významným plastem ze široké skupiny fluorových polymerů. Chemický vzorec teflonu je $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$. PTFE je krystalický polymer bílé barvy, parafinického vzhledu. Vyznačuje se vysokou molekulovou hmotností a obsahuje pouze atomy uhlíku a fluoru s vysokou pevností vazby, což určuje jeho charakteristické vlastnosti [6]:

- vynikající chemická odolnost
- výborná odolnost proti vysokým teplotám
- výborné dielektrické vlastnosti
- odolnost proti stárnutí - nízká nasákavost a odolnost proti rozpouštědlům

Chemický vzorec a molekulární složení teflonu můžeme vidět na obrázku 6.



Obrázek 6 – chemická značka teflonu, struktura a 3D molekulární model

PTFE je stabilní v rozmezí teplot od -260°C do $+250^{\circ}\text{C}$, přičemž je nutno respektovat změny jeho vlastností v závislosti na teplotě. Při teplotě 321°C nastává měknutí a přechod z krystalického do amorfního stavu za současně objemové změny. Tání probíhá při teplotách okolo 345°C . Při vyšší teplotě nastává rozklad, který při měření hmotnostních ztrát je do teploty 380°C nepatrný. Od 380°C intenzita rozkladu roste a znatelně se začíná rozkládat teprve při teplotách od 400°C . Při těchto teplotách vzniká řada perfluorolefinů a dalších štěpných produktů (tetrafluorethylen, hexafluorcyklopropan, hexafluorpropen, oktafluorcyklopropan, silně toxický perlurisobuthylen). Téměř všechny jsou toxické. Trvale může být namáhán až při teplotách 260°C (krátkodobě až 300°C). PTFE má vynikající mrazuvzdornost, kterou předčí i silikonový kaučuk, fólie z PTFE jsou ohebné i při -150°C .

Polytetrafluorethylen patří mezi nejméně hořlavé plasty. Při zahřívání na vzduchu bez plamene nezačne hořet do teploty 575°C. Pokud je použito přímého plamene, vzniká se v důsledku plyných rozkladných produktů a po odstranění plamene se hoření zastaví.

Teflon má též velmi dobré elektroizolační vlastnosti, které jsou jen málo závislé na teplotě a frekvenci což spatřuji jako velkou výhodu při použití v superkondenzátorech. Elektrická pevnost je vyšší než 10 kV/mm. Měrný povrchový odpor dosahuje hodnot řádově vyšších než $10^{10} \Omega$ a měrný vnitřní odpor vyšších než $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$. Permittivita je menší než 3 a ztrátový činitel je menší než 10^{-2} .

Chemickou odolností PTFE převyšuje všechny ostatní polymery. PTFE odolává kyselinám (např. je stálý ve vroucí kyselině dusičné, lučavce královské) zásadám, solím, rozpouštědlům, a to i za zvýšených teplot. Není odolný proti roztaveným alkalickým kovům, elementárnímu fluoru, roztoku sodíku v kapalném amoniaku a některým organokovovým sloučeninám alkalických kovů. U plněných materiálů je chemická odolnost závislá na druhu použitého plniva.

PTFE má ve srovnání s jinými plasty dobrou pevnost za vyšších teplot a dostatečnou pružnost při velmi nízkých teplotách, což nám zaručí dobrou soudržnost elektrod. Má velmi dobrou vrubovou a rázovou houževnatost v širokém rozsahu teplot. Při tlakovém zatížení se nedrtí, ale má sklon k tečení, přičemž stupeň deformace při daném napětí je časově závislý. Proto nemá pro trvalé zatížení napětí převyšovat 10 % ze zjištěné pevnosti při dané teplotě. Pevnost v tahu je vyšší než 12 Mpa a tažnost je větší než 150 %. Hustota je $2,15 - 2,25 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. Statický součinitel tření PTFE na oceli je 0,07 až 0,11. Nasákavost ve vodě nenastává a dílce nemění své rozměry ani po dlouhodobém uložení ve vodě.

Přes svoje vynikající vlastnosti má teflonová emulze podstatnou nevýhodu a tou je časová náročnost přípravy aktivní elektrody. Vzhledem k tomu, že se jedná o vodnou emulzi, musíme substanci vzniklou smícháním 60% PTFE emulze a expandovaného grafitu nejprve sušit a následně pak vytvrzovat. Celý proces pak zabere téměř 24 hodin.

2.4.2 Hydrogenuhličitan amonný NH_4HCO_3

CAS: 1066-33-7

Elektrickou kapacitu superkondenzátoru lze ovlivnit i dalším způsobem. Tím způsobem je použití vhodného kypřidla. Kypřidlo svojí podstatou způsobí zvětšení aktivního povrchu elektrod tím, že v uhlíku smíchaným s pojidlem vytvoří „bublinky“, takže máme

k dispozici nejen aktivní povrch elektrod, ale i povrch těchto vnitřních pórů. Poté mluvíme o pórovitosti uhlíku.

Můžeme použít několik typů kypřidel:

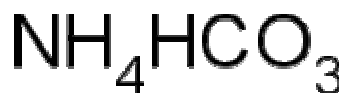
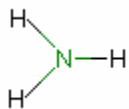
- obsahující plynnou složku – sloučenina obsahující například kyslík smíchaný s aktivním uhlíkem, při následné reakci (například působením tepla) se tento kyslík uvolní a tím dojde k vytvoření vzduchových kapslí, které nám následně zvětší aktivní povrch
- obsahující velké ionty – jedná se o sloučeniny jejichž ionty jsou zabudovány do struktury sloučeniny uhlíku a pojiva.. Po následném ustálení je vhodnou reakcí můžeme z materiálu vytáhnout elektrochemicky nebo navázáním na jinou sloučeninu nereagující s uhlíkem. Tím opět dojde k vytvoření prostoru ve struktuře materiálu elektrody a tím k zvětšení její aktivní plochy.

Příkladem prvního typu kypřidla je právě hydrogenuhlíčan amonný. Jedná se o sloučeninu skládající se z amoniaku NH_4^+ a hydrogenuhlíčitanu HCO_3^- . Její relativní molekulová hmotnost je 79,0559.

Amoniak neboli azan (triviální název čpavek) je bezbarvý, velmi štiplavý plyn. Amoniak je toxická, nebezpečná látka zásadité povahy. Vzniká mikrobiálním rozkladem organických zbytků, exkrementů a moči živočichů, přičemž se většinou váže ve formě amonných solí. Je proto ve stopovém množství obsažen i v zemské atmosféře. Ve formě chloridu amonného se vyskytuje jako minerál salmiak zejména v okolí solfatar a dalších vulkanických jevů. Ve velkém množství je obsažen v atmosférách velkých planet Sluneční soustavy (Jupiteru, Saturnu, Uranu a Neptunu) a také v atmosféře Saturnova měsíce Titanu. Nalezen byl i v kometách. Je také jednou z molekul, nacházejících se v mezihvězdném prostoru.

Hydrogenuhlíčan (HCO_3^- , někdy taky bikarbonát) je aniont řady solí kyseliny uhličitě (H_2CO_3), vzniklý odštěpením jednoho kyselého vodíku. Odštěpením obou protonů vznikají uhličitany. Kationt je planární, ve středu je atom uhlíku, atomy kyslíku jsou umístěny v rozích rovnostranného trojúhelníku. Záporný náboj je delokalizován po celé molekule.

Chemické vzorce jednotlivých složek a výsledného hydrogenuhlíčitanu amonného jsou na obrázku 7.



Obrázek 7 – chemické vzorce amoniaku a hydrogenuhličitanu amonného

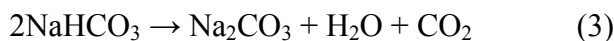
Hydrogenuhličitan amonný je bílá krystalická látka, na vzduchu dobře přijímající vzdušnou vlhkost. Za normální teploty je slabě cítit po amoniaku, protože hydrogenuhličitan amonný se pozvolna rozkládá na amoniak, oxid uhličitý a vodu. Ve vodě se velmi dobře rozpouští. Za vysokých teplot se prakticky beze zbytku rozkládá, což je pro nás výhodné, protože ve výsledné elektrodě nezanechá žádné nečistoty, jež by měnily její vlastnosti.

2.4.3 Hydrogenuhličitan sodný NaHCO_3

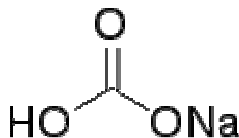
CAS: 144-55-8

Hydrogenuhličitan sodný neboli jedlá soda NaHCO_3 je bílý vysušený prášek se zásaditou chutí, který velice rychle absorbuje vzdušnou vlhkost [9]. Používá se jako součást kypřících prášků do pečiva, k neutralizaci poleptání kyselinou či k neutralizaci žaludečních šťáv při překyselení žaludku, ale i ve stomatologii při procedurách čištění zubů. Může se také používat jako náplň do hasicích přístrojů.

Při svém tepelném rozkladu uvolňuje oxid uhličitý podle chemické rovnice (3):



K rozkladu dochází už při zhruba 80°C . Strukturní vzorec vidíme na obrázku 8.



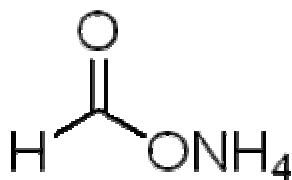
Obrázek 8 – strukturní vzorec hydrogenuhličitanu sodného

2.4.4 Mravenčan amonný HCOONH_4

CAS: 540-69-2

Jedná se o amonnou sůl kyseliny mravenčí. Kyselina mravenčí (lat. acidum formicicum, též acidum formicum, HCOOH), methanová kyselina je nejjednodušší karboxylovou (organickou) kyselinou. Z jejího vzorce vyplývá, že na karboxylovou skupinu —COOH je vázán pouze jeden vodík. Je to bezbarvá na vzduchu dýmající ostře páchnoucí kapalina. Kyselina mravenčí je obsažena v mravenčím jedu, odtud pochází její název. Dále je obsažena například v kopřivách. Kyselina mravenčí má leptavé účinky a používá se především v organické technologii. Tvoří jako ostatní kyseliny soli, které se nazývají mravenčany. Syntetická kyselina mravenčí se užívá k výrobě barviv, v gumárenském průmyslu a v koželužství k odvápnění kůže, též jako přídatná látka do potravin pod označením E 236. Je to nejsilnější kyselina z karboxylových kyselin, protože je bez uhlíkového řetězce a bez mezomérního efektu. Vysoký bod varu má díky relativně vysoké molární hmotnosti. Má silné redukční účinky.

Mravenčan amonný se na první pohled jeví jako bílá krystalická látka nepříjemného zápachu. Tato sloučenina se rozkládá při zhruba 120°C na amoniak a oxid uhličitý. Strukturní vzorec je na obrázku 9.



Obrázek 9 – strukturní vzorec mravenčanu amonného

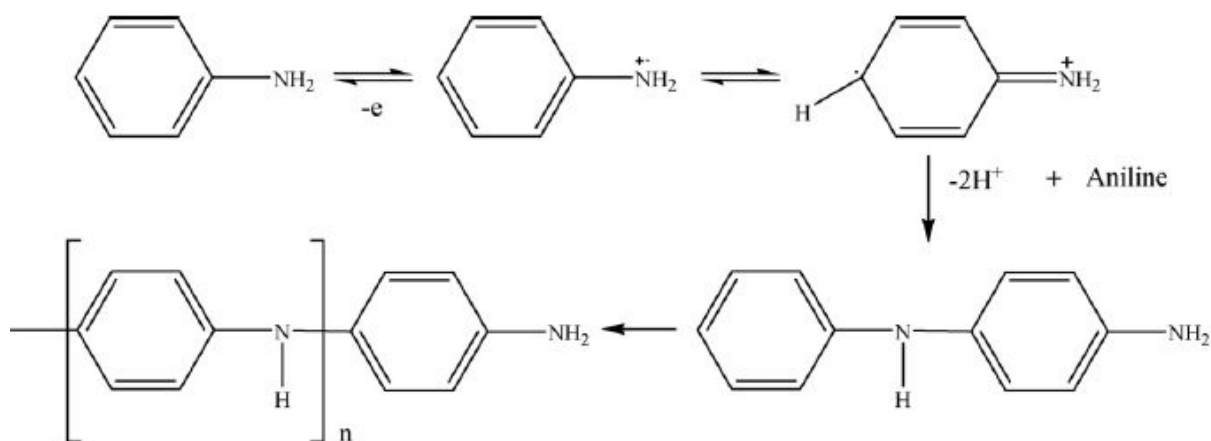
2.4.5 Polyanilin PANI

Další látkou, která zvětší pórovitost uhlíku je polyanilin. Jedná se o látku vzniklou polymerací anilinu.

Anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), nazývaný též aminobenzen, benzenamin nebo fenylamin, je bezbarvá olejovitá kapalina. Na vzduchu se snadno oxiduje a barví se na žlutou až hnědou barvu. Je toxický, má zásaditou reakci. V přírodě se nachází v černouhelném dehtu, průmyslově se vyrábí redukcí nitrobenzenu. Používá se při výrobě barviv a léčiv. V současnosti má tato látka největší využití jako reakční komponenta při výrobě polyuretanů.

Známe dva typy výroby polyanilinu [7]:

- klasická polymerace – obrázek 10.



Obrázek 10 – chemická polymerace anilinu

- elektrochemická polymerace – je složitější než klasický polymerační proces

3. Příprava elektrod

3.1 S použitím polyanilinu

Pro přípravu elektrod můžeme využít několika metod. Buď mechanicky smíchat aktivní uhlík a polyanilin, nebo anilin polymerovat přes uhlík, popřípadě využít elektrochemické polymerace uhlíku na elektrodách a dodatečně do nich začlenit uhlík. Poslední jmenované bych se rád věnoval v mojí bakalářské práci a proto zde jen lehce nastíním první dvě metody [4].

Při mechanickém míchání uhlíku a polyanilinu se postupuje následovně: antracit je chemicky aktivován hydroxidem draselným (KOH). Poměr obou látek je 3:1. Sloučenina se nechá po dobu jedné hodiny v peci při teplotě 750°C. Musíme použít inertní dusíkovou atmosféru. Elektrody se vytvoří smícháním aktivního uhlíku s polyanilinem, acetylenovými sazemi a PVDC kopolymerem. Množství je nutno vyzkoušet.

Druhá metoda je obdobná s rozdílem použití anilínu naneseného na povrch uhlíkatého materiálu a jeho následná polymerace. Použití polyanilinu ověřoval můj kolega ve své práci.

3.2 S použitím hydrogenuhličitanu amonného

Postupoval jsem následujícím způsobem:

Základem elektrody je uhlík vytvořený z expandovaného grafitu ve kterém je použita 60% teflonová emulze jako pojidlo. Původně jsem chtěl použít pro svoje experimenty uhlík VULCAN, avšak kvůli technickým problémům jsem nakonec použil výše zmiňovaný expandovaný grafit, který ovšem nemá sám o sobě tak vysokou kapacitu, je řádově dvakrát menší než VULCAN.

Základem je smíchat 0,1g uhlíku s 4 ml izopropyl alkoholu, ten zlepšuje jeho smáčivost, a destilovanou vodou. Směs se hodinu vaří. Poté jsem přidal 23μl 60% PTFT emulze a 30 minut nechal promíchat. Vzniklý roztok se nechal 24 hodin odstát. Poté jsem přidal hydrogenuhličitan amonný, přesný poměr je vidět v tabulce 3. Vzhledem k tomu, že se jedná o bílou krystalickou látku, je nutno ji do uhlíkové hmoty zapracovat mechanicky. Vyzkoušel jsem i jiné metody zpracování, ale ty se nesetkaly s velkým úspěchem. Například při použití ultrazvuku pro rozpuštění obou látek v destilované vodě se uhlík bohužel usadil na

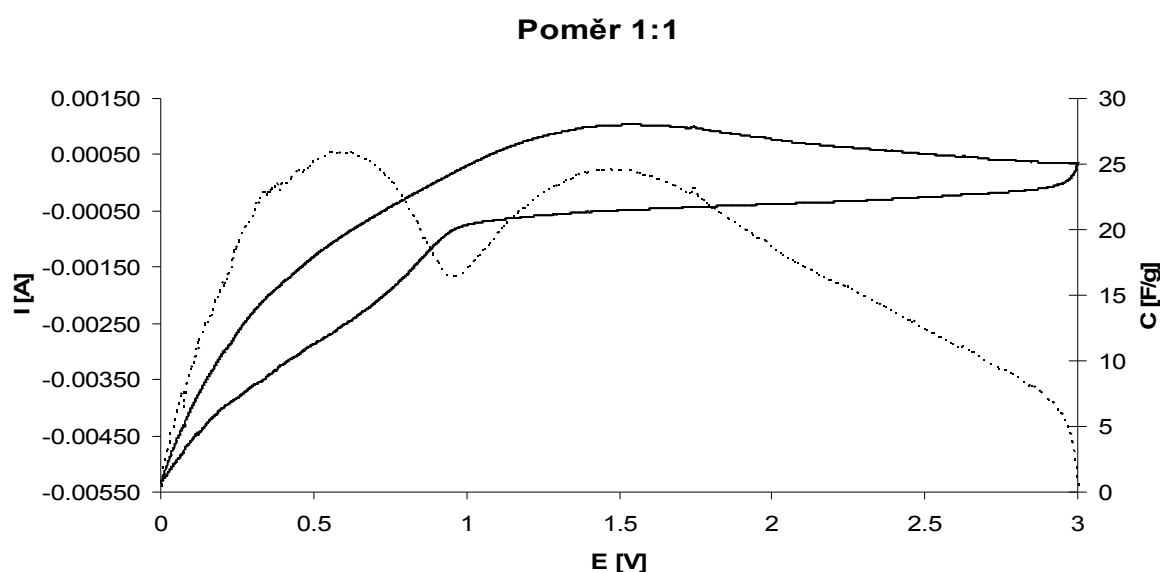
dně a tak nebylo zajištěno dostatečné promíchání směsi. Poté co je zpracován všechny hydrogenuhličitan amonný, vezmeme část vzniklé hmoty a zalisujeme ji do připravené síťky. Tím nám vznikne základ pro elektrodu, který přesně zvážíme. Hmotnost elektrod je opět uvedena v tabulce 3. Směs se síťkou se dá na 25 minut vysoušet při 130°C, abychom se zbavili přebytečné vody a aby se aktivovalo kypřidlo. Po vysušení jsem opět provedl zvážení a hodnoty zaznamenal.

Tabulka 3 – hmotnostní poměry pro NH_4HCO_3

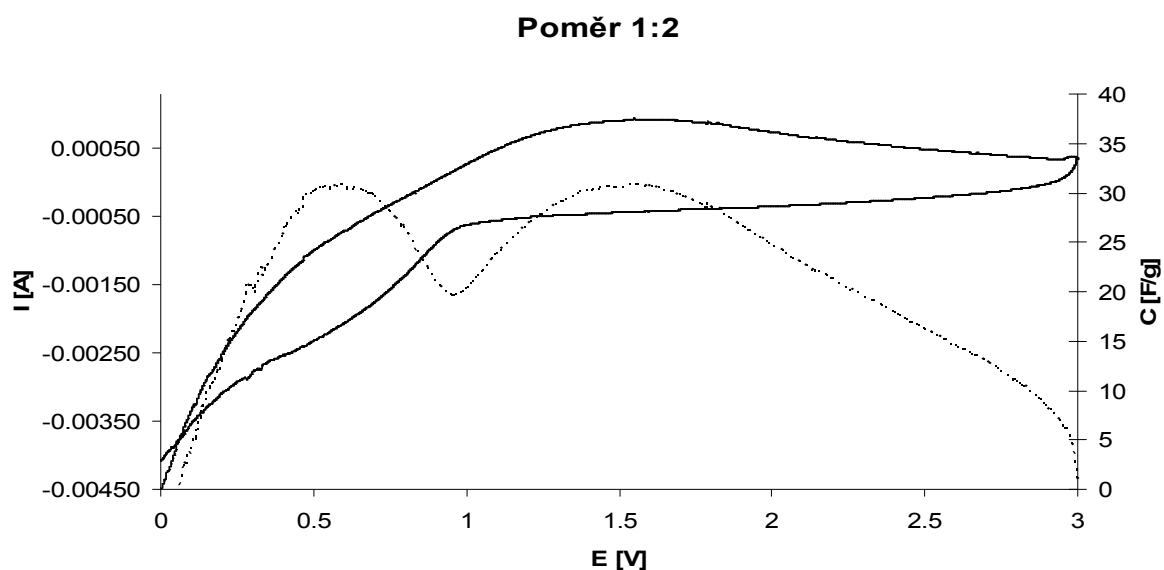
	m uhlík [g]	m kypřidlo [g]	m síťky [g]	m elektrody [g]		kapacita max [F/g]
				po vysušení	m směsi	
1:1	0,05	0,05	0,0354	0,0385	0,0031	25,92
1:2	0,05	0,10	0,0294	0,0316	0,0022	30,96
1:2,5	0,05	0,125	0,0276	0,0350	0,0074	6,36

Vysušenou hmotu umístíme na elektrodu a ve spojených nádobách (obrázek 14) provádíme měření pomocí programu GPES metodou cyklické voltametrie. Při analýze používáme elektrochemický analyzátor autolab.

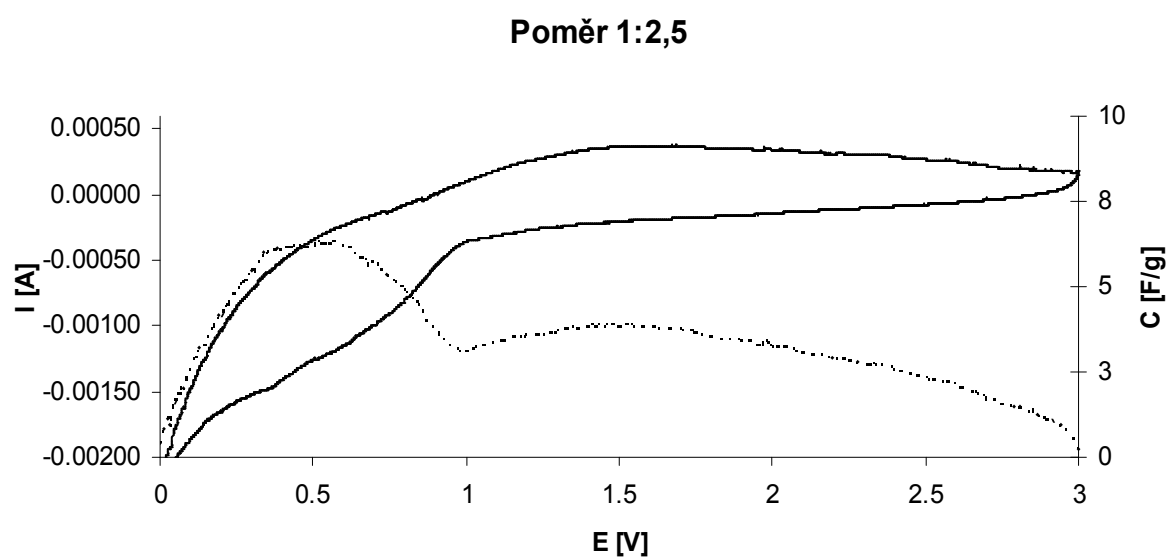
Z měřicího programu který provádí pět měřících cyklů, z čehož je pro nás směrodatný poslední cyklus, dostáváme výstup závislosti změny proudu na změně napětí. Ten je patrný na obrázcích 11 – 13, na kterých můžeme pozorovat i závislost kapacity na napětí. Měření bylo prováděno pro napětí v rozsahu 0 V až 3 V.



Obrázek 11 – poměr expandovaný grafit : NH_4HCO_3 – 1 : 1



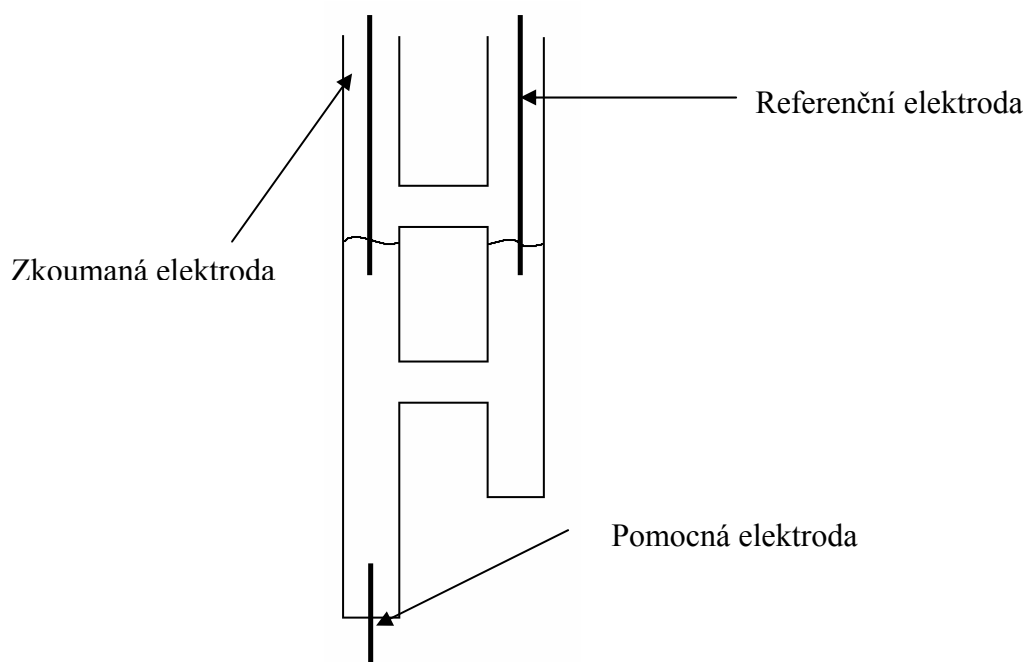
Obrázek 12 – poměr expandovaný grafit : NH_4HCO_3 – 1 : 2



Obrázek 13 – poměr expandovaný grafit : NH_4HCO_3 – 1 : 2,5

Pro jednu hodnotu napětí existují dvě hodnoty naměřeného proudu. Rozdíl mezi nimi bereme jako ΔI . Tuto diferenci dosadíme do následujícího vzorce a získáváme výslednou kapacitu elektrody (4):

$$C = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta I}{\alpha} [F] \quad \begin{array}{l} \alpha = 0,01 \text{ V/sec (rychlost změny napětí)} \\ \Delta I - \text{rozdíl naměřených hodnot proudů} \end{array} \quad (4)$$



Obrázek 14 – měření ve spojených nádobách

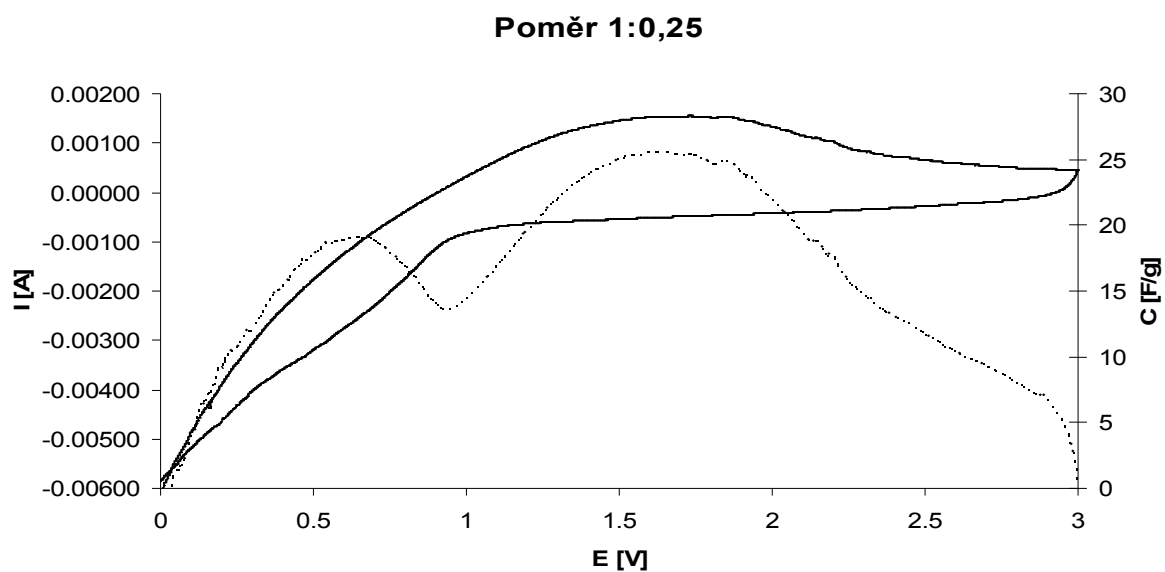
3.3 S použitím hydrogenuhličitanu sodného

Při přípravě elektrod jsem postupoval stejným způsobem jako v odstavci 3.2 pro přípravu elektrod s hydrogenuhličitanem amonným. Směs jsem sušil při 80°C po dobu 25 minut.

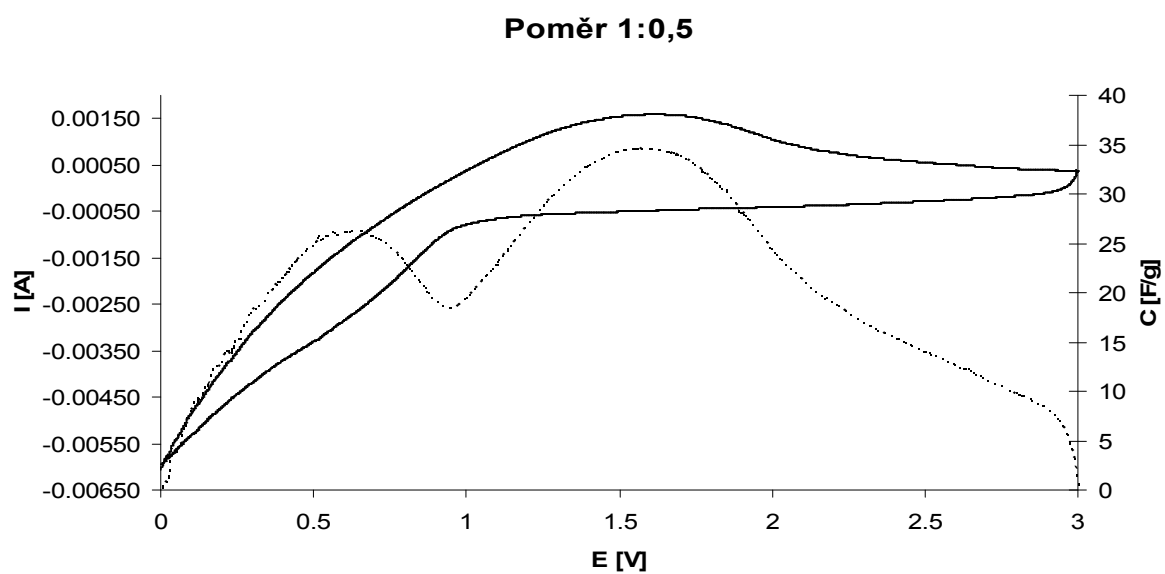
Přesné poměry směsi jsou zaznamenány v tabulce 4 a výsledky cyklické voltametrie a závislosti kapacity na napětí můžeme pozorovat na obrázcích 15 – 20.

Tabulka 4 – hmotnostní poměry pro NaHCO_3

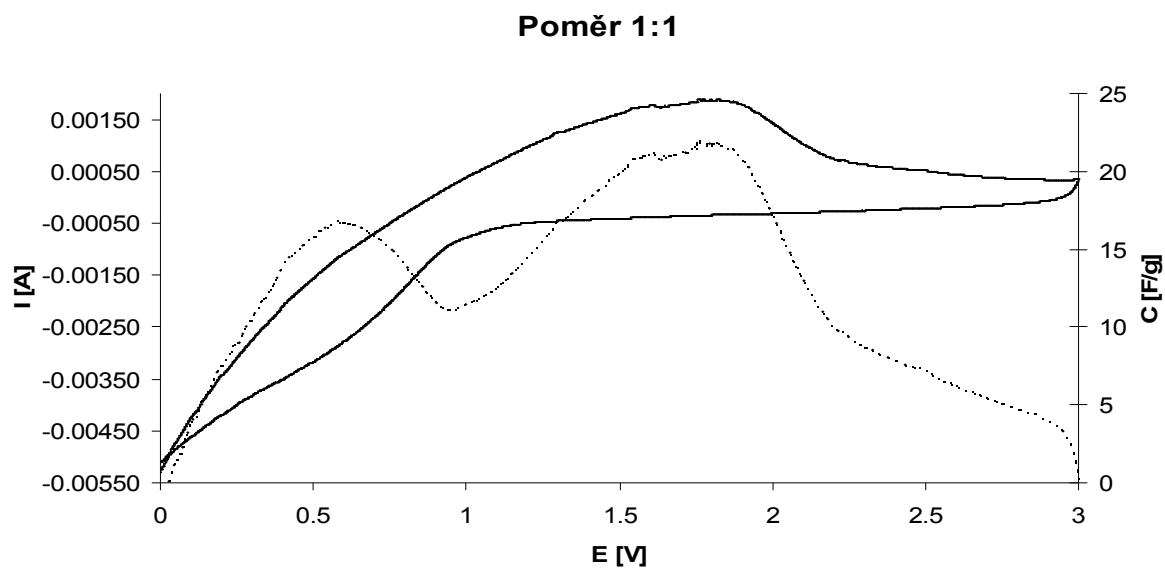
	m uhlík [g]	m kypřidlo [g]	m sít'ky [g]	m elektrody [g]		kapacita max [F/g]
				po vysušení	m směsi	
1:¼	0,05	0,0125	0,0294	0,0334	0,0040	25,55
1:½	0,05	0,025	0,0250	0,0280	0,0030	34,62
1:1	0,05	0,05	0,0327	0,0378	0,0051	21,95
1:3	0,05	0,15	0,0328	0,0383	0,0055	19,91
1:5	0,05	0,25	0,0249	0,0304	0,0055	16,16
1:25	0,02	0,5012	0,0357	0,0444	0,0087	12,21



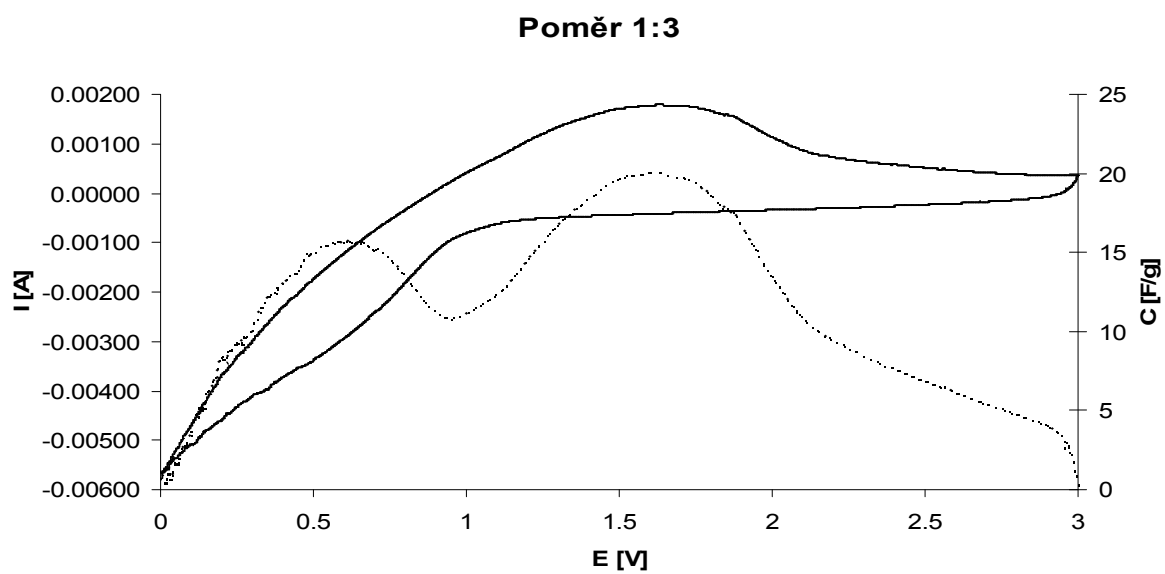
Obrázek 15 – poměr expandovaný grafit : NaHCO_3 – 1 : 0,25



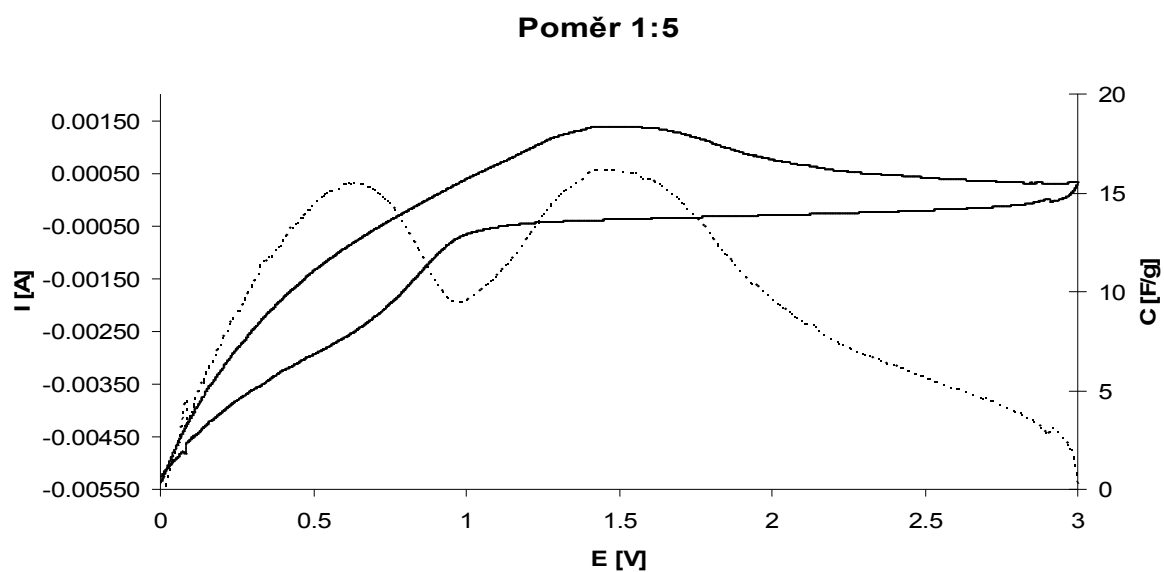
Obrázek 16 – poměr expandovaný grafit : NaHCO_3 – 1 : 0,5



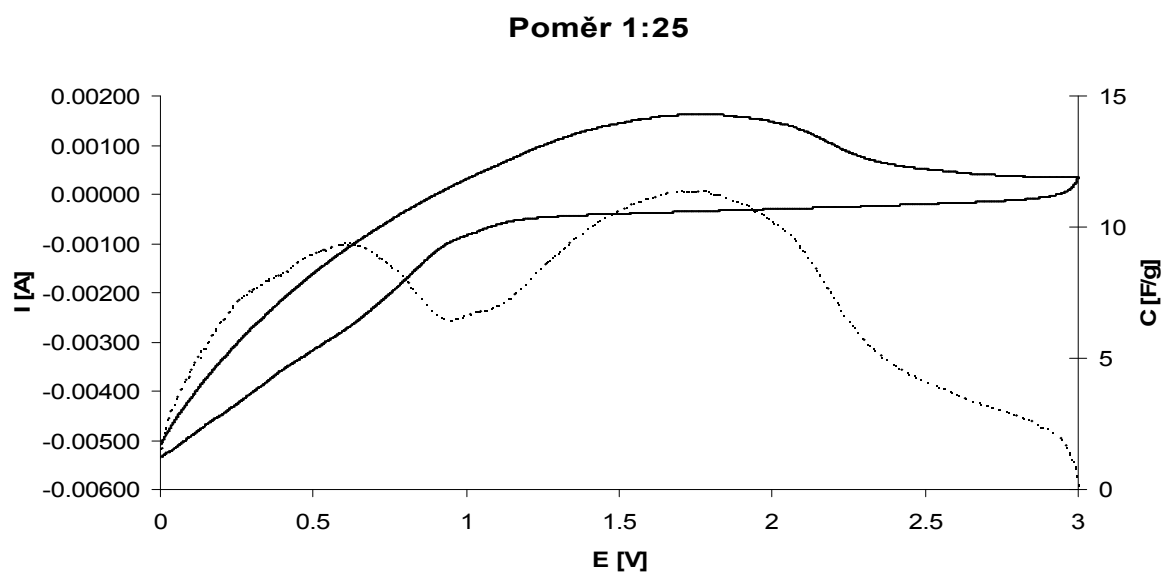
Obrázek 17 – poměr expandovaný grafit : NaHCO_3 – 1 : 1



Obrázek 18 – poměr expandovaný grafit : NaHCO_3 – 1 : 3



Obrázek 19 – poměr expandovaný grafit : NaHCO_3 – 1 : 5



Obrázek 20 – poměr expandovaný grafit : NaHCO_3 – 1 : 25

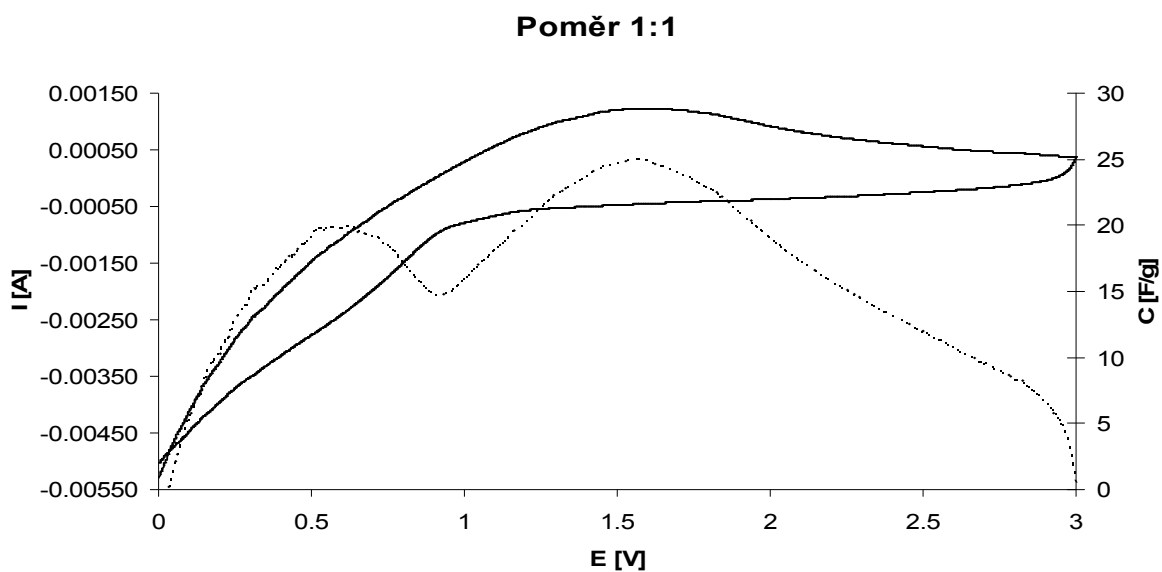
3.4 S použitím mravenčanu amonného

Při přípravě elektrod jsem postupoval opět stejným způsobem jako v odstavci 3.2 pro přípravu elektrod s hydrogenuhličitanem amonným. Směs jsem sušil při 100°C po dobu 25 minut.

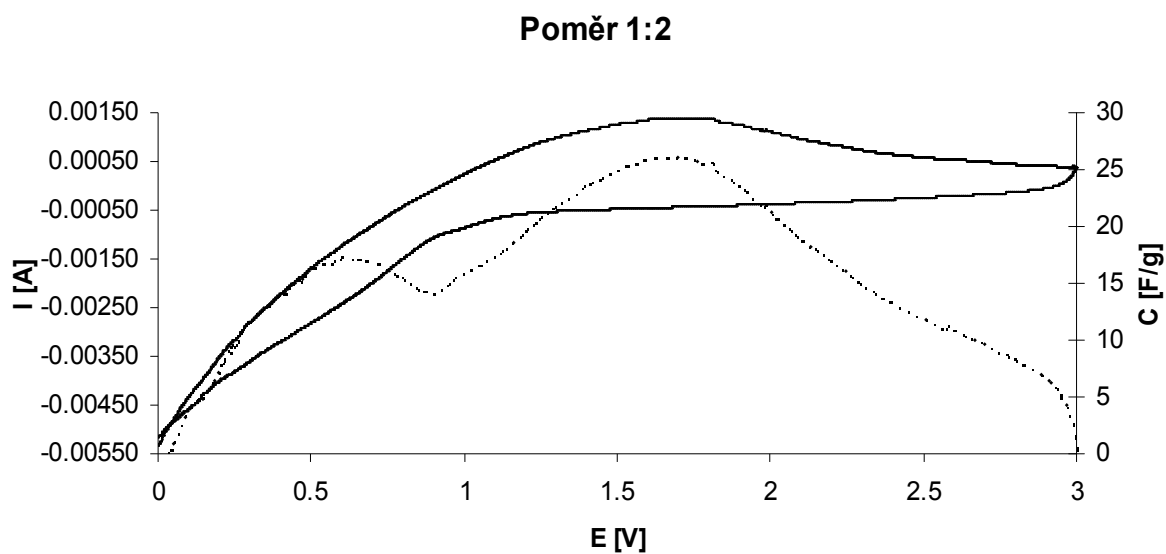
Přesné poměry směsi jsou zaznamenány v tabulce 5 a výsledky následného měření ve spojených nádobách můžeme pozorovat na obrázcích 21 – 25.

Tabulka 5 – hmotnostní poměry pro HCOONH_4

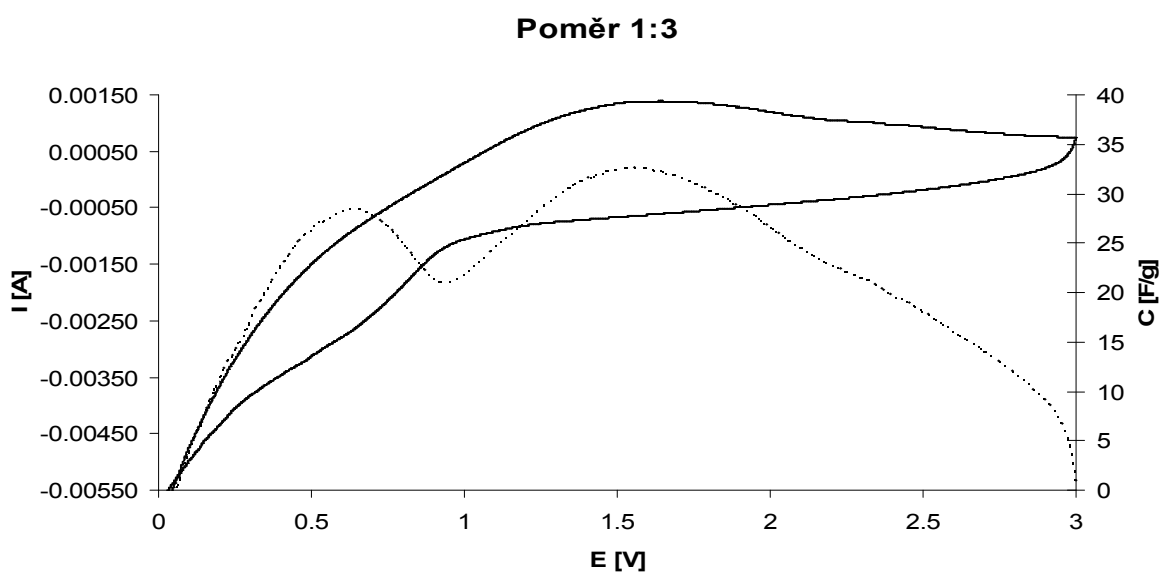
	m uhlík [g]	m kypřidlo [g]	m síťky [g]	m elektrody [g]		kapacita max [F/g]
				po vysušení	m směsi	
1:1	0,05	0,05	0,0352	0,0386	0,0034	24,97
1:2	0,05	0,10	0,0354	0,0389	0,0035	26,02
1:3	0,05	0,15	0,0268	0,0299	0,0031	31,59
1:4	0,05	0,20	0,0306	0,0339	0,0033	21,47
1:5	0,05	0,25	0,0300	0,0338	0,0038	22,81



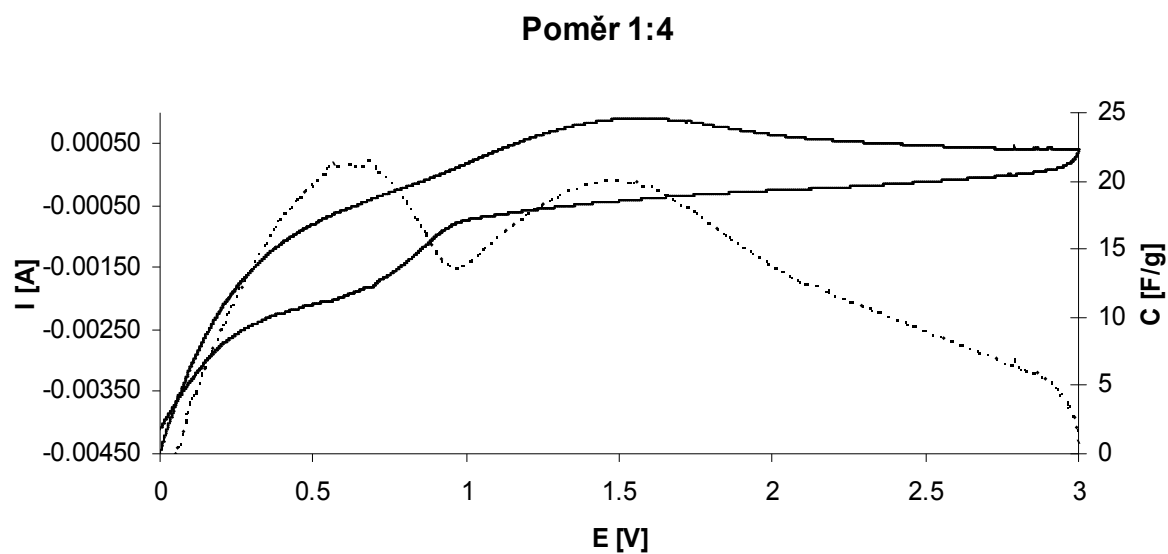
Obrázek 21 – poměr expandovaný grafit : HCOONH_4 – 1 : 1



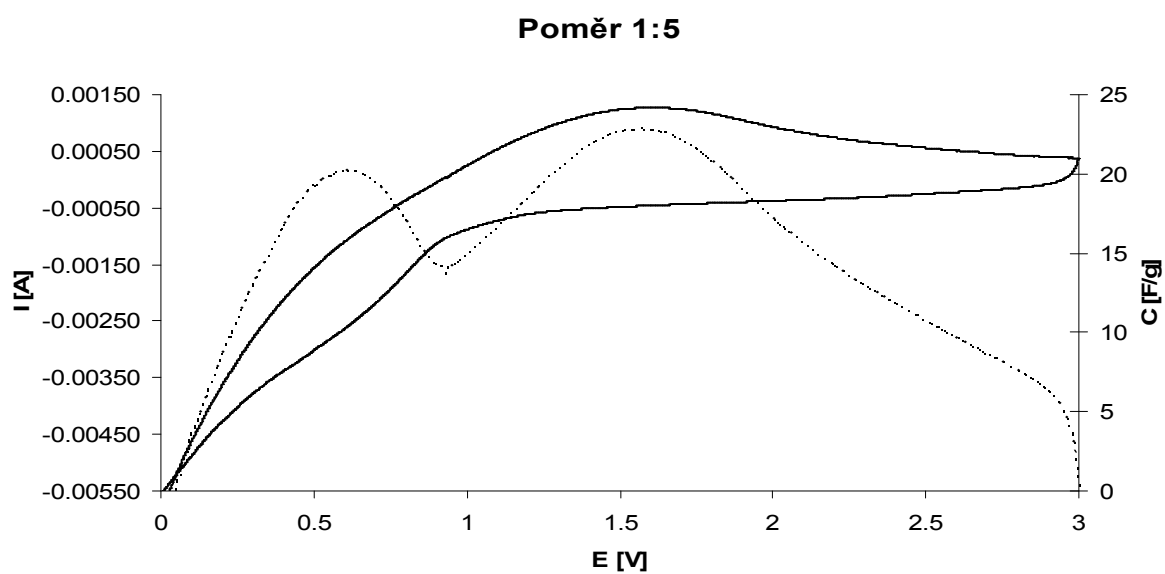
Obrázek 22 – poměr expandovaný grafit : HCOONH_4 – 1 : 2



Obrázek 23 – poměr expandovaný grafit : HCOONH_4 – 1 : 3

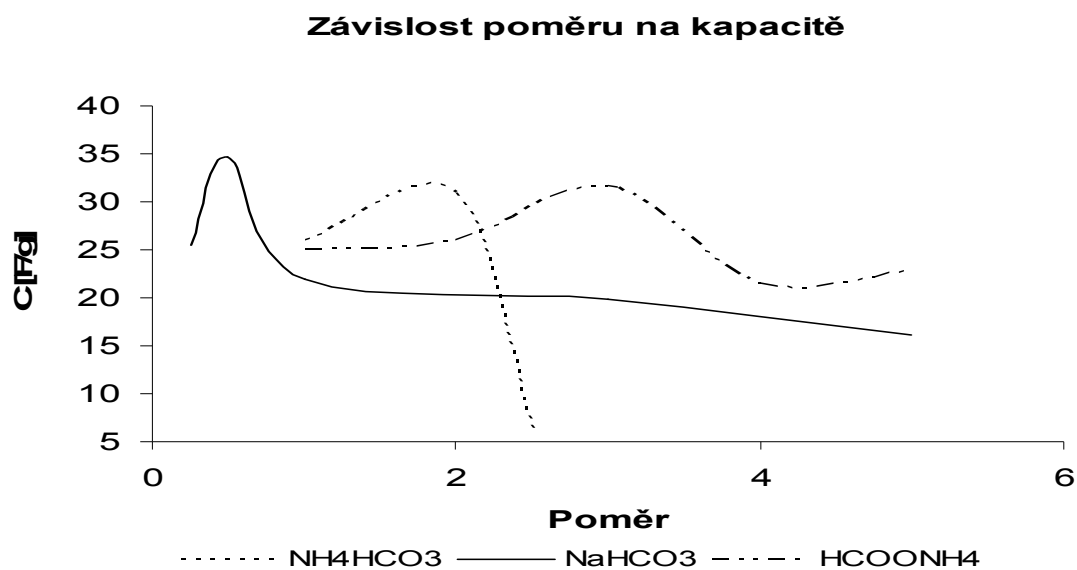


Obrázek 24 – poměr expandovaný grafit : HCOONH_4 – 1 : 4



Obrázek 25 – poměr expandovaný grafit : HCOONH_4 – 1 : 5

Na obrázku 26 můžeme vidět vliv poměru použitých kypřidel na kapacitu měřené elektrody a jejich celkové srovnání.



Obrázek 26 – závislost kapacity na poměru kypřidla u třech druhů použitých kypřidel

4. Závěrečné zhodnocení

Ohlédneme-li se za předešlémi poznatky, musíme konstatovat, že kapacita a vlastnosti ultrakondenzátorů se odvíjí od mnoha aspektů. V první řadě je to druh a materiál použitých aktivních elektrod. Uhlík GP3893 se zdá být vhodným materiálem díky malým rozměrům částic – ty mají vynikající přilnavost k elektrodám. Dále pak kapacita superkondenzátoru závisí na použitém pojidle. Čím méně pojidla v elektrodě použijeme, tím větší kapacitu získáme (vztaženo k hmotnosti elektrody) díky snížení vnitřního odporu, avšak musíme dodržet minimální množství, abychom zabránili rozpadu elektrody. Tím že snížíme vnitřní odpor elektrody zaručíme vysokou rychlost nabíjecího a vybíjecího procesu a nízké ohmické ztráty při provozu. Důraz musíme klást i na přilnavost elektrolytu a celkovou plochu aktivní elektrody. Tu můžeme ovlivnit použitým kypřidlem, které nám tuto aktivní plochu zvětší. Dalším nezanedbatelným faktorem je síla zalisování uhlíkového materiálu do elektrodové sítě, čím větší bude, tím méně se bude kypřidlo projevovat. A jako poslední bych rád uvedl celkovou tloušťku elektrody a to především kvůli použitému expandovanému grafitu u kterého je hmotnostní ovlivnění nejmarkantnější.

Z měření je patrné, že při použití hydrogenuhličitanu amonného je ideální poměr uhlíku k kypřidlu zhruba 1:2. Menší a větší poměry způsobují pokles kapacity. Pokud bychom chtěli použít mravenčanu amonný, budeme elektrodu míchat v ideálním poměru 1:3. Obě dvě kypřidla vykazují téměř stejné navýšení kapacity a to na 30 F/g z původních 16 F/g. Nevyšší, dvojnásobné navýšení kapacity nastalo při použití hydrogenuhličitanu sodného, při poměru 1:0,5. Při vyšších poměrech docházelo k radikálnímu poklesu kapacity a usazování zbytku neaktivovaného kypřidla na elektrodě.

Superkondenzátorům určitě patří budoucnost. Vyplňují místo mezi klasickými kondenzátory a nabíjecími akumulátory. Existuje totiž opravdu mnoho aplikací, kde kondenzátory mají malou kapacitu a naopak akumulátory mají pomalé nabíjení, limitované zatížení a krátkou životnost. Zvláště vidím budoucnost superkondenzátorů jako krátkodobých zálohovacích zdrojů krátkých výpadků napájení (hodiny, radiobudíky, stolní PC, rekordéry a vypalovací zařízení, apod.), vyrovnávání a akumulaci el. energie pro malé větrné a solární elektrárny, hybridní automobily (kde při akceleraci potřebujeme odebírat velký proud, který nám normální akumulátor není schopen dodat) a napájení nízkopříkonové kapesní elektroniky (hodinky a budíky, mp3 přehrávače a rádia, svítilny, různé čtečky apod.)

5. Seznam obrázků

Obrázek 1: struktura superkondenzátorů	10
Obrázek 2: porovnání struktury tří typů kondenzátorů	11
Obrázek 3: cyklická voltametrie pro expandovaný grafit 1	14
Obrázek 4: cyklická voltametrie pro expandovaný grafit 3	15
Obrázek 5: cyklická voltametrie pro VULCAN	16
Obrázek 6: chemická značka teflonu, struktura a 3D molekulární model	17
Obrázek 7: chemické vzorce amoniaku a hydrogenuhličitanu amonného	20
Obrázek 8: strukturní vzorec hydrogenuhličitanu sodného.....	20
Obrázek 9: strukturní vzorec mravenčanu amonného.....	21
Obrázek 10: chemická polymerace anilinu	22
Obrázek 11: poměr expandovaný grafit : $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - 1 : 1$	24
Obrázek 12: poměr expandovaný grafit : $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - 1 : 2$	25
Obrázek 13: poměr expandovaný grafit : $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - 1 : 2,5$	25
Obrázek 14: měření ve spojených nádobách	26
Obrázek 15: poměr expandovaný grafit : $\text{NaHCO}_3 - 1 : 0,25$	27
Obrázek 16: poměr expandovaný grafit : $\text{NaHCO}_3 - 1 : 0,5$	27
Obrázek 17: poměr expandovaný grafit : $\text{NaHCO}_3 - 1 : 1$	28
Obrázek 18: poměr expandovaný grafit : $\text{NaHCO}_3 - 1 : 3$	28
Obrázek 19: poměr expandovaný grafit : $\text{NaHCO}_3 - 1 : 5$	29
Obrázek 20: poměr expandovaný grafit : $\text{NaHCO}_3 - 1 : 25$	29
Obrázek 21: poměr expandovaný grafit : $\text{HCOONH}_4 - 1 : 1$	30
Obrázek 22: poměr expandovaný grafit : $\text{HCOONH}_4 - 1 : 2$	31
Obrázek 23: poměr expandovaný grafit : $\text{HCOONH}_4 - 1 : 3$	31
Obrázek 24: poměr expandovaný grafit : $\text{HCOONH}_4 - 1 : 4$	32
Obrázek 25: poměr expandovaný grafit : $\text{HCOONH}_4 - 1 : 5$	32
Obrázek 26: závislost kapacity na poměru kypřidla u třech druhů použitých kypřidel	33

6. Seznam tabulek

Tabulka 1: srovnání baterií a superkapacitorů	13
Tabulka 2: závislost kapacity na hmotnosti elektrody	14
Tabulka 3: hmotnostní poměry pro NH_4HCO_3	24
Tabulka 4: hmotnostní poměry pro NaHCO_3	26
Tabulka 5: hmotnostní poměry pro HCOONH_4	30

7. Seznam použité literatury

- [1] BEZDĚK, M. *Elektronika I*. České Budějovice: KOOP, 2003. 271 stran.
- [2] DVOŘÁK, J., KORYTA J. *Elektrochemie*. Praha: Academia, 1983. 412 stran.
- [3] STEJSKAL, J. *Materiály pro elektrody superkondenzátorů*, Bakalářská práce. Brno: VUT Brno, 2007
- [4] BLEDA-MARTÍNEZ, M.J., MORALLÓN, E., CAZORLA-AMORÓS, D. *Polyaniline/porous carbon electrodes by chemical polymerisation*, www.sciencedirect.com, 2007
- [5] VOJÁČEK, A., *Superkondenzátor – princip, vlastnosti, použití*, dostupné z [www](http://www.automatizace.hw.cz/): <http://www.automatizace.hw.cz/>
- [6] Pandolfo, A.G., Hollenkamp, A.F.: *Journal of Power Sources 11* (2006) www.sciencedirect.com, 2006
- [7] Chemicko-technologické informace <http://www.sigmaaldrich.com/>
- [8] Bezpečnostní list firmy CABOT pro GP-3893 VULCAN
- [9] Bezpečnostní list firmy EQUUS s.r.o. pro hydrogenuhličitan sodný