NI aciá vere Young Science

12116

Mladá veda Young Science

MEDZINÁRODNÝ VEDECKÝ ČASOPIS MLADÁ VEDA / YOUNG SCIENCE

Číslo 3, ročník 6., vydané v júni 2018 ISSN 1339-3189 Kontakt: info@mladaveda.sk, tel.: +421 908 546 716, www.mladaveda.sk Fotografia na obálke: Schönbrunn, Wien. © Branislav A. Švorc, foto.branisko.at

REDAKČNÁ RADA

doc. Ing. Peter Adamišin, PhD. (Katedra environmentálneho manažmentu, Prešovská univerzita, Prešov)
doc. Dr. Pavel Chromý, PhD. (Katedra sociální geografie a regionálního rozvoje, Univerzita Karlova, Praha)
prof. Dr. Paul Robert Magocsi (Chair of Ukrainian Studies, University of Toronto; Royal Society of Canada)
Ing. Lucia Mikušová, PhD. (Ústav biochémie, výživy a ochrany zdravia, Slovenská technická univerzita, Bratislava)
doc. Ing. Peter Skok, CSc. (Ekomos s. r. o., Prešov)
prof. Ing. Róbert Štefko, Ph.D. (Katedra marketingu a medzinárodného obchodu, Prešovská univerzita, Prešov)
prof. PhDr. Peter Švorc, CSc., predseda (Inštitút histórie, Prešovská univerzita, Prešov)
doc. Ing. Petr Tománek, CSc. (Katedra veřejné ekonomiky, Vysoká škola báňská - Technická univerzita, Ostrava)

REDAKCIA

PhDr. Magdaléna Keresztesová, PhD. (Fakulta stredoeurópskych štúdií UKF, Nitra)
Mgr. Martin Hajduk (Inštitút histórie, Prešovská univerzita, Prešov)
RNDr. Richard Nikischer, Ph.D. (Ministerstvo pro místní rozvoj ČR, Praha)
Mgr. Branislav A. Švorc, PhD., šéfredaktor (Vydavateľstvo UNIVERSUM, Prešov)
PhDr. Veronika Trstianska, PhD. (Ústav stredoeurópskych jazykov a kultúr FSŠ UKF, Nitra)
Mgr. Veronika Zuskáčová (Geografický ústav, Masarykova univerzita, Brno)

VYDAVATEĽ

Vydavateľstvo UNIVERSUM, spol. s r. o. <u>www.universum-eu.sk</u> Javorinská 26, 080 01 Prešov Slovenská republika

© Mladá veda / Young Science. Akékoľvek šírenie a rozmnožovanie textu, fotografií, údajov a iných informácií je možné len s písomným povolením redakcie.

TESTOVÁNÍ VYBRANÝCH VLASTNOSTÍ PŘIPRAVENÉHO ELEKTRODOVÉHO MATERIÁLU NA BÁZI BIOCHAR- MnOx

TESTING OF SELECTED CHARACTERISTICS OF PREPARED ELECTRODE MATERIAL BASED ON BIOCHAR- MnOx

Petra Roupcová, Karel Klouda, Markéta Weisheitelová, Bohdan Filipi¹

Petra Roupcová ako hlavní autorka působí jako interní doktorand na Fakultě bezpečnostního inženýrství Vysoké školy báňské –Technické univerzity Ostrava. Ve svém výzkumu se věnuje také problematice zkoumání ekotoxicity nanomateriálů na bázi uhlíku (rodina grafenu).

The main author is an internal Ph.D. student at the Faculty of Safety Engineering of Vysoká škola báňská- Technical University of Ostrava. She also deals with the research of the ecotoxicity of carbon based nanomaterials (graphene family) in her doctoral research.

Abstract

The article describes the preparation of an electrode composite material based on manganese oxides with biochar. The reduction of potassium permanganate by various methodologies (microwave radiation, HCl, ethanol, ascorbic acid) took place in a presence of biochar to prepare ecologically friendly material which could be used into cells or supercapacitors.

There were tested characteristics such as its thermal stability and phytotoxicity as a safety parameter in the case of leakage of prepared products to the environment. The paper discusses the course of thermal decompositions of biochar- MnOx composites. It was dominantly exothermic with a reciprocal oxidative reduction reaction between manganese oxides and the carbon of biochar. The presence of manganese oxides also affected the results of phytotoxicity tests. The biochar itself had stimulatory effects for all tested seeds, and for the biochar-MnOx composites was identified both stimulation and inhibitory effects depending on the type of tested seeds.

Key words: Electrode material, composite, supercapacitator, thermal stability, phytotoxicity.

Abstrakt

Článek popisuje přípravu elektrodového kompozitního materiálu na bázi oxidů manganu

¹ Adresa pracoviště: Ing. Petra Roupcová, Fakulta bezpečnostního inženýrství VŠB- TU Ostrava, Lumírova 12, Ostrava 70030, Česká republika

E-mail: petra.roupcova@vsb.cz

s biocharem. Docházelo k redukci manganistanu draselného různými metodikami (mikrovlnné záření, HCl, ethanol, kyselina askorbová) v prostředí biocharu za účelem připravit elektrodový materiál do článků či superkapacitátorů.

U připravených produktů byly testovány charakteristiky jako je jejich tepelná stabilita a fytotoxicita, jako bezpečnostní ukazatel pro případ že se produkty mohou dostat během své doby užívání do životního prostředí. V příspěvku je následně diskutován průběh tepelných rozkladů kompozitů biochar- MnOx. Ten byl exotermní se vzájemnou oxidačně redukční reakcí mezi oxidy manganu a uhlíkem biocharu. Přítomnost oxidů manganu ovlivnila i výsledky testů fytotoxicity. Samotný biochar měl stimulační účinky pro všechna testovaná semena, u kompozitů bicohar- MnOx jsme identifikovali, jak stimulační, tak inhibiční účinky v závislosti na druhu testovaných semen.

Klíčová slova: Elektrodový materiál, kompozit, superkapacitátor, tepelná stabilita, fytotoxicita.

Úvod

Cílem této práce bylo připravit kompozitní sloučeniny biochar-MnOx, pro potencionální využití v superkapacitátorech, ale zároveň z úvodu bezpečnosti testovat jejich tepelnou stabilitu a fytotoxicitu pro případ dostání těchto kompozitů do životního prostředí. Superkapacitátory (elektrochemické kondenzátory) vzbuzují velkou pozornost jako zařízení pro ukládání elektrické energie a mají větší hustotu výkonu, něž lithium-iontové baterie a komerční kondenzátory. Lze je napájet pulzně, mají dlouho životnost, jednoduchý princip a mají vysokou dynamiku šíření náboje.

Superkapacitátory mají schopnost přijmout velké množství náboje a to ve velmi krátkém časovém intervalu. Elektrický náboj zde není uchován chemicky, ale fyzikálně tedy elektrostatickou silou na povrchu elektrod, na rozhraní elektroda/elektrolyt [1]. Typický superkapacitátor se skládá se 2 elektrod, elektrolytu a separátoru. U tzv. pseudokapacitátorech [2] se energie uskladňuje reverzibilní redox reakcí na povrchu elektrody. Dále lze dělit kapacitátory na symetrické (stejné složení elektrod) a asymetrické (různé složení elektrod). Základní schéma superkapacitátoru je patrné z Obrázku 1 [3].



Obr. 1 - Základní schéma superkapacitátoru



Parametry:

Celková kapacitance v sériovém zapojení (C_{τ})

 $I_1 = 16,07 > 0$ (inhibice) (1)

 C_P -kapacitance pozitivní elektrody C_N -kapacitance negativní elektrody

Výkon (E)

 $\boldsymbol{E} = \frac{1}{2}\boldsymbol{C}_{T} \cdot \boldsymbol{V}^{2}[Wh/kg]$ (2)

Hustota výkonu (P)

$$P = \frac{V^2}{4R} \left[W/kg \right]$$
(3)

V- napětí článku

R- odpor

Co ovlivňuje tyto hodnoty je materiál elektrod. Převažuje nanostrukturní materiál. Jeho povrch, plocha, pórovitost, vodivost ovlivňují kontakt mezi elektrodou a elektrolytem. Základním materiálem elektrod je porézní uhlíkatý materiál, vodivý polymer a oxidy tranzitních kovů-faradayový materiál (tam patří vedle Fe₃O₄, TiO₂, NiO, MnO₂). Jsou to elektroaktivní materiály tvořící elektrody u tzv. pseudokapacitátorech, kde dochází po adsorpci k reverzibilním redoxreakcím. Jeden z elektrodových materiálů aplikovaných jako nanokompozit MnOx – uhlíkatý materiál je např. kompozit MnO₂-uhlíkaté nanotrubičky [4, 5], MnO₂- grafen [6–9] MnO₂- meziporézní uhlík [10–12] a další porézní uhlíkatý materiál získaný pyrolýzou přírodního materiálu [13, 14] např. kokosové skořápky, bramborový škrob, pivní kal, zrna kukuřice, dřevní odpad, bambus, rýže, kávová sedlina apod.

Dále to může být materiál nanokompozit MnO_2 s vodivými polymery [15, 16] a řada vzájemných kombinací MnO_2 /vodivý polymer //uhlík/ MnO_2 , /uhlíkaté nanotrubičky /grafen MnO_2 /grafen// grafen, MnO_2 / grafen // CNT např. u asymetrických kapacitátorů [17]. U Liiontbaterií (pseudokapacitátorech) lze využít C-anodový materiál s následující redox reakcí [18]:

 $(MnO_2)_{pevná} + M^+ + e \rightarrow MnOOM$

 $M=Li^+, Na^+, K^+$

Elektrolyty používané při aplikaci elektrod nanokompozitů MnO_x mohou být vodné roztoky (solí (Na₂SO₄) kyselin, zásad), gelové, organické či iontové kapaliny [3]. Mimo využití jako elektrodový materiál byly kompozitní materiály oxidu manganu na C-nosiči aplikovány i jako sorpční materiál [19] pro ionty arsenu, olova a mědi [20] z vodného prostředí. Plánuje se rovněž jejich aplikace při katalytickém rozkladu vody na vodík a kyslík [21].

Experimentální část

Použité chemikálie

-Biochar (produkt pyrolýzy biomasy-Biouhel, Zlín s.r.o.) o sumárním vzorci $\rm C_{14}O$ s 2 % znečištěním solí Si, Al, K, Ca, Mg;

-KMnO₄, HCl, C₂H₅OH, kyselina askorbová (Sigma Aldrich);



Použité přístroje

-Analýza SEM: Skenovací elektronový mikroskop FEI Quanta 650 FEG (FEI, USA); -Měření TGA/DSC2 Mettler- Toledo;

Přípravy produktů A-E a Bs

Přípravy kompozitů byly realizovány na popsaných principech redukce vodných roztoků manganistanu draselného mikrovlnným zářením, HCl, C_2H_5OH a navíc kyselinou askorbovou. Pro uhlíkatý nosič jsme měli volbu mezi grafen oxidem, jeho redukovanou formou či produktem tzv. zelené ekonomiky, biocharem, pro který jsme se následně rozhodli. Mimo kompozit byl připravený tzv. *birnessite* [19] oxid s vrstevnatou strukturou s mocenstvím manganu+3+4 a to redukcí manganistanu kyselinou chlorovodíkovou bez přítomnosti biocharu.

Produkt A (mikrovlnné záření)

Do baňky byl předložen Biochar (5 g) s 90 ml destilované vody a za intenzivního míchání přidáván KMNO₄ (4 g). Směs byla 1 hodinu míchána při laboratorní teplotě mikrovlnnému záření po dobu 5-7 min. Následovala filtrace, promytí destilovanou vodou a etanolem a po sušení 12 hodin při 60-70 °C, hmotnost získaného produktu 7,25 g (31 % nárůst hmotnosti) Produkt B (HCl)

V baňce se rozpustilo v 60 ml destilované vody 4 g KMnO₄ a přidal se biochar (5 g) směs se vyhřála na cca 60 °C a při této teplotě se po kapkách přidalo 4 ml koncentrované HCl a to vše za intenzivního míchání, směs byla dále ještě jednu hodinu míchána, poté ochlazena na laboratorní teplotu, následovala filtrace a důkladné promytí destilovanou vodou a C₂H₅OH. Sušení filtrátu 12 hodin při 60-70 °C, hmotnost získaného produktu 7,29 g (31 % nárůst hmotnosti).

Produkt C (C₂H₅OH)

V baňce se smíchal biochar (5 g) s roztokem 4 g KMnO₄ v 90 ml destilované vody zamíchání se po kapkách se přidal C₂H₅OH (80 ml). Směs se míchala 1 hodinu a poté následovala filtrace, promytí destilovanou vodou a etalonem. Následovalo sušení 12 hodin při 60-70 °C, hmotnost získaného produktu 8,2 g (39 % nárůst hmotnosti).

Produkt D (kyselina askorbová)

V baňce se v 90 ml destilované vody rozpustil KMnO₄ (4 g) a přidal biochar (5 g) po promíchání byla postupně přidána kyselina askorbová a směs byla míchána na vodní lázni při teplotě 50-60 °C po dobu 3 hodin. Poté následovala filtrace, promytí destilovanou vodou a etanolem, následovalo sušení při 60-70 °C, hmotnost získaného produktu 7,4 g (32% nárůst hmotnosti).

Produkt Bs (Birnessite) -Postup experimentu je totožný jako u produktu B, až na to, že nebyl přítomen biochar..

Výsledky experimentů

Chemické složení připravených produktů a jejich morfologie

Připravené produkty, výchozí biochar a výsledek tzv. slepého pokusu, tj. redukce manganistanu kyselinou chlorovodíkovou bez přítomnosti biocharu (dle literatury [3] cesta



k přípravě sloučeniny birnesitte Mn^{3+} - Mn^{4+}) byly podrobeny elementární mikroanalýze (EDS) a získané výsledky jsou uvedeny v Tabulce 1.

Z výsledků analýzy je patrno, že v produktu B je největší obsah manganu, nejméně manganu obsahoval produkt D- což je produkt po redukci kyselinou askorbovou, zde je obsah manganu v podstatě o 100 % nižší než v produktech A,B,C. Na obrázku 2 jsou uvedeny elektronické snímky povrchů produktu A-D s různým uspořádáním oxidů manganu v uhlíkatém skeletu biocharu, biochar a birnesitte.

Produkt	Obsah Mn (hm %)	Empirické vzorce produktů vztaženo k Mn vztaženo k MnOx	
A (mikrovlnné	27,1	C _{7,8} O _{2,4} Mn	C _{7,8} O _{2,4} MnO ₂
záření)			
B (HCl)	39,3	C _{4,6} O _{1,5} Mn	$C_{9,2}$ Mn ₂ O ₃
C (C ₂ H ₅ OH)	30,6	C _{6,4} O _{2,2} Mn	C _{6,4} O _{0,2} MnO ₂
D (kyselina	14,0	C _{15,8} O _{7,5} Mn	C15,8 O5,5 MnO2
askorbová)			
E biochar	0	C ₁₄ O	C ₁₄ O
Bs (birnessite)	61,4	Mn ₃ O ₅	Mn ₃ O ₅
			$(Mn_2O_3-MnO_2)$

Tabulka 1 - Elementární spektrální mikroanalýza (EDS) produktů A-D, biocharu a birnessite



Obr. 2 - Elektronové snímky povrchu produktů(A-D), biocharu (E), birnessite (Bs)

Tepelná stabilita produktů (A-D), výchozího biocharu (E) a birnessite (BS)

Pomocí TGA analýzy (Obrázek 3) byl prokázán základní rozdíl tepelné stability produktů A-D, t.j. kompozitu biochar- MnO_x a výchozího biocharu. Při teplotě cca 600 °C je ukončen rozklad všech kompozitů, a to je hodnota, kdy teprve začíná hlavní rozklad biocharu. Mezi testovanými kompozity je tepelně nejstabilnější produkt D (Tabulka 2). Jeho rozklad je provázen 3 exoefekty (viz Obr. 6, Tab. 2 a 3.), na rozdíl od produktů A-C, kde byly identifikovány 2 exoefekty, rovněž tak průběh křivek TGA a DSC je u těchto produktů obdobný viz Obr. 3-5. Slabé endoefekty v rozmezí 70-80 °C jsou pravděpodobně způsobeny dehydratací (desorpce H₂O) s váhovým úbytkem 7-8 %. Produkt D má ednoefekt až při teplotě 147 °C s váhovým úbytkem 2,4 hm %. Tepelný rozklad biocharu probíhá bez endoefektu.

Biochar (uhlíkatá sloučenina) prokázal své redukční schopnosti při reakci s roztokem manganistanu draselného za iniciace mikrovlnného záření, kde se za předpokládá tento reakční průběh :

 $2KMnO_4 + 3C + H_2O \rightarrow MnO_2 + 2KHCO_3 + CO$

Dále lze předpokládat jeho redukční role [21], které se projeví při tepelném namáhaní připravených kompozitů a příslušné reakční efekty odpovídající redukci MnO₂.

 $2MnO_2 + C \rightarrow Mn_2O_3 + CO (CO_2)$ $3MnO_3 + C \rightarrow Mn_3O_4 + CO (CO_2)$ $Mn3O_4 + C \rightarrow 3MnO + CO$ $MnO + C \rightarrow MnO_x + (1-x) CO$

Tyto úvahy podporuje porovnání hodnot obsahu manganu v připravených produktech s hodnotou hmotnosti zbytku vzorku po tepelném rozkladu (Tab. 4). Kde může být x menší něž 1 (x \leq 1), nelze ale vyloučit i vznik karbidu manganu Mn₃C.Role aktivního uhlíku – biocharu byl prokázán při tzv. "slepém pokusu" a to je redukce roztoku manganistanu bez přítomnosti biocharu. Připravený oxid manganu (birnesitte MnO₂-Mn₂O₃) podlehl tepelnému rozkladu do 1200 °C je N₂ 25 hm % a do teploty 1400 °C to činilo 29 hm % celkové hmotnosti vzorku. Hlavní váhový úbytek (cca 15 %) při tepelném rozkladu byl v teplotním rozsahu 40-200 °C za současného endoefektu s dvěma maximy při 68 ° a 132 °C s minimálním tepelným zabarvením (viz Obr. 8), který pravděpodobně způsobuje morfologické změny (deoxidace, dehydroxylace) a vlhkost. Další endoefekty jsou s teplotními maximy při 889 °C a 976 °C s minimálním váhovým úbytkem 4 hm %. Byl identifikován jeden exoefekt při 477 °C s váhovým přírůstkem necelé 1 °a s minimálním tepelným zabarvením 155 J/g.



Obr. 3 - TGA a DSC analýza u produktů A



Obr. 4 - TGA a DSC analýza u produktů B







Obr. 6 - TGA a DSC analýza u produktů D



Obr. 7 - TGA a DSC analýza u produktů biocharu E



Obr. 8 - TGA a DSC analýza u produktů birnesitte Bs



Produkt A-D a	Α	В	С	D	Е
Biochar E					(biochar)
Počáteční teplota rozkladu [°C]	210	210	210	240	250
Teplota po ukončení rozkladu [°C]	580	570	570	650	730

Tabulka 2 - Počátek a konec exotermního rozkladu produktů A-D a biocharu

Produkt a	Α	B	С	D	Ε
bicohar					
Teplota	388	náznak	374	342	662
exotermních	502	370	496	407	
max. [°C]		485*		525	

* spojitý přechod

Tabulka 3 - Teploty exotermních efektů v maximech

Produkt a biochar	Α	В	С	D	Ε
Hmotnostní zbytek [hm%] po ukončení rozkladu	35,6	29,7	34,5	17,7	9,9

Tabulka 4 - Hmotnostní zbytek produktů a biocharu po tepelném rozkladu

Fytotoxicita

Pro testování účinku produktů kompozitu Biochar-MnOx na klíčící rostliny jsme využili citlivosti klíčících semen hořčice bílé *Sinapis alba*, salátu hlávkového *Lactuca sativa*, řeřichy seté *Lepidium sativum* a ředkve seté *Raphanus sativus* v počátečních stadiích vývoje rostliny na jedovaté látky (OECD Metodika 208/1984). Navážky jednotlivých produktů se pohybovaly v rozmezí cca 0,1-0,11 g. Pro každé ředění se vypočítá aritmetický průměr délky kořenů L v mm z obou paralelních stanovení a vypočítá se inhibice I (popř. stimulace) růstu kořene v toxické látce v porovnání s nasazenou kontrolou. Inhibice nebo stimulace růstu kořene se vypočítá podle vzorce:

$$I = \frac{(L_c - L_v)}{L_c} \cdot 100 \tag{4}$$

kde je: I inhibice nebo stimulace růstu kořene (%)

 $I < 0 \dots$ stimulace

 $I > 0 \dots$ inhibice

 L_c průměrná délka kořene v kontrole (mm)

L_v průměrná délka kořene ve vzorku (mm)



Ukázka výpočtu odečtu délky kořenů pro produkt A:

$I_1 = 16,07 > 0$ (inhibice)

Na Obr. 9-12 je grafický příklad umístění semen hořčice, salátu, řeřichy a ředkve u testovaného produktu A (mikrovlnné záření). Z nich je patrno, že u poloviny vzorků byl přímý kontakt se semenem, druhá polovina vzorků byla umístěná mezi semeny.



Obr. 9 - Výsledná síť u produktu A kompozitu Biochar-MnOx (hořčice bílá)



Obr. 10 - Výsledná síť u produktu A kompozitu Biochar-MnOx (salát hlávkový)



Obr. 11 - Výsledná síť u produktu A kompozitu Biochar-MnOx (řeřicha setá)



Obr. 12 - sledná síť u produktu A kompozitu Biochar-MnOx (ředkev setá)

Hořčice bílá (<i>Sinapis alba</i> L.)				
Produkt	Ø délka kořene přímý	Ø délka kořene v	*I/S	
	kontakt [mm]	systému [mm]		
A (mikrovlnné	19	35,71	Ι	
záření)			16,07	
B (HCl)	7,5	28,33	Ι	
			33,6	
C (C ₂ H ₅ OH)	6,5	27,67	Ι	
			36,38	
D (kyselina	42,5	34,21	Ι	
askorbová)			19,59	
E (biochar)	11,5	43,54	S	
			-2,34	

Tabulka 5 - Souhrnné délky kořenů u testů fytotoxicity pro semena Sinapis alba L.

	Salát hlávkový (<i>Lactuca sativa</i>)				
Produkt	Ø délka kořene přímý kontakt [mm]	Ø délka kořene v svstému [mm]	*I/S		
A (mikrovlnné záření)	14,5	15,04	S -49,06		
B (HCl)	18,0	13,45	S -33,25		
C (C ₂ H ₅ OH)	6,5	12,88	S -27,59		
D (kyselina askorbová)	8	10,3	S -2,12		
E (biochar)	10,5	13,0	S -28,77		

Tabulka 6 - Souhrnné délky kořenů u testů fytotoxicity pro semena Lactuca sativa

Γ

You

ce

ISSN 1339-3189

Řeřicha setá (<i>Lepidium sativum</i>)				
Produkt	Ø délka kořene přímý	Ø délka kořene v	*I/S	
	kontakt [mm]	systému [mm]		
A (mikrovlnné	8	6,12	Ι	
záření)			6,43	
B (HCl)	0	8,64	S	
			-32,1	
C (C ₂ H ₅ OH)	0	6,94	S	
			-6,31	
D (kyselina	0	9,19	S	
askorbová)			-40,53	
E (biochar)	26	7,31	S	
			-10,52	

Tabulka 7 - Souhrnné délky kořenů u testů fytotoxicity pro semena Lepidium sativum

Ředkev setá (<i>Raphanus sativus</i>)				
Produkt	Ø délka kořene přímý	Ø délka kořene v	*I/S	
	kontakt [mm]	systému [mm]		
A (mikrovlnné	54	43,02	Ι	
záření)			0,86	
B (HCl)	53,5	38,9	Ι	
			10,35	
C (C ₂ H ₅ OH)	41,5	39,88	Ι	
			8,1	
D (kyselina	59	37,31	Ι	
askorbová)			14,03	
E (biochar)	61	52,02	S	
			-19,83	

Tabulka 8 - Souhrnné délky kořenů u testů fytotoxicity pro semena Raphanus sativus

*I-inhibice

S-stimulace

U všech semen měl biochar vůči semenům stimulační účinek, nejvíce u salátu, nejmenší u semen hořčice, viz Tabulky V.-VIII. Kompozity měli stimulační účinky vůči semenům salátu a řeřichy, výjimka byla v případě produktu A, kde byla však nízká inhibice. Nejvyšší stupeň inhibice růstu kořenů a to u všech kompozitů byla vůči semenům hořčice bílé. V případě ředkve, je délka kořínků větší při přímém kontaktu s kompozitem, než byl průměr systému. V případě semen řeřichy, byl zaznamenán při přímém kontaktu s produkty B, C, D nulový růst kořene, i když systém jako celek se choval stimulačně.

Záver

Redukcí manganistanu draselného různými činidly v prostředí biocharu se připravily produkty (kompozity) oxidů manganu s biocharem. Tyto kompozity lze aplikovat jako elektrodový materiál do elektronických článků či v superkapacitátorech. Kombinace C- biocharu v přítomnosti oxidů manganu se projevila v průběhu tepelného rozkladu. Rozklad probíhal exotermně, při nižší teplotě, něž u výchozího biocharu. Tepelná stabilita připravených

kompozitů byla nižší než biocharu i podvojného oxidu- birnessitu. Přítomnost oxidů manganu ovlivnila i výsledky fytotoxicity, biochar bez manganu měl vůči všem testovaným semenům stimulační účinek. Odlišné chování různých semen při testech fytotoxicity se projevila i v našem případě. U semen hořčice bílé a ředkve seté, částečně řeřichy seté docházelo k inhibici semen (pokles růstu) u všech produktů s obsahem manganu, na rozdíl od hlávkového salátu, kde byla zjištěna stimulace kořenového růstu.

Tento článok odporúčal na publikovanie vo vedeckom časopise Mladá veda: doc._Ing. Et Ing.Karel klouda, Ph.D. M.B.A

Příspěvek byl vypracovaný v rámci projektu Studentské grantové soutěže "Příprava nových nanomateriálů na bázi uhlíku a jejich modifikací na kompozity nanokovů pomocí nových cest a monitorování vztahu nanomateriálů k ŽP." Číslo projektu SP2017/95.

Použitá literatúra

- LU, Xihong, Minghao YU, Gongming WANG, Yexiang TONG a Yat LI. Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications. *Energy & Environmental Science* [online]. 2014, 7(7), 2160–2181. ISSN 1754-5706. Dostupné z: doi:10.1039/C4EE00960F.
- FAN, Xueliu, Xuli CHEN a Liming DAI. 3D graphene based materials for energy storage. *Current Opinion* in Colloid & Interface Science [online]. 2015, 20(5), 429–438. ISSN 1359-0294. Dostupné z: doi:10.1016/j.cocis.2015.11.005.
- 3. VARGHESE, Seba S., Sunil LONKAR, K. K. SINGH, Sundaram SWAMINATHAN a Ahmed ABDALA. Recent advances in graphene based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, 218, 160–183. ISSN 0925-4005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2015.04.062.
- SUBRAMANIAN, V., Hongwei ZHU a Bingqing WEI. Synthesis and electrochemical characterizations of amorphous manganese oxide and single walled carbon nanotube composites as supercapacitor electrode materials. *Electrochemistry Communications* [online]. 2006, 8(5), 827–832. ISSN 1388-2481. Dostupné z: doi:10.1016/j.elecom.2006.02.027.
- CHEN, Wei, Zhongli FAN, Lin GU, Xinhe BAO a Chunlei WANG. Enhanced capacitance of manganese oxide via confinement inside carbon nanotubes. *Chemical Communications* [online]. 2010, 46(22), 3905– 3907. ISSN 1364-548X. Dostupné z: doi:10.1039/C000517G.
- ZHANG, Li Li, Rui ZHOU a X. S. ZHAO. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2010, 20(29), 5983–5992. ISSN 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/C000417K.
- WANG, Yan, Zhiqiang SHI, Yi HUANG, Yanfeng MA, Chengyang WANG, Mingming CHEN a Yongsheng CHEN. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2009, 113(30), 13103–13107. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp902214f.
- ZHU, Yanwu, Shanthi MURALI, Meryl D. STOLLER, K. J. GANESH, Weiwei CAI, Paulo J. FERREIRA, Adam PIRKLE, Robert M. WALLACE, Katie A. CYCHOSZ, Matthias THOMMES, Dong SU, Eric A. STACH a Rodney S. RUOFF. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science* [online]. 2011, 332(6037), 1537–1541. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Dostupné z: doi:10.1126/science.1200770.
- LIU, Chenguang, Zhenning YU, David NEFF, Aruna ZHAMU a Bor Z. JANG. Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. *Nano Letters* [online]. 2010, 10(12), 4863–4868. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl102661q.

- JIANG, Hao, Jan MA a Chunzhong LI. Mesoporous Carbon Incorporated Metal Oxide Nanomaterials as Supercapacitor Electrodes. *Advanced Materials* [online]. 2012, 24(30), 4197–4202. ISSN 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201104942.
- ZHU, S., H. ZHOU, M. HIBINO, I. HONMA a M. ICHIHARA. Synthesis of MnO2 Nanoparticles Confined in Ordered Mesoporous Carbon Using a Sonochemical Method. *Advanced Functional Materials* [online]. 2005, 15(3), 381–386. ISSN 1616-3028. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.200400222.
- DONG, Xiaoping, Weihua SHEN, Jinlou GU, Liangmin XIONG, Yufang ZHU, Hua LI a Jianlin SHI. MnO2-Embedded-in-Mesoporous-Carbon-Wall Structure for Use as Electrochemical Capacitors. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2006, 110(12), 6015–6019. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp056754n.
- WEI, Lu a Gleb YUSHIN. Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors. *Nano Energy* [online]. 2012, 1(4), 552–565. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2012.05.002.
- 14. BASRI, N. H. a B. N. M. DOLAH. Physical and electrochemical properties of supercapacitor electrodes derived from carbon nanotube and biomass carbon. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013, 8, 257–273.
- 15. WANG, Yong-Gang, Wen WU, Liang CHENG, Ping HE, Cong-Xiao WANG a Yong-Yao XIA. A Polyaniline- Intercalated Layered Manganese Oxide Nanocomposite Prepared by an Inorganic/Organic Interface Reaction and Its High Electrochemical Performance for Li Storage. *Advanced Materials* [online]. 2008, 20 [vid. 2017-09-06]. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200701708.
- MENG, Fanhui, Xiuling YAN, Ye ZHU a Pengchao SI. Controllable synthesis of MnO2/polyaniline nanocomposite and its electrochemical capacitive property. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2013, 8(1), 179. ISSN 1556-276X. Dostupné z: doi:10.1186/1556-276X-8-179.
- ZHAI, Teng, Fuxin WANG, Minghao YU, Shilei XIE, Chaolun LIANG, Cheng LI, Fangming XIAO, Renheng TANG, Qixiu WU, Xihong LU a Yexiang TONG. 3D MnO2–graphene composites with large areal capacitance for high-performance asymmetric supercapacitors. *Nanoscale* [online]. 2013, 5(15), 6790– 6796. ISSN 2040-3372. Dostupné z: doi:10.1039/C3NR01589K.
- YAN, Jun, Qian WANG, Tong WEI a Zhuangjun FAN. Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. *Advanced Energy Materials* [online]. 2014, 4(4), n/a-n/a. ISSN 1614-6840. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201300816.
- WANG, Shengsen, Bin GAO, Yuncong LI, Ahmed MOSA, Andrew R. ZIMMERMAN, Lena Q. MA, Willie G. HARRIS a Kati W. MIGLIACCIO. Manganese oxide-modified biochars: Preparation, characterization, and sorption of arsenate and lead. *Bioresource Technology* [online]. 2015, 181, 13–17. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2015.01.044.
- ZHOU, Li, Yifan HUANG, Weiwen QIU, Zhanxiang SUN, Zhongqi LIU a Zhengguo SONG. Adsorption Properties of Nano-MnO2–Biochar Composites for Copper in Aqueous Solution. *Molecules* [online]. 2017, 22(1), 173. Dostupné z: doi:10.3390/molecules22010173.
- 21. METTE, Katharina, Arno BERGMANN, Jean-Philippe TESSONNIER, Michael HÄVECKER, Lide YAO, Thorsten RESSLER, Robert SCHLÖG4L, Peter STRASSER a Malte BEHRENS. Nanostructured Manganese Oxide Supported on Carbon Nanotubes for Electrocatalytic Water Splitting. *ChemCatChem* [online]. 2012, 4(6), 851–862. ISSN 1867-3899. Dostupné z: doi:10.1002/cctc.201100434.