

VLADIMIR V. PANIĆ
ALEKSANDAR B. DEKANSKI

Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju – Centar za
elektrohemijsku, Univerzitet u
Beogradu, Beograd, Srbija

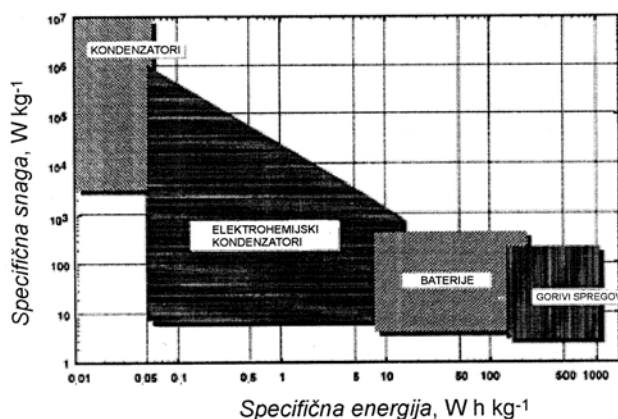
NAUČNI RAD

66.017:546.96-31 +
+546.26:544.773.42.004.12:544.6

KOMPOZITNI MATERIJAL HIDRATISANI RUTENIJUM OKSID / UGLJENIK KAO ELEKTROHEMIJSKI SUPERKONDENZATOR 1. Dobijanje, morfologija i karakterizacija kompozita

RuO₂/ugljenični kompoziti dobijeni su sol-gel postupkom iz RuO₂ sola i ugljeničnih prahova. RuO₂ sol dobijen je forsiranom hidrolizom RuCl₃ u vodenom rastvoru HCl. Morfologija čvrste faze dobijenog sola ispitivana je transmisionom elektronskom mikroskopijom. Hemijski sastav čvrste faze RuO₂ sola i RuO₂/ugljeničnih kompozita dobijenih impregnacijom komercijalnih ugljeničnih prahova ispitivan je difrakcijom X-zraka i termogravimetrijskom analizom. Ova ispitivanja pokazuju da se sitne oksidne čestice sastoje od hidratisanog oksida. Morfologija kompozita i ugljeničnih prahova, ispitivana skenirajućom elektronskom mikroskopijom, ukazuje na prisustvo RuO₂ u impregniranom ugljeničnom prahu.

Za razliku od klasičnih električnih kondenzatora koji se sastoje od provodnih obloga razdvojenih dielektričnom sredinom, poreklo kapacitivnosti elektrohemijjskih kondenzatora (EHK) je u karakterističnim fizičko-hemijskim svojstvima dvojnog sloja i procesima koji se odigravaju na granici faza elektroda/elektrolit [1,2]. U poređenju sa klasičnim kondenzatorima, ulogu obloga kod EHK imaju elektrodna površina sa jedne i spoljašnja Helmholtzova (Helmholtz) ravan, odnosno granica difuznog sloja sa druge strane, dok dielektričnu sredinu, u slučaju kontakta čvrste elektrode i vodenog rastvora elektrolita, čine molekuli vode i joni elektrolita specifično i nespecifično adsorbovani na elektrodnoj površini. Kapacitivnost EHK zavisi od realne površine elektrodnog materijala. Primenom novih (nano)tehnologija u sintezi materijala otvorila se i mogućnost dobijanja EHK velike kapacitivnosti sa sposobnošću skladištenja električne energije i snage koja znatno prevazilazi karakteristike klasičnih kondenzatora (otuda naziv superkondenzatori, pa čak i ultrakondenzatori) [1]. EHK skladište znatno veće količine energije nego klasični kondenzatori i u stanju su da isporuče veću električnu snagu nego baterije kao primarni izvori energije. Na taj način EHK premošćuju prazninu koja je ranije postojala između klasičnih kondenzatora i baterija, što se slikovito može prikazati Ragonovim (Ragone) dijagramom zavisnosti električne energije od električne snage različitih uređaja za skladištenje električne energije (slika 1).



Slika 1. Ragonov dijagram različitih uređaja za skladištenje električne energije [1]

Figure 1. Ragone plots of different energy storage devices [1]

U zavisnosti od načina skladištenja energije pri procesu punjenje/pražnjenje, razlikuju se dva tipa EHK:

1. EHK čija se kapacitivnost zasniva na kapacitivnosti dvojnog sloja, kod kojih se naelektrisanje skladišti *elektrostatički*, preraspodelom naelektrisanja u dvojnog sloju pod dejstvom električnog polja i

2. EHK čija se kapacitivnost većim delom zasniva na pseudokapacitivnosti, koja je posledica povratnog *prenosa naelektrisanja* kroz granicu faza elektroda/elektrolit usled odigravanja nekog *faradejskog* procesa.

Ukupna kapacitivnost druge grupe EHK obavezno uključuje i kapacitivnost dvojnog sloja, u različitom odnosu prema pseudokapacitivnosti, u zavisnosti od vrste pseudokapacitivnog procesa i realne površine elektrode.

U prvu grupu EHK spadaju razni materijali od ugljenika koji imaju veliku specifičnu površinu (100–2000 m² g⁻¹) [1,3–6] mada nekoliko procenata od ukupne kapacitivnosti ovih EHK otpada na pseudo-

Adresa autora: V. Panić, IHTM – Centar za elektrohemijsku, Njegoševa 12, 11001 Beograd, Srbija
E-mail: panic@ihtm.bg.ac.yu
Rad primljen: Mart 16, 2007
Rad prihvaćen: Maj 04, 2007

kapacitivnost koja potiče od redoks procesa u kojima učestvuju površinske organske kiseonične grupe.

Drugu grupu EHK čine materijali koji se mogu podeliti prema vrsti procesa kao uzroku pseudokapacitivnog ponašanja. Postoje tri osnovne grupe ovih procesa [1]:

1. Reverzibilni redoks procesi u kojem učestvuje materijal elektrode;
2. Elektrosorpcioni procesi;
3. Interkalacioni procesi.

U prvu grupu pseudokapacitivnih EHK spadaju oksidi provodnih metala, kao što su RuO_2 , IrO_2 , Co_3O_4 , itd. i elektroprovodni polimeri. Pseudokapacitivnost oksida plemenitih metala potiče od reverzibilnih redoks procesa u kojim učestvuju joni metala. U zavisnosti od morfologije i hemijske strukture rutenijum oksida, kao glavnog kandidata za oblogu pseudokapacitivnog EHK, realno ostvariva specifična kapacitivnost kreće se u opsegu od 100 do 750 F g^{-1} .

Međutim, zbog visoke cene RuO_2 i porozne strukture ovog oksida teško dostupne za kapacitivne procese, njegove kapacitivne karakteristike kombinuju se u kompozitima sa drugim materijalima velike specifične površine, koji imaju veliku kapacitivnost dvojnog sloja i svojstvo da fino rasporede oksidni materijal po svojoj površini, što doprinosi većem iskorišćenju kapacitivnih svojstava oksida.

Osnovni materijal sa kojim se kombinuje rutenijum oksid pri sintezi superkapacitivnih kompozitnih materijala jeste ugljenični prah relativno velike specifične površine [7–20]. Međutim, RuO_2 može da se kombinuje i sa drugim oksidima kao što su PbO_2 [21] i NiO [22].

Dobijanje kompozita ugljenik/oksid rutenijuma svodi se na sintezu rutenijum oksida nekim od *in situ* postupaka (u obliku solova u neorganskim i organskim vodenim disperznim sredinama [23–34], ali i u obliku aero, krio i kserogelova) [35,36] u prisustvu ugljenika ili naknadnim mešanjem oksidnog prekursora sa ugljeničnim prahom. Takođe, kompozit se može dobiti i sintezom C/Ru kompozita sol-gel postupkom, uz naknadno formiranje RuO_2 elektrohemijskom oksidacijom [1]. Pored toga, primenjuje se i postupak hemijskog napanjanja ugljenika polazeći od Ru-acetil-acetonata.

TEM mikrofotografije različito dobijenih kompozita ukazuju na prisustvo zasebnih faza oksida fino raspoređenog na ugljeničnom substratu. Veličina oksidnih čestica kreće se od nekoliko do 100 nm, u zavisnosti od postupka dobijanja [12].

Ispitivanje hemijskog sastava C/RuO₂ kompozita difrakcijom X-zraka pokazuje da se impregnirajuće oksidne čestice dobijaju u amorfnom obliku [7]. Termogravimetrijska analiza kompozita ukazuje na prisustvo hidratisanog oksida. Na difraktogramima X-zraka koje su publikovali Ramani i saradnici [7] registrovani su široki difrakcioni maksimumi koji

ukazuju na prisustvo sitnih hidratisanih oksidnih čestica u kompozitu termički tretiranom do temperature od 300 °C. Pri termičkom tretmanu na višim temperaturama razvija se kristalna oksidna struktura sa najintenzivnijom refleksijom na $2\theta = 28,3^\circ$, što odgovara kristalnoj fazi RuO_2 . Široki maksimumi nestaju, a javljaju se oštrije izražene refleksije, što ukazuje na ukрупnjavanje oksidnih čestica sa termičkim tretmanom.

Ovakva morfološka i hemijska svojstva kompozita odražavaju se na njegove kapacitivne karakteristike. Sato i saradnici [14] ispitivali su uticaj količine rutenijum oksida kojim je impregnirano nekoliko različitih vrsta ugljeničnog praha, kao i uticaj temperature termičkog tretmana kompozita na njegova morfološka i kapacitivna svojstva. Zbog pseudokapacitivnog doprinosa RuO_2 ukupna kapacitivnost kompozita raste sa sadržajem RuO_2 , međutim realna površina opada, pošto oksidne čestice ispunjavaju prostor između ugljeničnih zrna. Kapacitivnost kompozita blago raste sa temperaturom termičkog tretmana do 150 °C, da bi u opsegu temperatura od 200 do 350 °C naglo opala. Ovaj pad kapacitivnosti poklapa se sa početkom značajnog gubitka mase kompozita, što ukazuje na to da je hidratisanost oksida ključni parametar za njegovu visoku pseudokapacitivnost. Ovi rezultati su u skladu sa onima koje su dobili Zheng i saradnici [37–39] za pseudokapacitivnost hidratisanog oksida.

Jang i saradnici [10] su mezoporozni ugljenik impregnirali hemijskim napanjanjem rutenijum oksida, a dobijeni kompoziti su imali znatno veću kapacitivnost od ugljeničnog substrata. Kapacitivnost kompozita i udeo pseudokapacitivnosti rastu sa sadržajem rutenijum oksida u kompozitu, međutim iskorišćenje kapacitivnih svojstava rutenijum oksida opada. Ovo je posledica smanjenja specifične površine kompozita u odnosu na ugljenik i teže dostupnosti rutenijum oksida u unutrašnjosti kompozita usled sužavanja pora [16], što je posledica prisustva rutenijum oksida u prostoru između ugljeničnih zrna.

Navedeni literaturni podaci bili su osnova za istraživanja na dobijanju i karakterizaciji RuO_2 /ugljeničnog kompozita i određivanju kapacitivnih svojstava ugljeničnog materijala impregniranog hidratisanim rutenijum oksidom, polazeći od oksidnog sola dobijenog forsiranom hidrolizom rutenijum hlorida, čiji su rezultati prikazani u ovom radu. Prvi deo rada odnosi se na opis postupka dobijanja kompozita, kao i na prikaz rezultata njegove fizičko-hemijske i morfološke karakterizacije, dok naredni delovi detaljnije prikazuju rezultate ispitivanja kapacitivnih svojstava, kako dva tipa komercijalnih ugljeničnih supstrata koji su korišćeni kao osnova kompozita, tako i dve vrste kompozita dobijenih njihovom impregnacijom hidratisanim oksidom rutenijuma. Kako su u pitanju preliminarne eksperimentalna istraživanja uz korišćenje

komercijalnih ugljeničnih prahova, pitanje čistoće polaznih ugljeničnih materijala, koja je od presudnog značaja za dobijanje pouzdanih kondenzatora, nije razmatrano.

EKSPERIMENTALNI DEO

Procedura dobijanja oksidnog sola

Sol oksida rutenijuma dobijen je procesom forsirane hirolize RuCl_3 . U ključali vodeni rastvor HCl koncentracije približno $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ dodavan je tokom 10 min, uz mešanje mehaničkom mešalicom, RuCl_3 u količini koja daje koncentraciju od $1,65 \text{ g dm}^{-3} \text{ RuCl}_3$. Kao izvor RuCl_3 korišćen je $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Merck) koji je predhodno sušen u atmosferi azota na temperaturi od $110 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24 časa. Rastvor RuCl_3 u $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl održavan je, uz mešanje, na temperature ključanja sa upotrebom refluksnog hladnjaka. Trajanje procesa formiranja sola varirano je u opsegu od 2,5 do 46 časova. Koncentracije oksidne faze, c_{ot} , u dobijenim koloidnim disperzijama prikazane su u tabeli 1.

Tablica 1. Koncentracije oksidne faze u RuO_2 solu za različita vremena starenja

Table 1. Solid phase concentration in differently aged RuO_2 sol

t_{th} / h	$c_{\text{ot}} / \text{g dm}^{-3}$
2,5	9,6
8	11,4
24	11,4
46	11,0

Impregnacija ugljeničnog substrata

Kao ugljenični substrati odabrani su komercijalni ugljenični prahovi Black Pearls 2000[®] (BP) i Vulcan[®], tip XC72 R, (XC), proizvođača CABOT Corp., koji nisu tretirani pre upotrebe. Prema literaturi [40], BET specifična površina ovih ugljeničnih prahova iznosi $1475 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BP) i $248 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (XC).

Pre impregnacije ugljeničnog substrata rutenijum oksidom, formirana je suspenzija ugljeničnog praha u vodenom rastvoru HCl, koncentracije od $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$, ultrazvučnim raspršivanjem u trajanju od jednog časa. Koncentracija čvrste faze u suspenziji iznosila je $3,0 \text{ g dm}^{-3}$.

Impregnacija ugljeničnih prahova hidratisanim rutenijum oksidom iz RuO_2 solova obavljena je tretiranjem smeša, različitog sastava, predhodno formirane suspenzije ugljeničnog praha i RuO_2 solova različitog vremena starenja u ultrazvučnom kupatilu (EI Niš, tip USK, radna učestanost: 40 kHz, snaga generatora: 70 W). Proces impregnacije trajao je 30 minuta, čime je formirana suspenzija koja je stabilna

tokom nekoliko časova. Nakon impregnacije, čvrsta faza odvojena je od impregnirajuće sredine centrifugom.

U cilju ispitivanja uticaja koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini, c_{IS} , na svojstva dobijenih kompozita menjani su odnosi zapremina suspenzije ugljenika BP i oksidnog sola koji je stario 24 časa, čime su dobijene impregnirajuće sredine sa sadržajem oksidne faze od 2,2; 5,5 i 8,8 g dm^{-3} .

U daljem tekstu biće korišćene oznake dobijenih kompozita opšteg oblika $C/R t_{\text{th}}$, gde je C oznaka za tip ugljenika (BP ili XC), a t_{th} vreme starenja RuO_2 sola korišćenog za impregnaciju, u časovima (za $t_{\text{th}} = 2,5 \text{ h}$ korišćena je oznaka 2).

Termički tretman kompozita

Nakon razdvajanja dobijenih kompozita od impregnirajuće sredine i ispiranja taloga destilovanom vodom, kompoziti su sušeni na temperaturi od $110 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24 časa. Analizom gubitka mase čvrste faze oksidnog sola i priraštaja mase ugljeničnog praha nakon impregnacije, utvrđeno je da maseni udeo oksida u kompozitima dobijenim impregnacijom ugljenika BP iznosi između 20 i 40 mas %, u zavisnosti od vremena starenja upotrebljenog sola i sadržaja oksidne faze u impregnirajućoj sredini. Razlike u masi kod pripreme kompozita dobijenih impregnacijom ugljenika XC bile su ispod granice detekcije.

U cilju ispitivanja uticaja temperature termičkog tretmana kompozita na njegova svojstva, BP/R 24 kompozit dobijen pri c_{IS} koncentraciji od $5,5 \text{ g dm}^{-3}$ termički je tretiran u atmosferi azota na temperaturama od 130, 150, 200, 300 i $450 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 2 časa.

Metode karakterizacije RuO_2 sola i ugljenično-oksidnih kompozita

HRTEM. Mikroskopska morfološka analiza čvrste faze RuO_2 sola obavljena je pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa visoke rezolucije marke TOPCON 002B, nominalne rezolucije od 0,18 nm. Napon ubrzanja elektrona iznosio je 200 kV. Uzorci su pripremani tako što su solovi razblaženi destilovanom vodom 200 puta, a zatim je kap razblažene disperzije naneta na bakarnu mrežicu sa ugljeničnom membranom. Fotografije su prikupljane na fotografskim pločama.

EDXRF. Kvalitativna analiza RuO_2 sola koji je stario 24 časa, obavljena je metodom energetski dispergovane fluorescentne spektroskopije X-zraka pomoću spektrometra CAMEBERRA, opremljenog Si(Li) detektorom i ^{109}Cd izvorom zračenja.

XRD. Čvrsta faza RuO_2 sola koji je stario 24 časa, ispitivana je difrakcijom X-zraka pomoću SIEMENS D500 difraktometra sa $\text{CuK}\alpha$ izvorom zračenja u 2θ opsegu upadnog ugla od 20 do 60° , pri brzini promene upadnog ugla od $0,04^\circ \text{ s}^{-1}$. Uzorci za XRD analizu dobijeni su uparavanjem oksidnog sola

do suva i sušenjem suvog ostatka na temperaturi od 110 °C tokom 24 časa, kao i naknadnim rastvaranjem suvog ostatka u etanolu, za kojim je sledilo otparavanje etanola na sobnoj temperaturi. Ugljenični kompozit koji je dobijen pri koncentraciji oksidne faze u impregnirajućoj sredini od 5,5 g dm⁻³ i termički tretiran na različitim temperaturama ispitivan je difrakcijom X-zraka na istovetan način, ali bez naknadnog rastvaranja u etanolu.

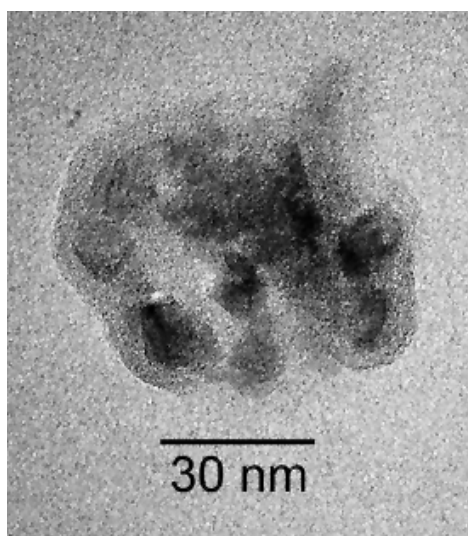
TGA. Čvrsta faza RuO₂ sola koji je podvrgnut EDXRFS analizi ispitivan je i termogravimetrijski pomoću instrumenta PERKIN-ELMER, MODEL TGS-2, u atmosferi azota pri protoku gasa od 25 cm³ min⁻¹ i pri brzini promene temperature od 10 °C min⁻¹ u opsegu temperatura od sobne do 500 °C. Na isti način analizirani su i termički netretirani kompoziti.

SEM. Izgled površine kompozitnih i ugljeničnih slojeva (sušenih, a termički netretiranih) ispitivan je skenirajućim elektronskim mikroskopom marke JEOL, model JSMT20, pri naponu ubrzanja elektrona od 20 kV. Slojevi su formirani na mesinganoj podlozi tako što je vodena suspenzija kompozita ili ugljeničnog praha koncentracije od 3 mg cm⁻³, koja je dobijena ultrazvučnim raspršivanjem, naneta na podlogu u količini od 30 μl cm⁻² i sušena do suva na sobnoj temperaturi.

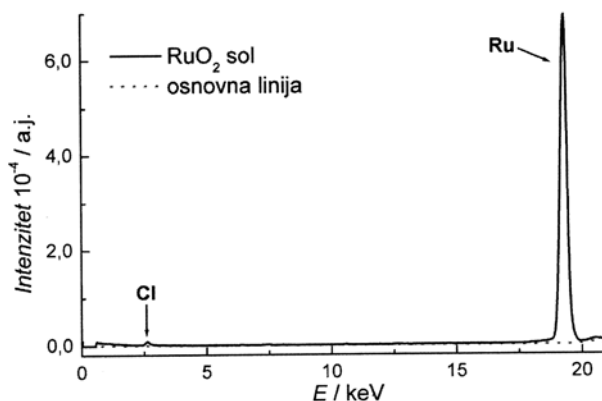
REZULTATI I DISKUSIJA

Morfologija čestica RuO₂ sola

HRTEM fotografija sola koji je stario 46 h prikazana je na slici 2. Čestice su grupisane u aglomerate nepravilnog oblika, pri čemu je najveći udeo čestica približno sfernog oblika veličine oko 10 nm.



Slika 2. HRTEM fotografija RuO₂ sola koji je stario 46 h
Figure 2. HRTEM microphotography of RuO₂ sol aged for 46 h

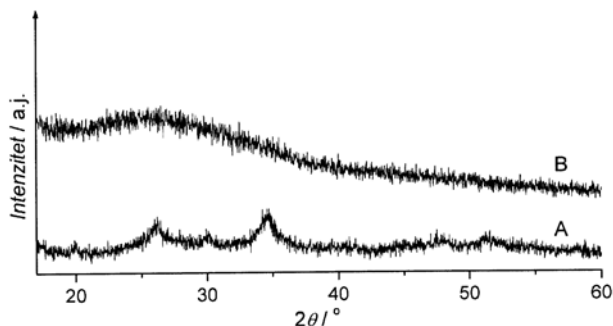


Slika 3. EDXRFS spektar čvrste faze RuO₂ sola koji je stario 24 h. Izvor zračenja: ¹⁰⁹Cd. Vreme izlaganja: 700 s.
Figure 3. EDXRFS spectrum of the solid phase of RuO₂ sol aged for 24 h. Source: ¹⁰⁹Cd. Irradiation time: 700s.

Hemijski sastav čvrste faze RuO₂ sola

Na slici 3 prikazan je EDXRFS spektar čvrste faze RuO₂ sola nastalog nakon 24 h trajanja procesa forsirane hidrolize RuCl₃ u 0,25 mol dm⁻³ HCl. Spektar sadrži apsorpcioni vrh visokog intenziteta koji potiče od rutenijuma, ali i slabo izražen vrh koji potiče od hlora. Prisustvo hloridnog vrha ukazuje na nepotpunu konverziju polaznog materijala u oksidnu čvrstu fazu. Odnos intenziteta apsorpcionog vrha za rutenijum prema intenzitetu vrha za hlor je oko 75:1, što ukazuje na to da je oko 95 mol % polaznog materijala prevedeno u oksid. Očigledno da 24 h starenje sola osigurava da se gotovo sav polazni materijal prevede u oksidnu fazu.

XRD dijagrami čvrste faze istog sola prikazani su na slici 4. Na difraktogramu čvrste faze sola dobijene uparavanjem pripremljenog sola do suva, a potom sušene na temperaturi od 130 °C, uočavaju se slabo izraženi, široki difrakcioni maksimumi sa najintenzivnijom linijom na 2θ od oko 34° (slika 3a). Ovi difrakcioni maksimumi odgovaraju α-RuCl₃ [41], što ukazuje na prisustvo polaznog materijala u pripremljenom solu. Difraktogram ne ukazuje na prisustvo



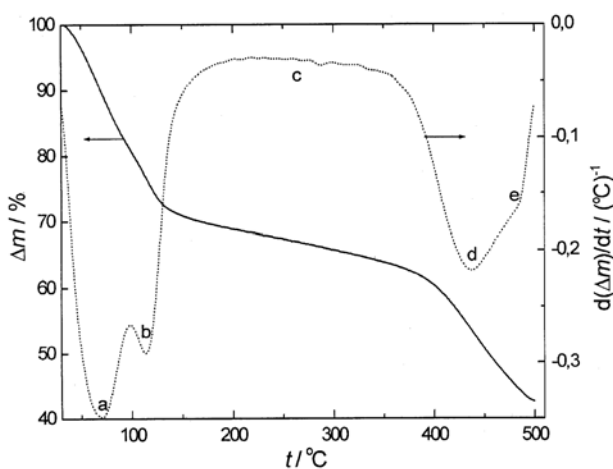
Slika 4. Difraktogrami X-zraka za čvrstu fazu nastalu uparavanjem do suva RuO₂ sola koji je stario 24 h (a) i čvrstu fazu rastvorenu u etanolu nakon uparavanja (b).

Figure 4. XRD patterns of the solid phase of RuO₂ sol (a) and of RuO₂ sol solid phase redissolved in ethanol (b).

kristalnog rutenijum oksida. Naknadnim rastvaranjem čvrste faze u etanolu i otparavanjem rastvarača, dobija se čvrsta faza koja ne pokazuje navedene difrakcione maksimume (slika 3b). Jasno je da rutenijum hlorid ne kristališe iz etanolskog rastvora, ali i da u čvrstoj fazi, osim rutenijum hlorida, ne postoje druge komponente koje imaju kristalnu strukturu. Oksidna faza sola je prema tome amorfna, sa širokim i slabo izraženim difrakcionim maksimumom na 2θ od oko 26° , ukazujući na prisustvo sitnih, hidratiranih oksidnih čestica.

Termogravimetrijski dijagram čvrste faze sola prikazan je na slici 5. Uzorak gubi oko 30 % početne mase do temperature od 115°C , što se može pripisati gubitku vode koju gel faza reverzibilno apsorbira. Vizuelno je uočeno da čvrsta faza pripremljenog RuO_2 sola, sušena na temperaturi od 130°C tokom 24 h, pri stajanju na vazduhu lako apsorbira vodu iz atmosfere i ponovo prelazi u gel fazu, što znači da je čvrsta faza pripremljenog sola nestabilna na ovoj temperaturi, tj. reverzibilno prelazi u gel fazu, ukazujući na visoku hidratiranost oksidne faze pripremljenog sola. Na diferencijalnoj TGA krivoj u pomenutom temperaturnom intervalu uočavaju se dva minimuma (tačke a i b na slici 5), koja ukazuju na dva procesa otpuštanja slabo vezane vode koja se odigravaju različitim brzinom. Brz proces otpuštanja vode do temperature od 70°C (do minimuma a) predstavlja reverzibilni sol-gel prelaz. Na višim temperaturama masa uzorka se sporije smanjuje sa porastom temperature. U ovom temperaturnom intervalu uzorak gubi reverzibilno vezanu vodu do temperature od 115°C (minimum b).

Pri daljem povišenju temperature otpočinje veoma spor proces koji se odigrava u širokom temperaturnom opsegu od 130 do 380°C (plato c na slici 5).



Slika 5. TGA i diferencijalna TGA kriva za čvrstu fazu RuO_2 sola koji je stario 24 h.

Figure 5. TGA and DTGA curves of the solid phase of RuO_2 sol aged for 24 h.

Uzimajući u obzir mogući sastav čvrste faze, ovaj proces bi mogao da predstavlja gubitak čvrsto vezane kristalne vode u hidratisanom rutenijum oksidu. Početak i kraj ovog procesa su teško uočljivi na diferencijalnoj TGA krivoj, pa je teško precizno utvrditi relativni gubitak mase koji mu odgovara. Gubitak mase ne iznosi više od 10%, što bi moglo da odgovara gubitku jednog molekula vode iz dihidrata (7,5%) ali i iz monohidrata (8,0%).

Znatno brži procesi u odnosu na proces gubitka kristalne vode otpočinju na temperaturama višim od 400°C . Relativno brz proces, koji se završava na temperaturi od oko 450°C , dovodi do dopunskog gubitka mase od oko 8% (minimum d), dok nešto sporiji proces na temperaturi od 485°C prouzrokuje dalji gubitak mase od oko 11% (interval de). Prvi proces odgovara gubitku jednog molekula vode iz monohidrata, dok bi drugi mogao da se pripiše termičkoj razgradnji hlorida rutenijuma koji nije konvertovan u oksid. Gubitak mase od oko 11% pri termičkoj razgradnji nekonvertovanog rutenijum(III) hlorida odgovara sadržaju od oko 10 mol% rutenijum(IV) hlorida u dobijenom RuO_2 solu. Ovo je nešto veći sadržaj od onog procenjenog na osnovu EDXRF spektra čvrste faze sola (slika 3). Razlika je razumljiva ukoliko se uzme u obzir da je apsorpcioni maksimum za hlor slabo izražen na spektru sa iste slike.

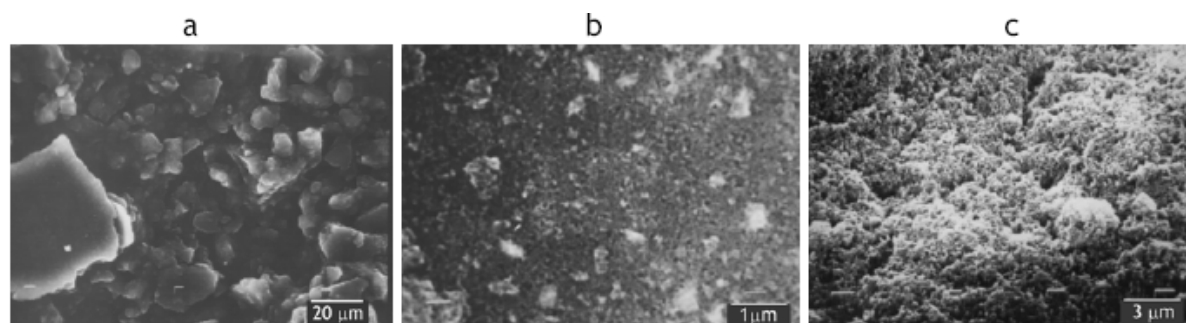
Na osnovu TGA rezultata može se zaključiti da je najverovatnija stehiometrijska formula za hidratirani rutenijum oksid u dobijenom solu $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Morfologija površine kompozitnog sloja

Ugljenični substrat

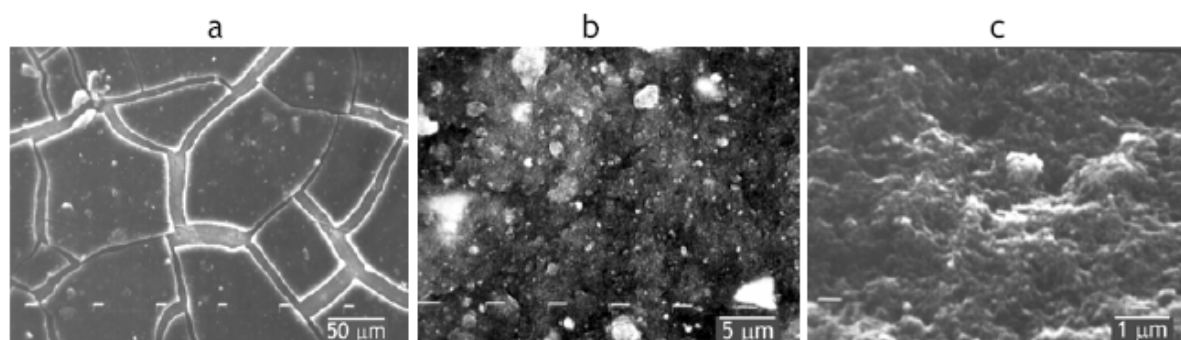
Tipični mikroskopski izgledi površine ugljeničnih prahova BP i XC, u formi sloja nastalog otparavanjem tečne faze, prikazani su na slici 6. Ugljenični substrat BP ima strukturu nasumično raspoređenih aglomerata nepravilnog oblika i različite veličine, od 10 do $60\ \mu\text{m}$ (slika 6). Takođe se uočava i pojava kraterskih šupljina prečnika od oko $30\ \mu\text{m}$. Tipični izgled površine aglomerata, prikazan na slici 6b, ukazuje na to da se aglomerati sastoje od uniformne porozne matrice čestica, uz mestimičnu pojavu manjih aglomerata veličine od 0,5 do $1\ \mu\text{m}$. Prečnik otvora pora nije veći od $150\ \text{nm}$, sa ravnomernom raspodelom po veličini, što ukazuje na to da su pore prostor između čestica, što je u skladu sa literaturnim navodima [40] za veličinu zrna ugljeničnog praha BP od oko $200\ \text{nm}$.

Izgled površine ugljeničnog substrata XC (snimak pod uglom od 30°) ukazuje na sunderastu strukturu, bez jasno definisanih čestica ili aglomerata. Prisustvo mnoštva šupljina različitih oblika i dimenzija ukazuju na znatno razućeniju strukturu ovog materijala u odnosu na ugljenični substrat BP.



Slika 6. Tipične SEM mikrofotografije površine sloja ugljeničnih substrata BP (a i b) i XC (c).

Figure 6. Typical SEM surface microphotographs of the layers of BP (a and b) and XC (c) carbon blacks.



Slika 7. Tipične SEM mikrofotografije površine sloja kompozita BP/R 46 pri različitim uvećanjima.

Figure 7. Typical SEM surface microphotographs of BP/R 46 composite layer at different magnifications.

Kompozitni materijal

Izgled površine kompozitnog sloja nastalog otparavanjem tečne faze kompozita dobijenog impregnacijom ugljeničnog substrata BP rutenijum oksidnim solom koji je stario 46 časova (BP/R 46), termički netretiranog, prikazan je pri različitim uvećanjima na slici 7. Kompozitni sloj javlja se u formi ostrva razdvojenih pukotinama, što je potpuno drugačija forma od one registrovane za ugljenični substrat (slika 6a). Način nagomilavanja čestica u makroskopske skupine potpuno se razlikuje za kompozit i ugljenični substrat, što je posledica prisustva čestica oksida na površini substrata. Oksidni materijal izgleda da potpuno prekriva čestice substrata, pa je morfologija kompozita slična rutenijum oksidnoj prevlaci na titanu [25].

Struktura ostrva sa slike 7a je nehomogena i sastoji se od sitnog materijala i aglomerata različite veličine, od oko 20 μm, ali i od oko 12 μm, koji se jasnije uočavaju na slici 7b. Jezgro aglomerata potiče od ugljeničnog substrata, pošto se aglomerati nešto manje veličine uočavaju i kod ugljeničnog substrata (slika 6b). Međutim, aglomerati kompozita su nešto veći i sfernijeg oblika, što ukazuje na prisustvo oksidnog sloja na površini aglomerata. Izgled kompaktnog dela, fine strukture, kompozitnog materijala, koji je prikazan na slici 6c (snimak pod uglom od 45°), podseća na izgled kompaktnog dela ugljeničnog substrata pri istom uvećanju (slika 6b), međutim kod kompozita zrna nisu tako jasno definisana. Ovo je

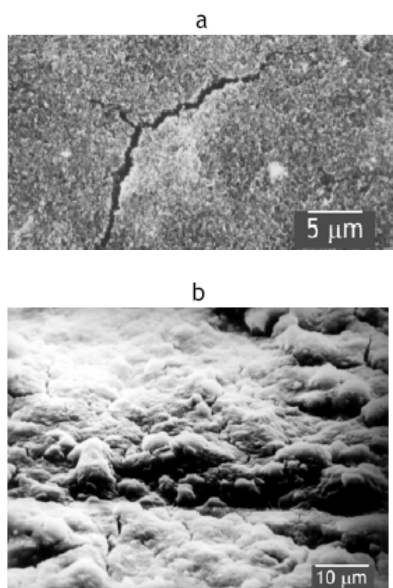
posledica prisustva oksidnih čestica na površini ugljeničnih zrna.

Izgled površine kompozitnog sloja nastalog otparavanjem tečne faze kompozita dobijenog impregnacijom ugljeničnog substrata XC rutenijum oksidnim solom koji je stario 2,5 i 46 časova (XC/R 2 i XC/R 46), termički netretiranog, prikazan je na slici 8. Površina kompozita XC/R 2 (slika 8a) izgleda homogeno sa mestimičnom pojavom pukotina širine 12 μm. Pojava pukotina nije uočena kod ugljeničnog substrata XC (slika 6c), te one u slučaju kompozita ukazuju na prisustvo oksida na površini ugljeničnih čestica. Struktura homogenog dela površine podseća na strukturu substrata, što ukazuje na nizak udeo oksida u kompozitu.

Impregnacijom ugljeničnog substrata oksidnim solom dužeg vremena starenja struktura kompozita se znatno menja (slika 8b). Sloj kompozita XC/R 46 sadrži veći broj pukotina nego sloj kompozita XC/R 2, dok su pukotine oba kompozitna sloja približno istih dimenzija. Materijal se sastoji od aglomerata nepravilnog oblika i različitih dimenzija, a struktura se potpuno razlikuje od strukture ugljeničnog substrata (slika 6c). Udeo oksida u XC/R 46 kompozitu je znatno veći, pa su čestice ugljeničnog substrata potpuno pokrivenne oksidnim česticama.

Hemijska karakterizacija kompozita

Difraktogrami X-zraka BP/R kompozita, termički tretiranog na različitim temperaturama u

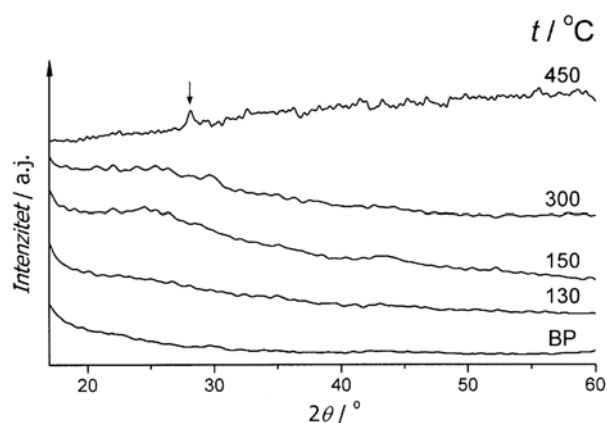


Slika 8. Tipične SEM mikrofotografije površine sloja kompozita XC/R 2 (a) i XC/R 46 (b).

Figure 8. Typical SEM surface microphotographs of XC/R 2 (a) and XC/R 46 (b) composite layer.

atmosfera azota, i ugljeničnog substrata prikazani su na slici 9. Kompozit je dobijen impregnacijom ugljeničnog substrata solom rutenijum oksidnim koji je stario 24 časa. Difraktogrami ukazuju na to da je dobijeni kompozit, a takođe i ugljenični substrat, amorfne strukture. Za razliku od ugljeničnog substrata, kod kompozita termički tretiranog na temperaturama do 300 °C uočava se slabo izražen, široki maksimum na 2θ od oko 25°. Sa porastom temperature ovaj maksimum postaje jasnije izražen. Na bliskom 2θ položaju uočen je i široki maksimum u difraktogramu čvrste faze sola rutenijum oksida od kojeg je napravljen kompozit (slika 4). Maksimum je izraženiji u difraktogramu sola nego u difraktogramu kompozita. Na sličnom 2θ položaju Ramani i saradnici [7] su registrovali sličan široki maksimum za amorfni RuO₂-ugljenični kompozit, nešto izraženiji od onog na slici 9, koji su pripisali prisustvu finih hidratizanih oksidnih čestica.

Široki maksimum na 2θ od oko 25°, registrovan za kompozit termički tretiran na temperaturama do 300 °C, ne registruje se u difraktogramu kompozita termički tretiranog na temperaturi od 450 °C. Međutim, kod ovog uzorka registruje se maksimum niskog intenziteta na 2θ od oko 27° (naznačen strelicom na slici 9). Prema literaturi, ovoj maksimum odgovara najintenzivnijoj refleksiji u difraktogramu rutilne kristalne strukture RuO₂, koja se pripisuje (110) kristalnoj ravni [7,42]. Termičkim tretmanom RuO₂-ugljeničnog kompozita u atmosferi kiseonika, ili na vazduhu, rutilna kristalna struktura jasno je razvijena već na temperaturi od 200 °C [7,15,42]. Izostanak fine kristalne strukture na slici 9 posledica je uslova pod kojim je uzorak termički tretiran (atmosfera azo-



Slika 9. Difraktogrami X-zraka ugljeničnog substrata BP i BP/R kompozita termički tretiranog na naznačenim temperaturama.

Figure 9. XRD patterns of BP carbon black support and BP/R composite thermally treated at indicated temperatures.

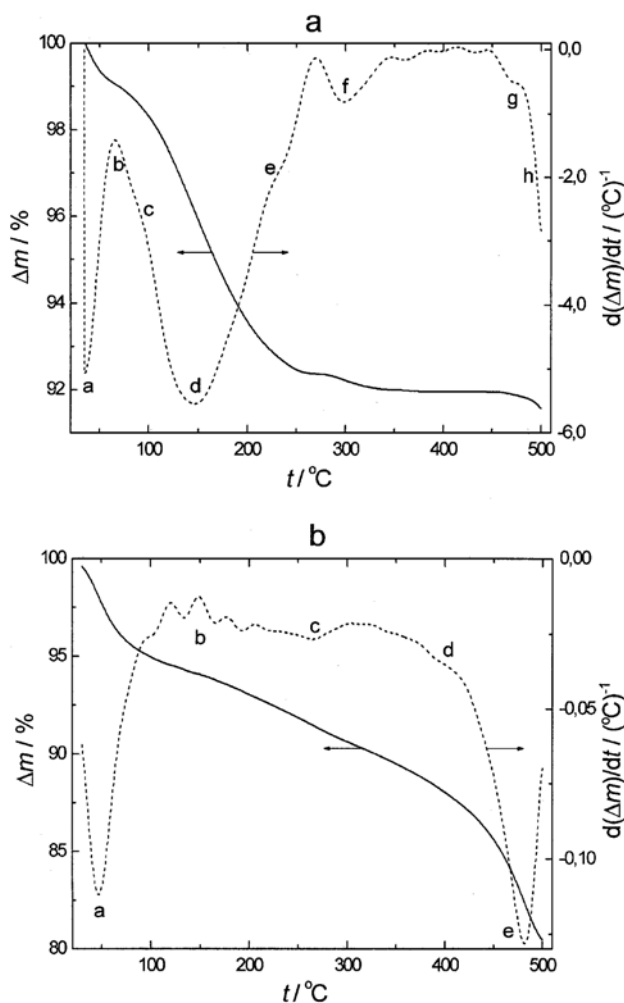
ta i relativno kratko vreme kalcinacije). Međutim, prisustvo širokog maksimuma na 25°, kao i maksimuma niskog intenziteta na 27° pri termičkom tretmanu kompozita na temperaturi od 450 °C, potvrđuju prisustvo oksida rutenijuma u malom molskom udelu.

Termogravimetrijske i diferencijalne termogravimetrijske krive za ugljenični substrat BP i BP/R kompozit, dobijene TGA merenjima u atmosferi azota, prikazane su na slici 10. Uzorci su predhodno, ali ne i neposredno pre merenja, termički tretirani na temperaturi od 110 °C tokom 24 časa.

Ukupan gubitak mase ugljeničnog substrata (slika 10) iznosi oko 8,5 mas% do temperature od 500 °C. Najveći i najbrži gubitak mase od oko 5,5 mas% odigrava se u temperaturnom intervalu od 100 do 220 °C (proces *d*). Procesi na temperaturama nižim od 100 °C (*a-c*) mogu se pripisati otparavanju lako isparljivih organskih molekula (*a*) obično prisutnih na površini ugljeničnog praha [40], i otparavanju vlage adsorbovane iz atmosfere (procesi *b* i *c*). Procesi od *d* do *h* verovatno odgovaraju procesima otparavanja i termičke razgradnje većih organskih molekula i površinskih kiseoničnih organskih grupa (utvrđeno je prisustvo ketonskih, fenolnih, karboksilnih, karbinolnih, hidrohionoidnih i laktonskih grupa na površini ugljeničnih čestica) [40].

Tokom zagrevanja do temperature od 500 °C kompozit gubi skoro 20 mas% od početne mase (slika 10b). Gubitak mase od približno 5 mas% do temperature od oko 120 °C (proces *a*) odnosi se na zbirni proces gubitka vlage apsorbirane iz atmosfere i lako isparljivih organskih supstanci iz ugljeničnog substrata. Na osnovu literature [7,12,15], u ovom temperaturnom intervalu može se odigrati i gubitak jednog molekula kristalne vode iz RuO₂·2H₂O, koji bi mogao da odgovara procesu *b* uočenom na diferencijalnoj TGA krivoj čvrste faze RuO_xH_y sola (slika 5).

Uzimajući u obzir da je gubitak mase ugljeničnog substrata do temperature od oko 120 °C oko 2 mas%, kao i udeo oksida u kompozitu od 30 mas%,



Slika 10. TGA i diferencijalne TGA krive za BP (a) i BP/R kompozit (b). Brzina promene temperature: $10^\circ\text{C min}^{-1}$.
Figure 10. TGA and DTGA curves for BP carbon black (a) and BP/R composite (b). Scan rate: $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

gubitak mase koji se odnosi na hidratizirani oksid u kompozitu iznosi oko 12 mas%. Ovaj gubitak odgovara gubitku od približno jednog (tačno 1,1) molekula vode iz dihidrata. Ukoliko proces *a* sa slike 10b predstavlja zbir procesa *a* sa slike 10a i procesa *b* sa slike 5, onda bi njegova brzina, uzimajući u obzir udeo oksida u kompozitu i brzine procesa od kojih se sastoji (približno $-0,50$ i $-2,9$ mas% min^{-1} za procese *a* i *b*, respektivno), iznosila oko $1,2$ mas% min^{-1} . Pošto brzina procesa *a* sa slike 10b zaista i iznosi ovoliko, zaključuje se da on odgovara procesu gubitka jednog molekula vode iz dihidrata oksida.

U temperaturnom intervalu od 120 do 400 $^\circ\text{C}$ kompozit sporo gubi dodatnih 7 mas% od početne mase (slika 10b). U ovom temperaturnom intervalu registrovan je i gubitak mase čvrste faze RuO_xH_y sola, koji se odigrava približno istom brzinom od oko $-0,3$ mas% min^{-1} (slika 5) kao i u kompozitu. Međutim, u ovom temperaturnom intervalu odigravaju se i procesi *c-f* na ugljeničnom substratu koji

prouzrokuju gubitak njegove mase od približno 5,5 mas% (slika 10a). Na diferencijalnoj TGA krivoj za kompozit (slika 10b) procesi na ugljeničnom substratu prepoznaju se kao procesi *b* (odgovara procesu *c* na slici 10a) i *c* (odgovara procesima *d* i *e*). Proces *c* na ugljeničnom substratu znatno je brži od procesa *b* na kompozitu, što ide u prilog pretpostavci da se proces *c* odnosi na razgradnju organskih grupa na površini ugljeničnih čestica, koje su u kompozitu pokrivene oksidnim česticama, pa je njihova razgradnja sporija.

Uzimajući u obzir sastav kompozita kao i ukupne gubitke mase sa slike 10b do temperature od 400 $^\circ\text{C}$, proizilazi da oksid u kompozitu gubi dodatnih 10,5 mas% u temperaturnom intervalu od 120 do 400 $^\circ\text{C}$, što odgovara gubitku preostalog molekula vode (izračunato 0,9) iz $\text{RuO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Sličnu informaciju pruža i TGA kriva za čvrstu fazu RuO_xH_y sola (slika 7).

Gubitak mase kompozita na temperaturama iznad 400 $^\circ\text{C}$ (proces *e*, slika 10b) poklapa se sa procesima *f* i *g* za ugljenični substrat (slika 10a) i procesom *e* za čvrstu fazu RuO_xH_y sola (slika 5). Međutim, brzina ovog gubitka mase je znatno veća od zbira brzina procesa *f* i *g*, pa se ne može pripisati njihovom zbirnom efektu. Velika brzina procesa *e* kod kompozita može da odgovara oksidaciji ugljenika pomoću kiseonika iz oksida rutenijuma.

ZAKLJUČAK

Kompozit hidratizirani rutenijum oksid/ugljenični prah može se uspešno dobiti impregnacijom ugljeničnog praha čvrstom fazom sola rutenijum oksida dobijenog postupkom forsirane hidrolize. XRD analiza oksidnog sola ukazuje na skoro potpunu konverziju rutenijum hlorida u oksid tokom procesa forsirane hidrolize, dok istovetna analiza termički tretiranog ugljeničnog kompozita ukazuje na njegovu amorfnu strukturu sve do temperature od 450 $^\circ\text{C}$, kada manji deo RuO_2 kristališe. Termogravimetrijska merenja pokazuju na prisustvo hidratiziranog oksida rutenijuma pre njegove termičke obrade, kako u čvrstoj fazi sola tako i u formiranom ugljeničnom kompozitu. Pokazano je da hidratizirani rutenijumoksid sadrži dva molekula vode ($\text{RuO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pri čemu se jedan slabo vezani, otpušta se na temperaturama do 130 $^\circ\text{C}$, dok drugi jako vezani molekul ostaje vezan sve do temperature od oko 400 $^\circ\text{C}$. SEM analiza pokazuje da morfologija kompozita zavisi od vrste korišćenog ugljeničnog supstrata.

Kapacitivne osobine, kako dve vrste ugljeničnog supstrata, tako i njihovom impregnacijom dobijenih kompozita biće detaljno prikazane u narednim delovima ovog rada.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je urađen u okviru projekta B142048, finansiranog od strane Ministarstava za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] B. Conway, *Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Plenum Publishers, New York, 1999.
- [2] A.M. Namsnyk, B.Sc. Thesis, University of Technology, Sidney, Australia, 2003.
- [3] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* **39** (2001) 937.
- [4] C.C. Hu, C.C. Wang, *J. Power Sources* **125** (2004) 299.
- [5] A.B. Fuertes, F. Pico, J.M. Rojo, *J. Power Sources* **133** (2004) 329.
- [6] A. Braun, J. Kohlbrecher, M. Bärtsch, B. Schnyder, R. Kötz, O. Haas, A. Wokaun, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 1105.
- [7] M. Ramani, B. Haran, R. White, B. Popov, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A374.
- [8] C.C. Hu, C.C. Wang, *Electrochem. Comm.* **4** (2002) 554.
- [9] J.H. Park, O.O. Park, *J. Power Sources* **109** (2002) 121.
- [10] J.H. Jang, S. Han, T. Hyeon, S.M. Oh, *J. Power Sources* **123** (2003) 79.
- [11] M.S. Dandekar, G. Arabale, K. Vijayamohan, *J. Power Sources* **141** (2005) 198.
- [12] H. Kim, B.N. Popov, *J. Power Sources* **104** (2002) 52.
- [13] C.C. Wang, C.C. Hu, *Mater. Chem. Phys.* **83** (2004) 289.
- [14] Y. Sato, K. Yomogida, T. Nanaumi, K. Kobayakawa, Y. Ohsawa, M. Kawai, *Electrochem. Solid State Lett.* **3** (2000) 113.
- [15] J. Zhang, D. Jiang, B. Chen, J. Zhu, L. Jiang, H. Fang, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A1362.
- [16] C.C. Hu, W.C. Chen, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3469.
- [17] W.C. Chen, C.C. Hu, C.C. Wang, C.K. Min, *J. Power Sources* **125** (2004) 292.
- [18] T. Iwata, T. Hirose, A. Ueda, N. Sawtari, *Electrochem.* **69** (2001) 177.
- [19] C.C. Hu, W.C. Chen, K.H. Chang, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A281.
- [20] W.X. Chen, G. Han, J.Y. Lee, Z.L. Liu, Z.D. Xu, *Acta Chim. Sin.* **61** (2003) 2033.
- [21] F. Cao, J. Prakash, *J. Power Sources* **92** (2001) 40.
- [22] X.M. Liu, X.G. Zhang, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 229.
- [23] M. Guglielmi, P. Colombo, V. Rigoto, G. Battaglin, A. BoscoloBoscoletto, A. De Battisti, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 1655.
- [24] V. Panić, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2006.
- [25] V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić, *Colloids Surfaces A* **157** (1999) 259.
- [26] V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić, *Electrochim. Acta* **46** (2000) 415.
- [27] E. Matijević, M. Budnik, L. Meites, *J. Colloid Interface Sci.* **61** (1977) 302.
- [28] K. Komeyama, S. Shohji, S. Onoue, K. Nishimura, K. Yahikozawa and Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 1034.
- [29] F.I. Mattos Costa, P. de Lima Neto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *Electrochim. Acta* **44** (1998) 1515.
- [30] M.T. Colomer, J.R. Jurado, *Chem. Mater.* **12** (2000) 923.
- [31] A.J. Terezo, E.C. Pereira, *Mater. Lett.* **53** (2002) 339.
- [32] M. Aparicio, L.C. Klein, *J. SolGel Sci. Technol.* **29** (2004) 81.
- [33] H.B. Suffredini, V. Tricoli, L.A. Avaca, N. Vattistas, *Electrochem. Comm.* **6** (2004) 1025.
- [34] L. Armelao, D. Barreca, B. Moraru, *J. NonCryst. Solids* **316** (2003) 364.
- [35] K. Swider, C.I. Merzbacher, P.L. Hagans, D.R. Rolison, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1248.
- [36] D.J. Suh, T.J. Park, W.I. Kim, I.K. Hong, *J. Power Sources* **117** (2003) 1.
- [37] J.P. Zheng, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) L6.
- [38] J.P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2699.
- [39] T.R. Jow, J.P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 49.
- [40] K. Kinoshita, *Carbon–Electrochemical and Physicochemical Properties*, Ch. 2, Wiley, New York, 1988.
- [41] L. Wang, P. Brazis, M. Rocci, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3298.
- [42] K.W. Park, B.K. Kwon, J.H. Choi, I.S. Park, Y.M. Kim, Y.E. Sung, *J. Power Sources* **109** (2002) 439.

SUMMARY

CARBON-SUPPORTED HYDROUS RUTHENIUM OXIDE COMPOSITE AS ELECTROCHEMICAL SUPERCAPACITORS

1. Preparation, Morphology and Characterisation of the Composites

(Scientific paper)

Vladimir V. Panić, Aleksandar B. Dekanski

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy – Department of Electrochemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

Preparation of hydrous ruthenium oxide/carbon black nanocomposite material was performed by the impregnation method starting from hydrous RuO₂ sol as a precursor. Black Pearls 2000® (BP) and Vulcan® XC-72 R (XC) was used as supporting materials. Chemical and structural characterization of the precursor and the composites was performed by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDXRFS), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). These techniques showed hydrous and amorphous structure of the oxide impregnated into the carbon support. The capacitive properties of both carbon supporting materials and composites will be discussed in forthcoming parts of this paper.

Key words: Electrochemical supercapacitors • Oxide sols, Carbon black • RuO₂/C composite • HRTEM • SEM • XRD • EDXRFS • TGA •

Ključne reči: Elektrohemijski superkondenzator • Oksidni solovi • Ugljenični prahovi • RuO₂/C kompozit • HRTEM • SEM • XRD • EDXRFS • TGA •