

Suzana Sopčić, Marijana Kraljić Roković, Zoran Mandić

Višnja Horvat Radošević*, Krešimir Kvastek*

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

*Institut Ruđer Bošković

Uporaba polimera i njihovih kompozita s rutenijevim oksidom kao aktivnih elektrodnih materijala u elektrokemijskim superkondenzatorima

ISSN 0351-187

UDK 678.7:546.96

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Received / Priljeno: 10. 12. 2009.

Accepted / Prihvaćeno: 7. 7. 2010.

Sažetak

U radu su pripravljene i elektrokemijski ispitane elektrode od različitih kompozitnih materijala potencijalno primjenjivih za izradbu elektrokemijskih superkondenzatora. Komponente kompozitnog materijala su rutenijev oksid i polianilin (PANI) kao elektroaktivne elektrodne tvari, te *Nafion*[®] (*etansulfonil fluorid*, 2-[1-[difluoro-[(trifluoroetenil)oksi]metil]-1,2,2,2-tetrafluoroetoksi]-1,1,2,2-tetrafluoro- tetrafluoroetenil) i poli(viniliden-fluorid) kao veziva. Elektrode su priređene nakapavanjem suspenzije različitih količina rutenijeva oksida u otopinama odgovarajućeg veziva na elektrodu od staklastog ugljika. Polianilin se na tako pripremljenim elektrodama sintetizirao postupkom cikličke voltametrije uz različit broj ciklusa promjene potencijala. Elektrokemijska svojstva kompozitnih elektroda ispitivana su metodama cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Rezultati su analizirani sa stajališta dobivenih specifičnih kapaciteta kompozita te mehanizma elektrokemijskog procesa nabijanja i izbijanja. Pokazano je da elektrokemijska svojstva kompozitnih elektroda ovisu u velikoj mjeri o omjerima količina pojedinih komponenti, kao i o vrsti veziva. Najbolja svojstva dobivena su s poli(viniliden-fluoridom) kao vezivom, kod kojega se postiže mnogo više iskorištenje mase RuO₂, a kod najvećeg omjera rutenijev oksid/poli(viniliden-fluorid) postižu se specifični kapaciteti kompozita iznad 500 F/g. Depozicijom polianilina na ovaj kompozit, specifični kapaciteti kompozita povećavaju se i do 700 F/g. Razlika u ponašanju između dvaju veziva objašnjena je njihovim različitim fizikalno-kemijskim svojstvima i ulogom koju imaju u strukturi priređenih kompozita.

KLJUČNE RIJEČI:

elektrokemijski superkondenzatori

Nafion[®]

polianilin

poli(viniliden-fluorid)

rutenijev oksid

KEY WORDS:

electrochemical supercapacitors

Nafion[®]

poly(vinylidene fluoride)

polyaniline

ruthenium oxide

Use of Polymers and their Composites with Ruthenium Oxide as Active Electrode Materials in Electrochemical Supercapacitors

Abstract

The composite electrodes consisting of ruthenium oxide and polyaniline as active electrode materials, as well as poly(vinylidene fluoride) and *Nafion*[®] (*ethanesulfonyl fluoride*, 2-[1-[difluoro-[(trifluoroethenyl)oxy]methyl]-1,2,2,2-tetrafluoroethoxy]-1,1,2,2-tetrafluoro- tetrafluoroethylene) as binders were synthesized and investigated as electrode materials for applications in electrochemical supercapacitors. The composite electrodes were synthesized by casting a suspension of different amounts of ruthenium oxide in the solutions of the corresponding binders onto the glassy carbon electrodes. Various quantities of polyaniline were deposited onto the composite electrodes by the cyclic voltammetry method using different number of potential cycles. The electrochemical properties of the composite electrodes were investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy techniques. The specific capacitances obtained were compared and the charging/discharging mechanism was elucidated. The results show that the overall properties of the composite electrodes strongly depend on the quantities of different components in the mixture and the type of the binder. The best electrochemical properties were achieved when poly(vinylidene fluoride) was used as a binder. In this case utilization of RuO₂ was maximized and specific capacitance higher than 500 F/g was achieved. After the deposition of PANI on this composite, specific capacitance was increased to 700 F/g. The difference in the behaviour between two binders is explained by the difference in their physical and chemical properties and the different role they assume in the resulting composite materials.

Uvod / Introduction

Elektrokemijski kondenzatori (EC) su elektrokemijski pretvornici energije, važni tijekom uporabe kada se zahtijevaju kratki, visokostrujni impulsi. Za razliku od konvencionalnih kondenzatora, EC skladište električnu energiju elektrostatičkim razdvajanjem električnog naboja na granici faza čvrsto/kapljevito.^{1,2} Razdvajanje naboja odvija se u električnom dvosloju u otopini tik uz elektrodu, pa se ovi kondenzatori nazivaju i kondenzatorima na bazi električnog dvosloja (e. *electrical double-layer capacitors*). Zbog velike specifične površine pojedinih elektrodnih tvari (kao što je npr. ugljik u svojim različitim modifikacijama i formama) mogu se postići vrlo visoki kapaciteti kondenzatora, koji se stoga nazivaju superkondenzatorima. U ovu skupinu ubrajaju se i tzv. pseudokondenzatori, koji skladište dodatni naboj putem elektrokemijskih redoksnih reakcija koje se odvijaju na elektrodi (faradejske reakcije).¹ Ovoj skupini tvari pripadaju oksidi i nitridi prijelaznih metala, kao i električno vodljivi polimeri. Za razliku od ostalih tvari i materijala čije se faradejske reakcije rabe u galvanskim člancima, elektrokemijske reakcije navedenih tvari i materijala odvijaju se bez promjene strukture ili njihovih faza. Redokсна reakcija, ili dovođenje ili odvođenje naboja (e. *charging/discharging*),

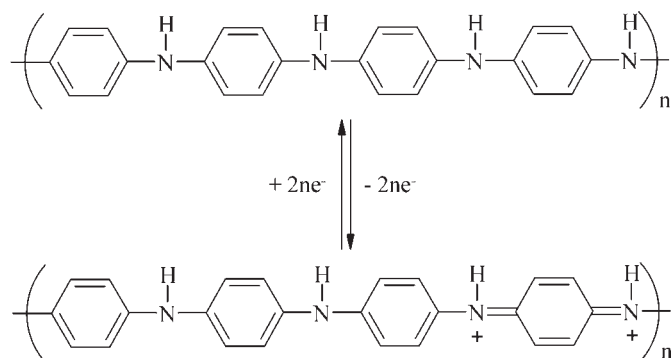
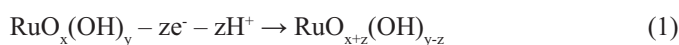
rezultira ulaskom i izlaskom odgovarajućih iona iz otopine u materijal elektrode. Kod oksida prijelaznih metala najčešće se radi o protonu, a kod električno vodljivih polimera o anionu prisutnom u elektrolitu.

Cilj ovog rada je optimirati pripremu kompozitnoga elektrodnog materijala pripravljenoga od polianilina, RuO₂ i polimernog veziva sa stajališta elektrokemijskog ponašanja i veličina specifičnoga kapaciteta te rasvijetliti utjecaj pojedinih komponenti kompozitnih elektroda na dobivene specifične kapacitete i ukupna svojstva elektroda pogodnih za primjenu u elektrokemijskim superkondenzatorima.

Priprava ispitnih tijela / Preparation of specimens

U ovom radu pripravljene su kompozitne elektrode sastavljene od RuO₂ kao materijala koji pokazuje najbolja kapacitivna svojstva³ i polianilina kao vodljivog polimera.⁴

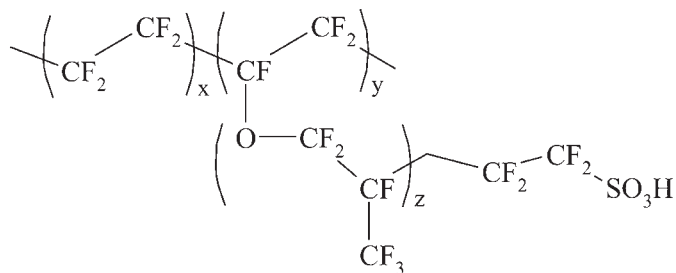
Reakcija izbijanja/nabijanja RuO₂ prikazana je jednadžbom (1), a za kapacitivna svojstva polianilina dijelom je odgovoran i prijelaz emeraldinskoga u leukoemeraldinski oblik polianilina i obrnuto (slika 1).



SLIKA 1 – Redokсна reakcija prijelaza leukoemeraldin/emeraldin

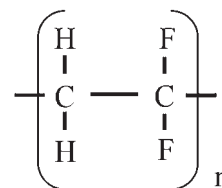
FIGURE 1 – Leucoemeraldine/emeraldine redox transition

Kombinacijom ovih dvaju materijala mogu se postići pozitivni sinergijski učinci i zaobići nedostaci pojedinog materijala. To se u prvom redu odnosi na relativno usko područje potencijala u kojem polianilin pokazuje kapacitivno ponašanje⁴ i nedostupnost dubljih slojeva rutenijeva oksida za reakcije oksidacije i redukcije.^{5,6} Kompozitne smjese pripravljene su u prisutnosti dvaju polimernih veziva, *Nafion*[®] i poli(vinil-difluorida) (PVDF). *Nafion*[®] (slika 2) je ionomer koji ima veliku primjenu kao proton-izmjenjivačka membrana (*proton-exchange membrane*, PEM) i ne posjeduje redokсна svojstva.⁷ Postojanost prema oksidaciji i redukciji s jedne strane te dobra ionska vodljivost s druge strane otvaraju velike mogućnosti *Nafion*[®] i sličnim materijalima za uporabu kao čvrstih elektrolita u elektrokemijskim izvorima struje.⁸ Osim toga, *Nafion*[®] je dobro vezivo, i uz veliku poroznost olakšava pripremu elektrodnih materijala vrlo visoke površine, što povoljno djeluje na gustoću snage i gustoću energije elektrokemijskog uređaja. U kombinaciji s polianilinom, npr. ako se polianilin priredi unutar porozne strukture *Nafion*[®], sulfonske skupine *Nafion*[®] mogu djelovati kao ugrađeni protuioni u strukturi polianilina, pretvarajući polianilin iz anionsko-izmjenjivačkog u kationsko-izmjenjivački polimer. Na ovaj način bi i polianilin i RuO₂ postali kationsko-izmjenjivački materijali, što bi moglo vrlo povoljno djelovati na ukupne kapacitete kompozitnih elektroda. Utjecaj ionomerskih svojstava *Nafion*[®] na elektrokemijska svojstva kompozitnih elektroda uspoređen je s PVDF-om kao vezivom (slika 3). PVDF nema ionizirajućih skupina,⁹ pa se očekuje razlika u elektrokemijskom ponašanju priređenih elektroda s PVDF-om u usporedbi s onima priređenima s *Nafionom*[®] kao vezivom.



SLIKA 2 – Kemijska struktura *Nafion*[®]

FIGURE 2 – Chemical structure of *Nafion*[®]



SLIKA 3 – Kemijska struktura poli(viniliden-fluorida)

FIGURE 3 – Chemical structure of poly(vinylidene fluoride)

Eksperimentalni dio / Experimental part

Postupak pripreme kompozitnih elektroda / Preparation of composite electrodes

Kompozitni materijali nanoseni su na elektrodu od staklastog ugljika (*glassy carbon*, GC). Prije svakog mjerenja GC elektroda polirana je Al₂O₃ prahom do zrcalnog sjaja, isprana redestiliranom vodom i odmašćena u etanolu. Na tako priređenu GC elektrodu nakapana je suspenzija RuO₂ hidrata (*Aldrich*) u 0,5 ml 5-postotne otopine *Nafion*[®] (*Aldrich*) u izopropil alkoholu ili u 0,5 ml 1-postotne otopine PVDF-a (*Aldrich*) u *N*-metil-pirolidonu. Prije nanošenja suspenzija je dobro homogenizirana u ultrazvučnoj kupelji. Nakon nanošenja elektrode su sušene u vakuumu tijekom 24 sata pri temperaturi od 60 do 80 °C. Na tako priređene elektrode nanosene su različite količine polianilina metodom cikličke voltametrije u rasponu potencijala od $E_p = -0,1$ V do $E_k = 0,9$ V i uz brzinu promjene potencijala, $v = 50$ mV/s. Detaljan sastav kompozitnih elektroda ispitivanih u ovom radu i njihove oznake dani su u tablici 1.

TABLICA 1 – Sastav kompozitnih elektroda

TABLE 1 – Composition of composite electrodes

| Elektroda / <i>Electrode</i> | RuO ₂ , mg | <i>Nafion</i> [®] , mg | PVDF, mg |
|------------------------------|-----------------------|---------------------------------|----------|
| RN11 | 0,04 | 0,4 | - |
| RN12 | 0,10 | 0,4 | - |
| RN13 | 0,46 | 0,4 | - |
| RN21 | 0,10 | 0,1 | - |
| RN22 | 0,04 | 0,1 | - |
| RP1 | 0,04 | - | 0,10 |
| RP2 | 0,10 | - | 0,10 |
| RP3 | 0,46 | - | 0,10 |

Ispitivanje elektrokemijskog ponašanja i kapacitivnih svojstava kompozitnih elektroda / Study of electrochemical behaviour and capacitance properties of composite electrodes

Ispitivanja kapacitivnih svojstava pripremljenih kompozitnih elektroda u $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ provedena su metodama cikličke voltametrije (CV) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Sva elektrokemijska mjerenja provedena su u klasičnom troelektrodnom sustavu uz ispitivanu elektrodu (geometrijske površine od $0,07 \text{ cm}^2$) kao radnu elektrodu, Pt lim kao protuelektrodu i Ag/AgCl referentnu elektrodu.

CV se provodila u u rasponu potencijala od $E_p = -0,1 \text{ V}$ do $E_k = 1,0 \text{ V}$, uz brzinu promjene potencijala, $\nu = 50 \text{ mV/s}$. EIS mjerenja rađena su na *dc* potencijalu od 450 mV i u području frekvencija $10^5 - 10^2 \text{ Hz}$. Mjerenja su provedena pri pet frekvencija po dekadi i uz *ac* sinusoidalni oblik napona amplitude $\pm 5 \text{ mV}$. Za sva elektrokemijska mjerenja upotrijebljen je potenciostat (EG&G Princeton Applied Research, model 263A, zemlja), a za EIS mjerenja i fazno osjetljivi detektor (EG&G Princeton Applied Research, model 5210).

Rezultati i rasprava / Results and discussion

Rezultati provedenih eksperimenata pokazuju da elektrokemijsko ponašanje priređenih elektroda, kao i dobiveni specifični kapaciteti znatno ovise o sastavu kompozita, masi pojedinih komponenti, ali i njihovu međusobnom omjeru.

Na slici 4a prikazani su ciklički voltamogrami elektrode RN11, snimljeni u $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ prije (PANI0) i nakon prva 4 ciklusa depozicije polianilina (PANI1 - PANI4). Iz slike se vidi da ciklički voltamogram rutenijeva oksida (PANI0) u području potencijala od $-0,1 - 1,0 \text{ V}$ pokazuje dobro poznat strujni plato, karakterističan za elektrode koje pokazuju kapacitivno ponašanje.^{1,2} Depozicijom polianilina na tako priređenu elektrodu dolazi do porasta gustoće struje. Na potencijalima od oko $0,2 \text{ V}$ pojavljuje se strujni vršak koji odgovara prijelazu leukoemeraldinskoga u emeraldinski oblik polianilina (slika 1).⁴ Na slici 4b prikazani su ciklički voltamogrami kompozitne elektrode RP1. Mnogo više vrijednosti mjerenje gustoće struje upućuju na znatan pozitivan efekt PVDF-a, no slično kao i za elektrodu RN11 s *Nafionom*[®] kao vezivom, s količinom deponiranog polianilina dolazi do promjene visine i oblika strujnog odziva RuO_2 .

Specifični kapacitet elektrode, C_s , iz cikličkih voltamograma može se odrediti s pomoću jednadžbe (2):

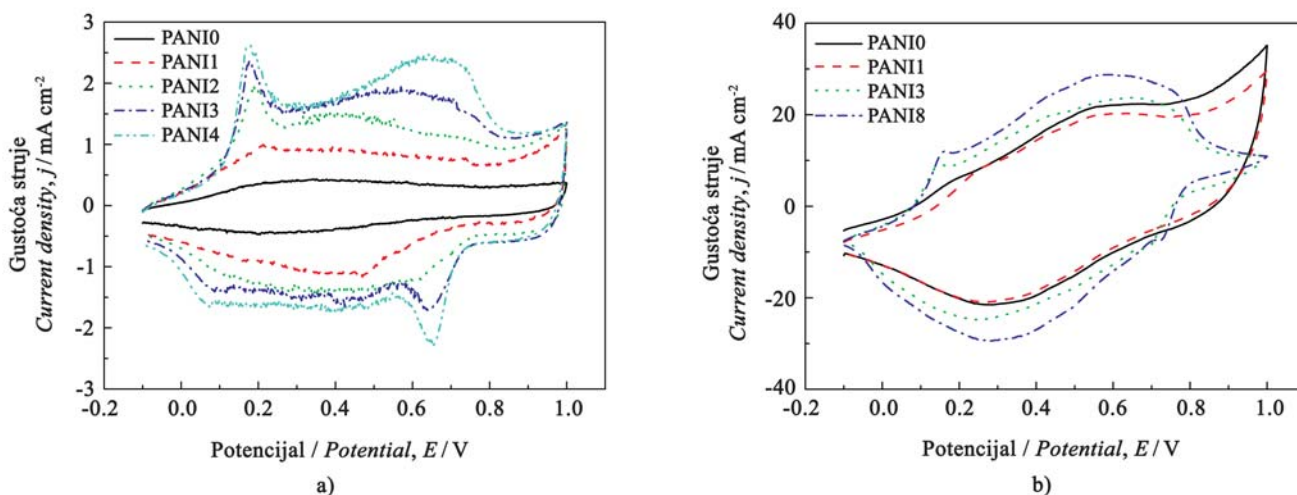
$$C_s = \frac{A}{\nu m_{\text{RuO}_2} \Delta E} \quad (2)$$

gdje je A – površina ispod krivulje u cikličkom voltamogramu, dobivena kao srednja vrijednost anodne i katodne površine (AV), ν – brzina promjene potencijala (V/s), m_{RuO_2} – masa rutenijeva oksida na elektrodi (g) i ΔE – razlika između E_k i E_p u cikličkom voltamogramu ($1,1 \text{ V}$).

Utjecaj veziva na elektrokemijsko ponašanje i kapacitete RuO_2 elektroda / Impact of binders on electrochemical behaviour and RuO_2 electrode capacitances

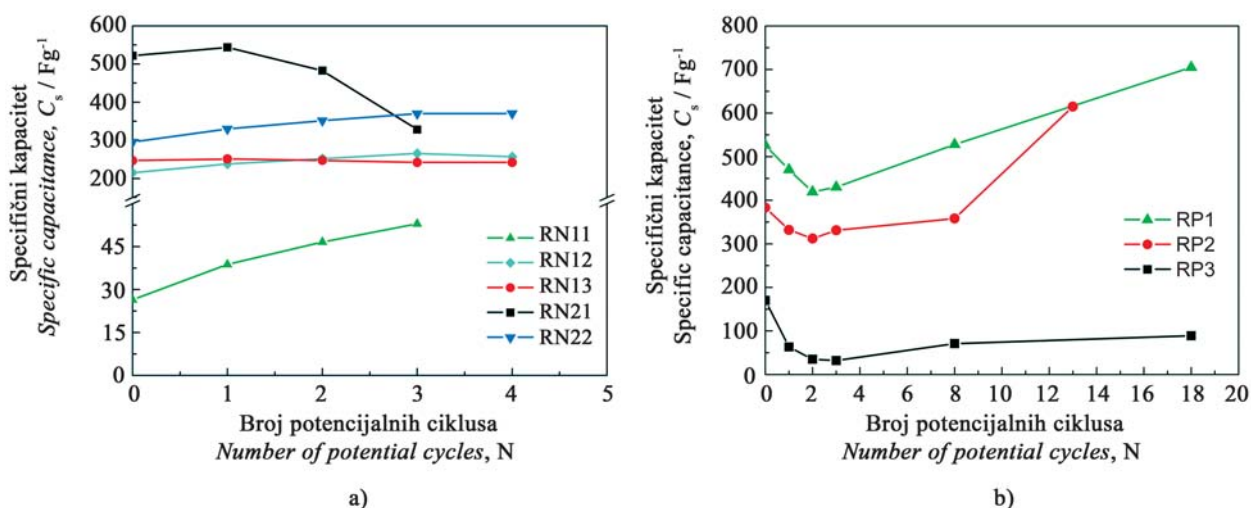
Na slici 5 prikazani su specifični kapaciteti priređenih kompozitnih elektroda s *Nafionom*[®] i PVDF-om kao vezivima, u ovisnosti o broju potencijalnih ciklusa, N , upotrijebljenih prilikom sinteze polianilina.

Na slici 5a primjećuje se da uz konstantnu količinu *Nafiona*[®] specifični kapaciteti elektroda koje su pripravljene od RuO_2 i *Nafiona*[®] ($N = 0$) rastu kako raste količina RuO_2 . Najveći porast zapažen je kod elektrode RN12 u odnosu na RN11, dok s daljnjim povećanjem mase RuO_2 (kompozit RN13) specifični kapacitet ne raste znatno. Također, veći specifični kapaciteti dobiveni su uz manju količinu (kompoziti RN21 i RN22) u usporedbi s većom količinom *Nafiona*[®] (kompoziti RN11 i RN12). Formiranjem polianilina i povećanjem njegove količine do $N = 4 - 5$, specifični kapaciteti rastu znatnije samo za elektrode s manjim količinama RuO_2 (kompoziti RN11 i RN22), dok za ostale elektrode uglavnom rastu slabije ili se uopće ne mijenjaju (kompoziti RN12 i RN13). Određeno smanjenje specifičnoga kapaciteta s povećanjem količine polianilina, i to nakon $N = 2$ pokazuje samo kompozit RN21. Slika 5b pokazuje da su suprotno kompozitnim elektrodama s *Nafionom*[®] kao vezivom, u slučaju PVDF-a kao veziva najmanji specifični kapaciteti dobiveni za elektrodu s najvećom količinom RuO_2 (kompozit RP3), a najveći za elektrodu s najmanjom količinom RuO_2 (kompozit RP1). Unutar $N < 3$ ciklusa sinteze polianilina, specifični kapaciteti se za sve ove elektrode uglavnom smanjuju, dok za $N > 3$ uglavnom rastu. Elektrode s istim količinama RuO_2 i veziva (kompoziti RN21 i RP2) i manjim količinama polianilina (do $N = 4$) pokazuju više specifične kapacitete u slučaju PVDF-a kao veziva. Najveći specifični kapacitet, od 700 F/g , dobiven je za kompozit s PVDF-om kao vezivom, najmanjom količinom RuO_2 (kompozit RP1) i najvećom količinom polianilina, $N = 18$.



SLIKA 4 – Ciklički voltamogrami elektroda u $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$: (a) kompozit RN11 i (b) kompozit RP1

FIGURE 4 – Cyclic voltammograms recorded in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$: (a) composite RN11 and (b) composite RP1



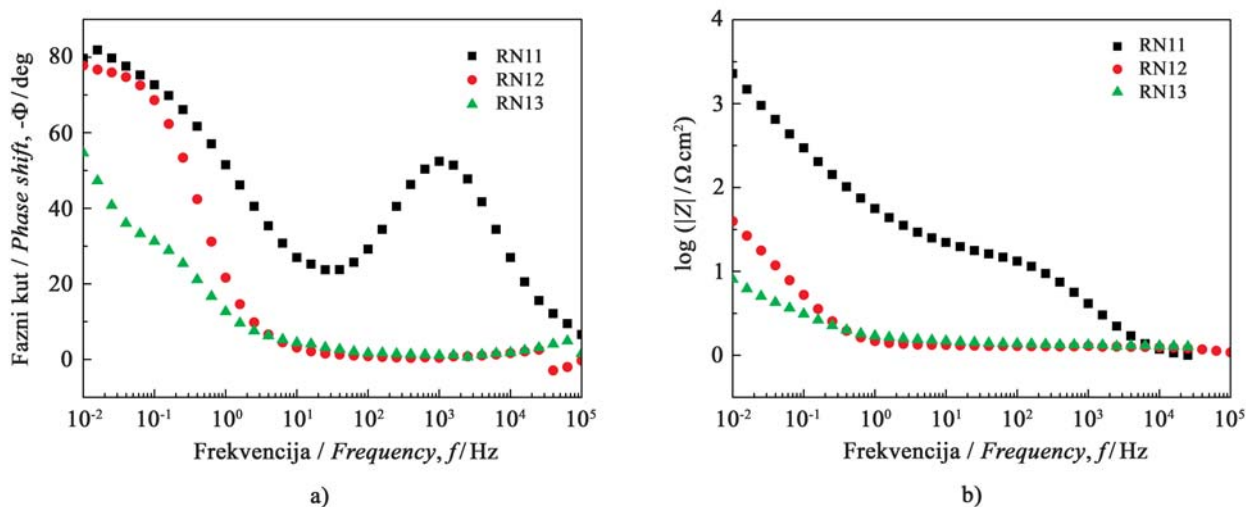
SLIKA 5 – Ovisnost specifičnoga kapaciteta, C_s , o broju potencijalnih ciklusa, N , prilikom sinteze polianilina uz: a) Nafion® i b) PVDF kao vezivo
 FIGURE 5 – Dependence of gravimetric capacitance, C_s , on the number of potential cycles, N , during the polyaniline synthesis

Elektrokemijska reakcija oksidacije i redukcije RuO_2 (jednadžba (1)) rezultira kapacitivnim strujama.¹ Poznato je da RuO_2 u amorfnom i hidratiziranom stanju pokazuje visoke kapacitete, a impedancijski odziv ove reakcije odgovara impedancijskom odzivu serijskog spoja omskog otpora (zbroy otpora otopine elektrolita, elektroničkog otpora RuO_2 , kontaktnog otpora između čestica RuO_2 i GC podloge i otpora prijelazu protona kroz međufazu elektroda/elektrolit) i kapaciteta RuO_2 elektrode.^{5,6,10} Ako je transport protona unutar porozne strukture RuO_2 onemogućen ili spor, onda se ukupni proces sastoji od brže reakcije u kojoj sudjeluju površinski slojevi oksida te sporije reakcije čija je brzina ograničena transportom (difuzijom ili migracijom) protona unutar mase materijala.⁵ U ovom slučaju impedancijski odziv sastojat će se od kapacitivnoga impedancijskog odziva kod viših frekvencija koji karakterizira odvijanje reakcije (1) na površini kompozita te od odziva kod srednjih frekvencija koji karakterizira transport protona unutar kompozita. Transport protona je na granici faza GC/kompozit blokiran, što se kod niskih frekvencija

manifestira kao kapacitivna impedancija.^{5,6,10} Ako je pak i jedna od komponenti omskog otpora osim otpora elektrolita znatno povećana, kapacitivni odziv kod visokih frekvencija dijeli se u impedancijski odziv kapaciteta dvostrukog sloja i kapaciteta nastaloga zbog odvijanja reakcije (1) na površini elektrode.

Na slici 6 dani su Bodeovi prikazi ovisnosti faznoga kuta, Φ , i apsolutne vrijednosti impedancije, $|Z|$, o logaritmu frekvencije, f , za kompozite RN11-RN13 koji su pripremljeni od RuO_2 i Nafiona® ($N=0$).

Na slici 6 vidljivi su očekivani oblici impedancijskog odziva, karakteristični za poroznu RuO_2 elektrodu.^{2,10} Impedancije su najveće za elektrodu s najmanjom (kompozit RN1), a najmanje za elektrodu s najvećom (kompozit RN13) količinom RuO_2 , što je u skladu s literaturnim podacima za RuO_2 elektrode.^{6,10} Za kompozit RN13 kod nižih se frekvencija jasno uočava inhibiranje totalne reakcije kroz proces transporta naboja u unutarnjim slojevima kompozita [5,6]. S druge strane, za elektrodu s najmanjom količinom RuO_2 (kompozit RN1) kod viših se frekvencija vidi utjecaj



SLIKA 6 – Bodeovi prikazi: a) ovisnost faznoga kuta o $\log f$ i b) ovisnost $\log |Z|$ o $\log f$ za kompozite RN11, RN12 i RN13
 FIGURE 6 – Bode plots: a) phase shift vs $\log f$ and b) $\log |Z|$ vs $\log f$ for the RN11, RN12 and RN13 composites

znatnog povećanja jedne od otpornih komponenti (elektroničkog otpora RuO₂, kontaktnog otpora između čestica RuO₂ i GC podloge i/ili otpora prijelazu protona na granici elektroda/elektrolit). Veličine kapaciteta, C_p, procijenjene iz veličina impedancije pri f=0,01 Hz (slika 6b), kao i veličine specifičnih kapaciteta preračunate po gramu RuO₂, C_{imp}, dane su u prva tri stupca tablice 2. Za kompozit RN13 dobivene su samo približne veličine kapaciteta, jer je iz slike 6 vidljivo da pri f=0,01 Hz još nije dobiven čisti kapacitivni odziv impedancije.

TABLICA 2 – Kapaciteti, C_p, određeni iz slika 6b i 7b i specifični kapaciteti, C_{imp}, za različite kompozitne elektrode

TABLE 2 – Gravimetric capacitances, C_p, determined from Figures 6b and 7b as well as capacitances, C_{imp}, for different composite electrodes

| | RuO ₂ + Nafion® | | | RuO ₂ + PVDF | | |
|------------------------------------|----------------------------|-------|--------|-------------------------|--------|-------|
| | RN11 | RN12 | RN13 | RP1 | RP2 | RP3 |
| C _p / F/cm ² | 0,007 | 0,402 | ~ 1,98 | *0,327 | *0,434 | *1,17 |
| C _{imp} / F/g | 12,2 | 281 | ~ 301 | *552 | *303 | *178 |

Rezultati za kompozite s Nafionom® kao vezivom u tablici 2 pokazuju da mjereni i specifični kapaciteti rastu s porastom količine RuO₂ u odnosu na Nafion®. Porast specifičnoga kapaciteta s porastom količine RuO₂ u skladu je sa slikom 5a, gdje se također vidi da za iste mase RuO₂ i različite količine Nafiona® (kompoziti RN11 i RN12 vs. RN21 i RN22), smanjenje količine Nafiona® povoljno djeluje na ukupno povećanje specifičnoga kapaciteta. Uzimajući u obzir da je specifični kapacitet određen integracijom cikličkih voltamograma u rasponu potencijala od 1,1 V, dobiveni kapacitet za elektrodu RN21 iznosi oko 500 F/g, što je samo za oko 30 % manje od najvećega mogućega kapaciteta postignutoga za amorfni i hidratizirani rutenijev oksid (720 F/g).³

Za razliku od Nafiona®, u slučaju kad je PVDF upotrijebljen kao vezivo, ovisnost specifičnoga kapaciteta o količini RuO₂ ima obrnut slijed (slika 5b). Najveći specifični kapacitet ima elektroda s najmanjom količinom RuO₂, a najmanji specifični kapacitet elektroda s najvećom količinom RuO₂. Isto je dobiveno i u tablici 2, gdje su specifični kapaciteti za kompozite RP1, RP2 i RP3 izračunati iz veličina kapaciteta procijenjenih kod f=0,01 Hz iz Bodeovih impedancijskih prikaza na slici 7. Slično Bodeovu prikazu kompozita RN13 na slici 6, kompoziti RP1-RP3 ne

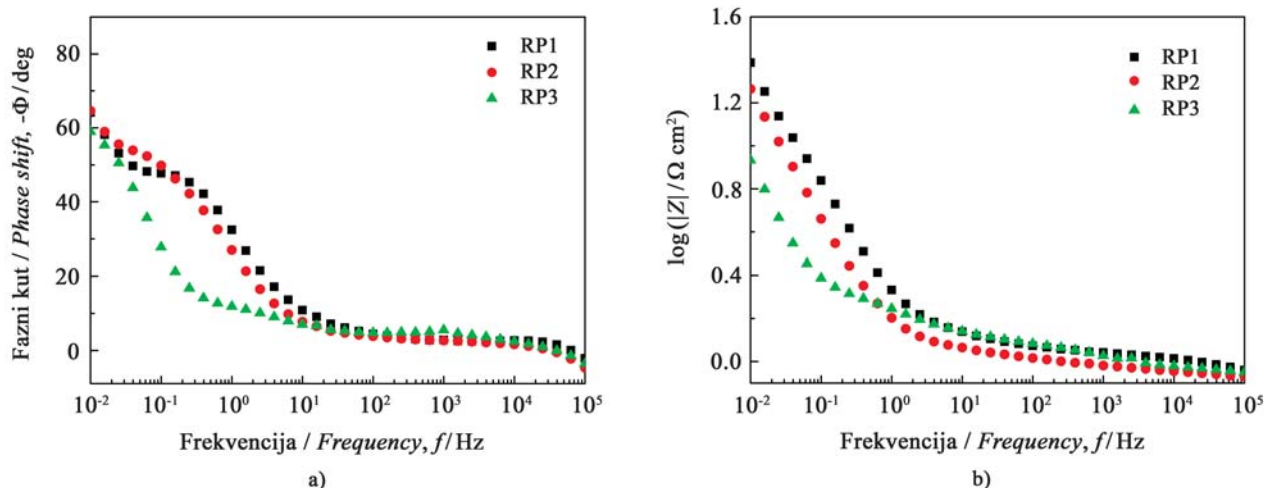
pokazuju kod f=0,01 Hz čiste kapacitivne impedancijske odzive, nego odzive karakteristične za transport naboja unutar sloja,^{5,6} pa su veličine kapaciteta dane u tablici 2 procijenjene iz veličina ovih impedancija i označene zvjezdicom.

Bodeovi prikazi na slici 7 pokazuju da za kompozite s PVDF-om kao vezivom postoji isti trend promjene veličina impedancije s povećanjem količine RuO₂ kao i u slučaju Nafiona® na slici 6. Mjerene impedancije su uglavnom niže, a ukupni kapaciteti veći, što je posebno uočljivo za elektrodu s najmanjom količinom RuO₂ (kompozit RP1).

Razlog različitog ponašanja kompozitnih elektroda za ova dva slučaja je u različitim kemijskim strukturama dvaju polimernih veziva. Sulfonske skupine koje su odgovorne za ionomerska svojstva Nafiona® zajedno sa svojim kemijskim okolišem predstavljaju hidrofilnu domenu nafionske strukture.^{7,8} Budući da su čestice rutenijeva oksida na samoj svojoj površini hidratizirane, hidrofilne domene Nafiona® se u kompozitnome materijalu orijentiraju tako da sa svojim sulfonskim skupinama okružuju čestice rutenijeva oksida izolirajući ih na taj način od međusobnoga kontakta, što je najizraženije za kompozit s najmanjom količinom RuO₂ (porast otporne komponente kod viših frekvencija za kompozit RN11 na slici 6). U slučaju PVDF-a kao veziva koji je upotrijebljen u ovom radu ne postoje hidrofilne skupine, već je cijeli polimerni lanac hidrofoban,⁹ pa u kompozitnome materijalu s rutenijevim oksidom čini zasebne nakupine ne sprječavajući na taj način međusobni kontakt čestica rutenijeva oksida. Kod PVDF-a kao veziva, povećanje specifičnog naboja sa smanjenjem mase rutenijeva oksida upućuje na veću dostupnu površinu oksida elektrolitu s kojim je u kontaktu. Kod manjih količina rutenijeva oksida u odnosu na PVDF, čestice su bolje raspodijeljene te se postiže ukupno veća aktivna površina elektroda/elektrolit po masi rutenijeva oksida.

Utjecaj veziva na elektrokemijsko ponašanje i kapacitete kompozitnih RuO₂/PANI elektroda / Impact of binders on electrochemical behaviour and capacitances of composite RuO₂/PANI electrodes

Elektrokemijskom oksidacijom anilina metodom cikličke voltametrije na kompozitnoj elektrodi nastaje polianilin. Kao rezultat depozicije polianilina na elektrode pripravljene od RuO₂ očekuje se ukupno povećanje specifičnoga kapaciteta, i to kao posljedica sljedećih čimbenika. Prvo, polianilin je materijal koji osim što je porozan, posjeduje pseudokapacitivna svojstva i kao takav može se koristiti za pripremu elektroda visokih specifičnih kapaciteta za primjenu u elektrokemijskim kondenzatorima.^{1,2} Elektrokemijskom oksidacijom anilina na RuO₂ elektrodi omogućuje



SLIKA 7 – Bodeovi prikazi: a) ovisnost faznoga kuta o log f i b) ovisnost log |Z| o log f za kompozite RP1, RP2 i RP3

FIGURE 7 – Bode plots for: a) phase shift vs log f and b) log |Z| vs. log f for RP1, RP2 and RP3 composites

se kontrolirana depozicija polianilina unutar pora sloja (engl. *template synthesis*). Drugo, polianilin kao električno vodljivi polimer kad je depozitiran unutar sloja može osigurati bolji električni kontakt među česticama RuO₂. Treći i ne manje važan čimbenik za funkcioniranje kompozitne elektrode je interakcija polianilina i RuO₂. Naime, bazične amino i imino skupine polianilinskog lanca protonirane su u kiselome mediju i ti protoni mogu biti u ravnoteži s protonima koji se primaju i otpuštaju iz strukture RuO₂ prilikom njegove redukcije i oksidacije. Ovakva ravnoteža može znatno utjecati na kapacitivno ponašanje kompozitne elektrode jer će kinetika transporta protona i odgovarajućih aniona kao protuiona biti pod utjecajem takve ravnoteže. Eksperimentalni rezultati prikazani na slikama 4 i 5 pokazuju da depozicija polianilina na RuO₂ elektrodu znatno utječe na svojstva kompozita. Također, vrlo je važan utjecaj veziva na elektrokemijsko ponašanje priređenih RuO₂/PANI kompozita. Taj se utjecaj ogleda i u promjeni izgleda registriranih cikličkih voltamograma (slika 4) i u različitoj ovisnosti dobivenih specifičnih kapaciteta (slika 5) za ta dva veziva.

Depozicijom polianilina unutar porozne strukture smjese RuO₂ i *Nafion*[®] postignuti su uglavnom veći specifični kapaciteti, ali samo za slučaj manjih količina polianilina (slika 5a). Deblji slojevi polianilina inhibiraju redoksnu reakciju oksidacije i redukcije rutenijeva oksida. Najveći postignuti specifični kapaciteti u ovom slučaju iznosili su oko 500 F/g za elektrodu s najmanjom količinom RuO₂ i manjom količinom *Nafion*[®] (kompozit RN21), što je za oko 30 % manji kapacitet koji se postiže kod amorfne, hidratiziranog rutenijeva oksida.³ Takvo ponašanje posljedica je oslobađanja površine RuO₂ od adsorbiranih nafionskih lanaca, što je vjerojatno posljedica sudjelovanja sulfonskih skupina kao protuiona u strukturi polianilina. S druge strane, kod primjene PVDF-a kao veziva, polianilin u samom početku depozicije počinje prekrivati površinu kontakta RuO₂/elektrolit otežavajući na taj način izmjenu protona između RuO₂ i elektrolita i samim time specifični naboj, a time se i specifični kapacitet smanjuje s brojem ciklusa promjene potencijala kod sinteze polianilina. Takav rezultat predstavlja kombiniran odziv rutenijeva oksida i polianilina te s porastom količine polianilina i specifični naboj raste.

Zaključci / Conclusions

Kompozitni materijali pripremljeni od RuO₂ i veziva (*Nafion*[®] i PVDF), kao i kompozitni materijali pripremljeni od RuO₂, polianilina i veziva (*Nafion*[®] i PVDF) na površini GC elektrode imaju dobra svojstva za primjenu u elektrokemijskim kondenzatorima visokih kapaciteta (superkondenzatorima). Specifični naboji, odnosno specifični kapaciteti ovise

o količinama i omjerima komponenti u kompozitu. Primijenjeno vezivo ima vrlo važan utjecaj na ukupno elektrokemijsko ponašanje kompozitne elektrode te na dobivene specifične kapacitete. Optimiranjem pripreve kompozitnih elektroda mogu se proizvesti elektrode koje na najbolji mogući način kombiniraju svojstva obaju materijala. Sa stajališta specifičnih kapaciteta najbolji rezultati za kompozit tipa RuO₂/vezivo dobiveni su za nižu količinu RuO₂ i PVDF kao vezivo (više od 500 F/g). Taj je rezultat poboljšan za kompozit tipa RuO₂/vezivo/PANI, pri čemu nakon samo 10 ciklusa sinteze PANI dobiveni kapaciteti prelaze vrijednost od 700 F/g.

Zahvala / Acknowledgement

Ovaj rad izrađen je u sklopu projekata Temeljna i primijenjena istraživanja vodljivih polimera (125-1252973-2576) i Elektroaktivni filmovi za ekološki prihvatljivu konverziju i pohranu energije (098-0982904-2905), financiranima od Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

LITERATURA / REFERENCES

1. Conway, B. E.: *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Acad., New York, 1999.
2. Kötz, R., Carlen, M.: *Principles and applications of electrochemical capacitors*, *Electrochim. Acta*, 45(2000), 2483-2498.
3. Jow, T. R., Zheng, J. P.: *Electrochemical capacitors using hydrous ruthenium oxide and hydrogen inserted ruthenium oxide*, *J. Electrochem. Soc.*, 145(1998), 49-52.
4. Mandić, Z., Kraljić Roković, M., Pokupčić, T.: *Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources. The role of morphology*, *Electrochim. Acta*, 54(2009), 2941-2950.
5. Rishpon, J., Gottesfeld, S.: *Resolution of fast and slow charging processes in ruthenium oxide films: an ac impedance and optical investigation*, *J. Electrochem. Soc.*, 131(1984), 1960-1968.
6. Horvat-Radošević, V., Kvastek, K., Vuković, M., Čukman, D.: *Electrochemical properties of ruthenized electrodes in the oxide layer region*, *J. Electroanal. Chem.*, 482(2000), 188-201.
7. Mauritz, K. A., Moore, R. B.: *State of understanding of Nafion*, *Chem. Rev.*, 104(2004), 4535-4585.
8. Lufrano, F., Staiti, P.: *Performance improvement of Nafion based solid state electrochemical supercapacitor*, *Electrochim. Acta*, 49(2004) 2683-2689.
9. Clochard, M.-C., Berthelot, T., Baudin, C., Betz, N., Balzat, E., Gébel, G., Morin, A.: *Ion track grafting: A way of producing low-cost and highly proton conductive membranes for fuel cell applications*, *J. Power Sources*, 195(2010), 223-231.
10. Liu, X., Pickup, P. G.: *Ru oxide supercapacitors with high loadings and high power and energy densities*, *J. Power Sources*, 176(2008), 410-416.

DOPISIVANJE / CONTACT

Doc. dr. sc. Zoran Mandić
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskoga inženjerstva i tehnologije
Savska cesta 16/I
HR-10000 Zagreb, Hrvatska / Croatia
E-pošta / E-mail: zoran.mandic@fkit.hr