

VLADIMIR V. PANIĆ  
ALEKSANDAR B. DEKANSKI

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

NAUČNI RAD

66.017.004.17:546.96-31 +  
+546.26:544.773.42:544.6

## KOMPOZITNI MATERIJAL HIDRATISANI RUTENIJUM OKSID / UGLJENIK KAO ELEKTROHEMIJSKI SUPERKONDENZATOR 3. Kapacitivna svojstva kompozita

*U prva dva dela rada opisan je postupak dobijanja RuO<sub>2</sub>/ugljeničnih kompozita, uz prikaz osnovnih morfoloških i hemijskih karakteristika kompozita i njegovih komponenti, kao i detaljan prikaz kapacitivnih osobina dve vrste komercijalnih ugljeničnih prahova – Black Pearls 2000<sup>®</sup> (BP) i Vulcan<sup>®</sup>, tip XC72 R, (XC), proizvođača CABOT Corp., koji igraju ulogu supstrata u kompozitu.*

*Ovaj deo rada daje prikaz kapacitivnih karakteristika kompozita dobijenih impregnacijom pomenutih ugljeničnih prahova hidratisanim oksidom rutenijuma. Ispitivanje je izvršano metodama ciklične voltametrije (CV) i spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI) u rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Kapacitivnost i raspodela kapacitivnosti kroz porozni sloj kompozita zavise od realne površine ugljeničnog supstrata i od koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini, kao i od vremena formiranja oksidnog sola korišćenog za impregnaciju.*

U prethodnim delovima rada [1,2], navedeni su motivi ovog istraživanja i dat je kratak pregled literaturnih podataka i raspoloživih znanja koji su odredili smernice istraživanja. Napomenuto je da se kapacitivnost RuO<sub>2</sub> najvećim delom zasniva na pseudokapacitivnosti, koja je posledica reverzibilnog redoks procesa u kojem učestvuju joni metala, te da se on zbog visoke cene i karakterističnih svojstava [1,3] kombinuje u kompozite sa drugim materijalima velike realne površine i velikog kapaciteta dvojnog sloja, najčešće ugljeničnim prahovima. Nakon pregleda morfoloških i fizičko-hemijskih svojstava kompozita i njegovih komponenti, prikazanih u prvom delu rada [1], kao i kapacitivnih svojstava komercijalnih ugljeničnih supstrata korišćenih za dobijanje kompozita u drugom delu rada [2], u poslednjem nastavku ovog rada dat je detaljan pregled kapacitivnih svojstava dve vrste kompozita, dobijenih impregnacijom dva komercijalna ugljenična praha: Black Pearls 2000<sup>®</sup> (BP) i Vulcan<sup>®</sup>, tip XC72 R, (XC), proizvođača CABOT Corp., Kanada, kao i analiza uticaja koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini i vremena formiranja oksidnog sola korišćenog za impregnaciju na kapacitivne karakteristike kompozita.

### EKSPERIMENTALNI DEO

Kako je postupak dobijanja kompozita detaljno opisan u prvom delu rada [1], ovde je dat samo kratak pregled osnovnih eksperimentalnih podataka.

Adresa autora: Vladimir Panić, IHTM – Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija  
E-mail: [panic@ihtm.bg.ac.yu](mailto:panic@ihtm.bg.ac.yu)  
Rad primljen: Mart 16, 2007  
Rad prihvaćen: Maj 04, 2007

Kompoziti su dobijeni impregnacijom ugljeničnog praha hidratisanim rutenijum oksidom iz predhodno formirane suspenzije ugljeničnog praha i RuO<sub>2</sub> solova različitog vremena starenja. Proces impregnacije obavljen je u ultrazvučnom kupatilu tokom 30 minuta, za kojim je usledio proces odvajanja čvrste faze 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<sup>-3</sup>. U daljem tekstu biće korišćene oznake dobijenih kompozita opšteg oblika C/R  $t_{th}$ , gde je C oznaka za tip ugljenika (BP ili XC), a  $t_{th}$  vreme starenja RuO<sub>2</sub> sola korišćenog za impregnaciju, u časovima (konciznosti radi, za  $t_{th} = 2,5$  h korišćena je oznaka 2).

Dobijeni kompoziti su sušeni na temperaturi od 110 °C tokom 24 časa. 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 [1]. U cilju ispitivanja uticaja temperature termičkog tretmana kompozita na njegova svojstva, BP/R 24 kompozit dobijen pri  $c_{IS}$  koncentraciji od 5,5 g dm<sup>-3</sup> termički je tretiran u atmosferi azota na temperaturama od 130, 150, 200, 300 i 450 °C tokom 2 časa.

Formiranje elektrodnog sloja kompozita na rotirajućim disk elektrodama od zlata i staklastog ugljenika, kao strujnim kolektorima, izvršeno je na istovetan način kao i formiranje sloja pri ispitivanju kapacitivnih svojstava ugljeničnih prahova [2]. Koncentracija čvrste faze u vodenoj suspenziji iznosila je 3,0 g dm<sup>-3</sup>, a suspenzija je formirana u ultrazvučnom

kupatilu tokom jednog časa. Naneta količina suspenzije odgovara količini kompozitnog sloja od  $0,233 \text{ mg cm}^{-2}$ . Nakon nanešenja vodene suspenzije, sloj kompozita je sušen na sobnoj temperaturi, a na osušeni sloj potom je nanet vodeni rasvor Nafiona<sup>®</sup>, koji je 12 časova sušen na sobnoj temperaturi [1].

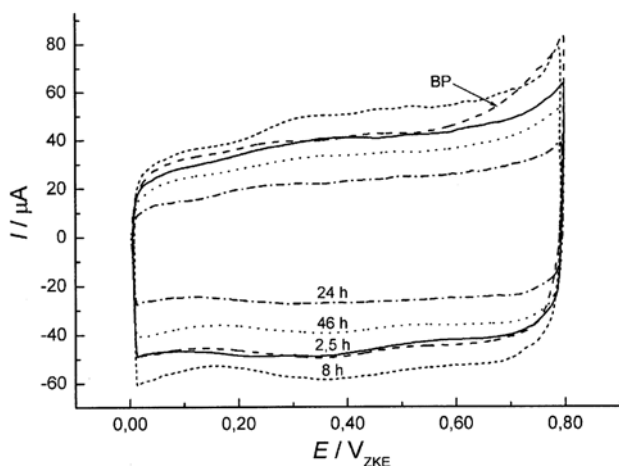
Cikličnovoltametrijska (CV) merenja su izvršena u rastvoru  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , uz referentnu zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE) i pomoću elektrodu od platine. Svi eksperimenti obavljani su u deaerisanom rastvoru na sobnoj temperaturi ( $20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Eksperimenti su izvedeni korišćenjem potenciostata AG&G PAR, model 273A i BAS, model CV27.

Eksperimenti spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI) izvršani su na potencijalu od  $0,55 \text{ V}$ , u  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Merenja su obavljena pomoću potenciostata/galvanostata AG&G PAR, model 273A, povezanog sa lockin pojačivačem AG&G PAR, model 5301, ili pomoću femtostata GAMRY Instruments, model FAS32. Odziv radne elektrode registrovan je za sinusni ulazni signal potencijala amplitude od  $\pm 10 \text{ mV}$ , u opsegu učestanosti između  $100 \text{ kHz}$  i  $3,0 \text{ mHz}$ . Podaci su prikupljeni i obrađivani pomoću odgovarajućih računarskih programa.

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Kapacitivne karakteristike BP/R kompozita

Ciklični voltamogrami BP/R kompozita, dobijenog iz  $\text{RuO}_x$  sola različitog vremena starenja ( $t_{\text{th}}$ ) pri najmanjoj ispitivanoj koncentraciji oksida u impregirajućoj sredini od  $2,2 \text{ g dm}^{-3}$ , prikazani su na slici 1. Ciklični voltamogram ugljeničnog substrata BP [2], sveden na jediničnu masu sloja, takođe je prikazan na slici 1. Ciklični voltamogrami su sličnog, približno



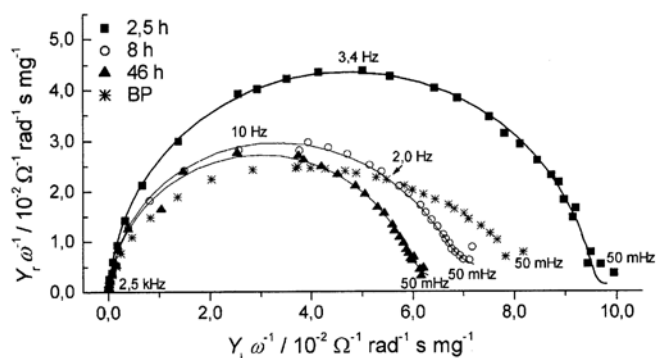
Slika 1. Ciklični voltamogrami BP/R kompozita dobijenih iz  $\text{RuO}_x$  sola različitog vremena starenja i ugljeničnog substrata BP;  $c_{\text{IS}} = 2,2 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Figure 1. Cyclic voltammograms of BP/R composite, obtained from  $\text{RuO}_x$  sol of different aging time,  $c_{\text{IS}} = 2,2 \text{ g dm}^{-3}$ , and carbon substrate BP;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

pravougaonog oblika, što je posledica kapacitivnog ponašanja kompozita u datom opsegu potencijala, sa izraženim uticajem vremena starenja sola na intenzitet voltametrijskih struja.

Za kraća vremena starenja sola, specifične voltametrijske struje su slične strujama za ugljenični substrat ( $t_{\text{th}} = 2,5 \text{ h}$ ) ili nešto veće ( $t_{\text{th}} = 8 \text{ h}$ ). Međutim, za duža vremena starenja sola ( $46$ , odnosno  $24 \text{ h}$ ) voltametrijske struje za kompozit su znatno manje nego za ugljenični substrat. Pošto je utvrđeno povećanje polazne mase ugljeničnog substrata nakon impregnacije za sve uzorke, loše karakteristike pripremljenih kompozita pri primenjenim uslovima cikličnog punjenja/praznjenja ne mogu se pripisati izostanku impregnacije. Razloge za naizgled paradoksalna kapacitivna svojstva kompozita treba tražiti u diskretnoj raspodeli oksidnih čestica različitih veličina po površini ugljeničnog substrata. Generalno, voltametrijske struje opadaju sa starenjem sola, što je posledica ukupnjavanja čestica tokom starenja sola.

Detaljniji uvid u kapacitivna svojstva pripremljenih kompozita, odnosno u raspodelu kapacitivnosti kroz sloj kompozitnog materijala stiže se na osnovu njihovih impedansnih karakteristika na potencijalu bliskom potencijalu otvorenog kola. Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni, sa komponentama admitanse svedenim na jediničnu masu kompozita, upoređeni su sa dijagramom ugljeničnog substrata [2] na slici 2. Iz razmatranja je izuzet BP/R 24 kompozit zbog znatno lošijih karakteristika. Admitansni dijagrami se sastoje od kapacitivnih polukrugova, čiji poluprečnik opada sa vremenom starenja sola od kojeg je napravljen kompozit, tj. kapacitivnost kompozita opada sa vremenom starenja sola zbog ukupnjavanja oksidnih čestica. Učestalost pri kojoj je admitansa najveća ukazuje na formiranje krupnijih čestica tokom starenja sola na sledeći način: ona raste sa starenjem sola zbog lakšeg pristupa elektrolita razudenijoj strukturi kompozita koji sadrži krupnije oksidne čestice.

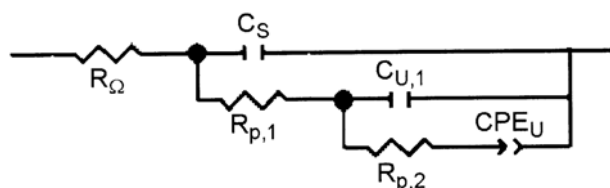


Slika 2. Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni za BP/R kompozite dobijene iz oksidnih solova različitog vremena starenja ( $c_{\text{IS}} = 2,2 \text{ g dm}^{-3}$ ) na potencijalu od  $0,55 \text{ V}$ .

Figure 2. Admittance complex plane plots of BP/R composite obtained from  $\text{RuO}_x$  sol of different aging time ( $c_{\text{IS}} = 2,2 \text{ g dm}^{-3}$ ) at the potential of  $0,55 \text{ V}$ .

Za razliku od kompozita, admitansni dijagram ugljeničnog substrata se sastoji od jasno razdvojena, najmanje dva kapacitivna polukruga. Pri učestalostima većim od 2,0 Hz najmanje vrednosti admitanse registruju se za ugljenični substrat, ukazujući da delovi površine kompozita kojima elektrolit lako pristupa imaju veću kapacitivnost od odgovarajuće površine ugljeničnog substrata, zbog prisustva oksidnih čestica na ovim delovima površine. Međutim, pri učestalostima manjim od 2,0 Hz admitansa ugljeničnog substrata postaje znatno veća od admitanse BP/R 8, a pogotovo od BP/R 46 kompozita, zbog pojave dodatnog kapacitivnog polukruga koji ne postoji u admitansnim dijagramima kompozita. Ovo upravo znači da je kapacitivnost ugljeničnog substrata pri učestalostima manjim od 2,0 Hz veća od kapacitivnosti BP/R 8 i BP/R 46 kompozita, a može biti i približno jednaka kapacitivnosti BP/R 2 kompozita, pošto je ukupna kapacitivnost ugljeničnog substrata jednaka zbiru kapacitivnosti predstavljenih kapacitivnim polukrugovima.

Ovi rezultati, sa izuzetkom BP/R 8 kompozita, su u skladu sa rezultatima ciklične voltametrije (slika 1). Naime, brzina promene potencijala iznosi  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ,



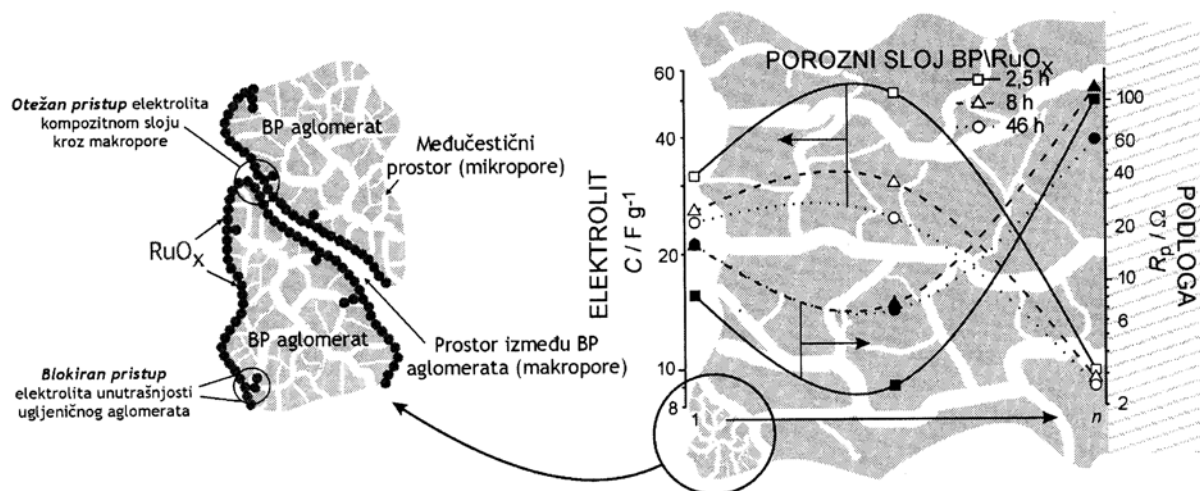
Slika 3. Ekvivalentno električno kolo korišćeno za simulaciju imedansnih podataka za BP/R kompozit.

Figure 3. Equivalent electrical circuits used to simulate EIS data of BP/R composite.

dok na osnovu SEI merenja sledi da će kapacitivnost ugljeničnog substrata biti veća pri učestalostima manjim od 2,0 Hz, što odgovara brzinama promene potencijala manjim od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Impregnacija ugljeničnog praha hidratanim oksidom rutenijuma uvek prouzrokuje smanjenje BET realne površine, tako da kompoziti imaju manju realnu površinu od odgovarajućeg ugljeničnog substrata [4–7]. Pri tome, smanjenje realne površine postaje sve izraženije sa porastom masenog udela oksida [4,8], uz porast kapacitivnosti kompozita zbog izraženijeg doprinosa pseudokapacitivnosti oksida i pored smanjivanja kapacitivnosti dvojnog sloja ugljenika zbog smanjenja realne površine. Ovi efekti impregnacije su to više izraženi što je realna površina ugljeničnog substrata veća, što je upravo slučaj sa BP/R kompozitima. Međutim, ukoliko je udeo oksida u kompozitu mali i ukoliko su čestice oksida krupne, onda pseudokapacitivni doprinos oksida nije dovoljan da nadomesti smanjenje kapacitivnosti dvojnog sloja usled smanjenja realne površine. Dakle, pod određenim uslovima impregnacije kapacitivnost kompozita može biti manja od kapacitivnosti ugljeničnog substrata, pri dovoljno maloj brzini punjenja/praznjenja.

Ekvivalentno električno kolo korišćeno za simulaciju impedansnih podataka sa slike 2 prikazano je na slici 3. Impedansno ponašanje kompozita zadovoljavajuće opisuju tri transmisionne grane u kolu tipa transmisionne linije. S druge strane, impedansne karakteristike ugljeničnog substrata opisane su pomoću pet transmisionnih grana (vidi drugi deo rada, slika 4) [2], što ukazuje na to da je ugljenični substrat kompleksnije morfologije. Kvalitativna razlika između kompozita i ugljeničnog substrata jeste u prisustvu oksidne faze, pa bi se očekivala komplikovanija morfologija porozne strukture kod kompozita. Međutim,



Slika 4. Raspodela kapacitivnosti i otpornosti u porama kroz porozni sloj BP/R kompozita dobijenih iz oksidnog sola različitog vremena starenja.

Figure 4. Capacitance and pore resistance distribution throughout the porous layer of BP/R composite obtained from  $\text{RuO}_x$  sol of different aging time.

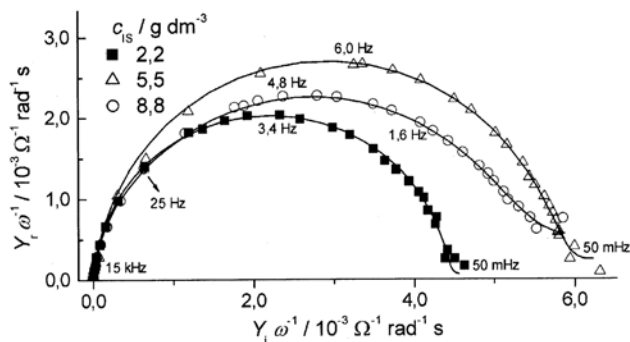
sa aspekta kapacitivnih karakteristika to nije slučaj. Vrednosti specifičnih kapacitivnosti i otpornosti u porama koje su dobijene simulacijom impedansnog ponašanja BP/R kompozita kolom prikazanim na slici 3, date su u obliku raspodele kroz porozni sloj kompozita na slici 4, uz ilustraciju morfologije kompozita.

Spoljašnja kapacitivnost kompozita,  $C_s$  (prva vrednost kapacitivnosti u smeru elektrolit→podloga na slici 4), je za oko dva reda veličine veća od spoljašnje kapacitivnosti ugljeničnog substrata (drugi deo rada, slika 5a) [2], i opada sa vremenom starenja sola. Znatno veća spoljašnja kapacitivnost kompozita u odnosu na ugljenični substrat je posledica prisustva čestica oksida impregniranih u spoljašnju površinu ugljeničnih zrna i jednaka je zbiru pseudokapacitivnosti i kapacitivnosti dvojnog sloja na granici faza elektrolit/oksid. Oksidne čestice rastu sa vremenom starenja sola, što pruzrokuje smanjenje kapacitivnosti dvojnog sloja, pa spoljašnja kapacitivnost opada sa starenjem sola.

Opadanje kapacitivnosti sa starenjem sola uočava se i kod vrednosti unutrašnjih kapacitivnosti (druga i treća vrednost u smeru elektrolit→podloga), međutim ove vrednosti su uporedive sa zbirnom vrednošću ( $C_{U,1} + C_{U,2}$ ) unutrašnjih kapacitivnosti ugljeničnog substrata, osim za BP/R 2 kompozit, čija je unutrašnja kapacitivnost veća nego za ugljenični substrat.

Opadanju unutrašnje kapacitivnosti kompozita sa vremenom starenja sola odgovara porast otpornosti u porama,  $R_{p,1}$ . Otpornost u porama BP/R 2 kompozita odgovara otpornostima  $R_{p,1}$  i  $R_{p,2}$  ugljeničnog substrata, dok su otpornosti u porama BP/R 8 i BP/R 46 veće nego za ugljenični substrat. Ovo je posledica smanjenja zapremine mikropora koje definišu međučestični prostor u kojem su prisutne čestice oksida, pa je pristup elektrolita ovom prostoru otežan (slika 4). Čestice oksida u BP/R 2 kompozitu su sitnije, pa ne dovode do znatnijeg smanjenja zapremine međučestičnog prostora, te je vrednost unutrašnje kapacitivnosti ovog kompozita veća, jer je doprinos oksidnih čestica smeštenih u međučestičnom prostoru kapacitivnim karakteristikama kompozita izraženiji.

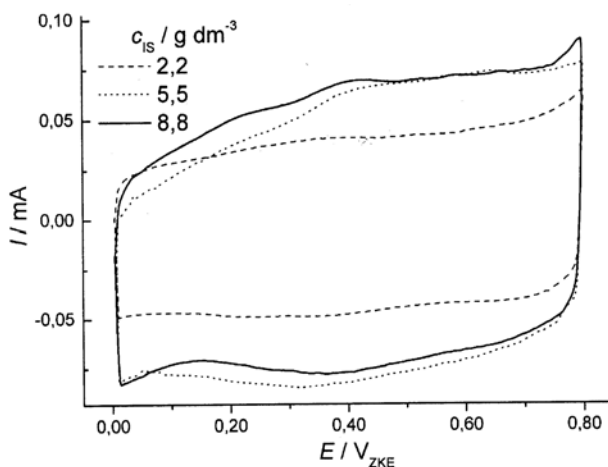
Unutrašnja kapacitivnost kompozita, predstavljena elementom sa konstantnim faznim pomerajem u trećoj grani ekvivalentnog kola sa slike 3 (treća vrednost na slici 4 u smeru elektrolit→podloga), znatno je manja od unutrašnje kapacitivnosti iz druge grane i ne zavisi bitno od vremena starenja sola. Ova vrednost kapacitivnosti je takođe za oko red veličine manja i od odgovarajuće vrednosti za ugljenični substrat (drugi deo rada, slika 5a) [2]. Međutim, otpornost u porama,  $R_{p,2}$ , je slična vrednosti  $R_{p,3}$  za ugljenični substrat. Ovo znači da se unutrašnja kapacitivnost u trećoj grani kola odnosi na morfološki slične delove poroznog sloja kompozita i ugljeničnog substrata, i to one koje odgovaraju površini u unutrašnjosti ugljeničnih zrna. Na ovim delovima površine izostaje impregnacija zbog toga što su čestice oksida krupnije od



Slika 5. Ciklični voltamogrami BP/R 2 kompozita dobijenog iz impregnirajuće sredine sa različitom koncentracijom oksidne faze. Brzina promene potencijala:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Figure 5. Cyclic voltammograms of BP/R 2 composite obtained from impregnating media with different concentration of oxide phase,  $c_{IS}$ . Sweep rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

otvora pora koje vode ka ovoj površini ugljeničnog substrata. Oksidne čestice, prisutne na površini ugljeničnih zrna (prvi deo rada, slika 6a) [1], zatvaraju pore na površini zrna i onemogućuju pristup elektrolita poroznoj strukturi zrna. Ovi delovi ugljeničnog substrata kapacitivno su neaktivni u kompozitu, zbog čega su vrednosti unutrašnje kapacitivnosti kompozita znatno manje od odgovarajuće vrednosti za ugljenični substrat.



Slika 6. Admitansni dijagrami BP/R 2 kompozita dobijenog pri različitoj koncentraciji oksidne faze u impregnirajućoj sredini,  $c_{IS}$ .

Figure 6. Admittance complex plane plots of BP/R 2 composite obtained from impregnating media with different concentration of oxide phase,  $c_{IS}$ .

#### Uticaj koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini na kapacitivna svojstva BP/R kompozita

Sa povećanjem koncentracije oksidne faze kapacitivna svojstva ovog kompozita postaju znatno bolja. Ciklični voltamogrami BP/R 2 kompozita dobijenih pri različitim koncentracijama oksidne faze

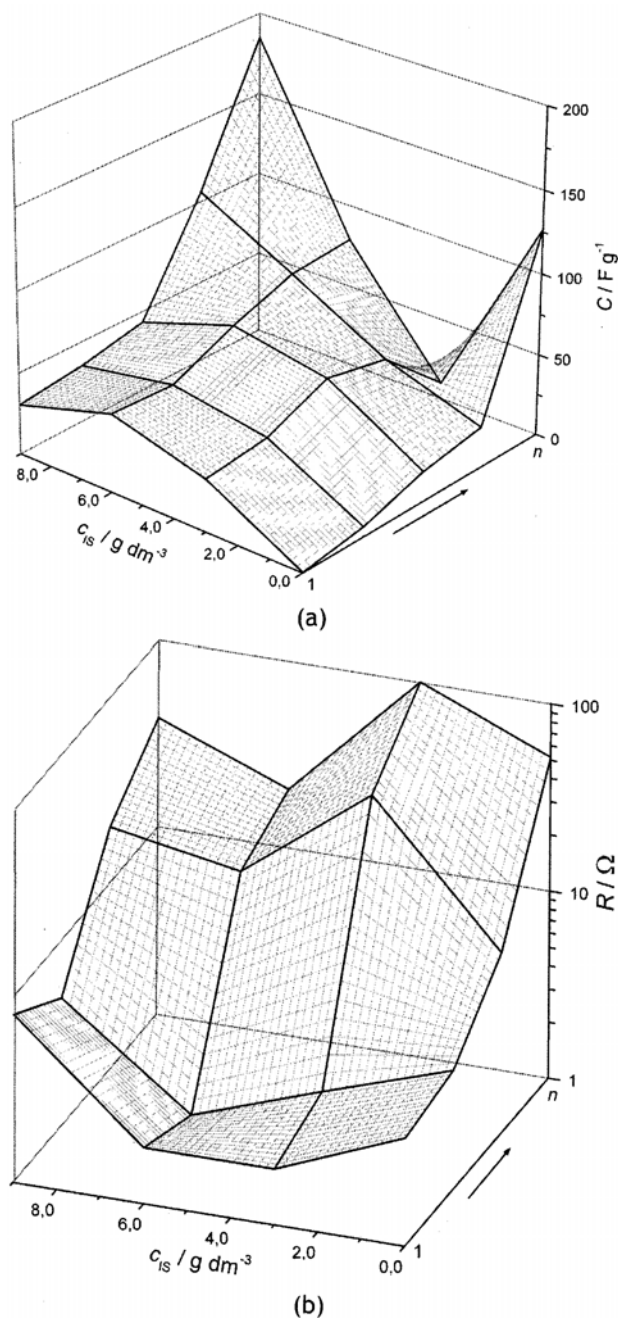
u impregnirajućoj sredini prikazani su na slici 5. Voltametrijske struje znatno rastu pri povećanju koncentracije sa  $2,2$  na  $5,5 \text{ g dm}^{-3}$ , dok dodatno povećanje koncentracije na  $8,8 \text{ g dm}^{-3}$  ne prouzrokuje bitno povećanje struje. Šta više, katodne voltametrijske struje su nešto manje za kompozit dobijen pri ovoj koncentraciji u odnosu na kompozit dobijen pri koncentraciji od  $5,5 \text{ g dm}^{-3}$ . Efekat povećanja anodnih voltametrijskih struja pri koncentraciji  $8,8 \text{ g dm}^{-3}$  najviše je izražen u onoj oblasti potencijala gde je bio slabo izražen pri koncentraciji od  $5,5 \text{ g dm}^{-3}$  u odnosu na  $2,2 \text{ g dm}^{-3}$ : od  $0,05$  do  $0,40 \text{ V}$ . Ciklični voltamogrami ukazuju da se pri koncentraciji od  $5,5 \text{ g dm}^{-3}$  dostiže približno maksimalni efekat impregnacije, i da dodatno povećanje koncentracije prouzrokuje neznatne efekte na kapacitivne karakteristike kompozita.

Anodne voltametrijske struje na potencijalu od  $0,55 \text{ V}$  su identične za kompozite dobijene pri koncentracijama od  $5,5$  i  $8,8 \text{ g dm}^{-3}$ , a znatno veće nego za kompozit dobijen pri koncentraciji od  $2,2 \text{ g dm}^{-3}$ . Međutim, SEI merenja i simulacija impedansnog ponašanja ekvivalentnim električnim kolom na potencijalu od  $0,55 \text{ V}$  ipak ukazuju na različite kapacitivne karakteristike kompozita dobijenih pri različitim koncentracijama oksidne faze u impregnirajućoj sredini.

Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni, registrovani na potencijalu od  $0,55 \text{ V}$ , za kompozite dobijene pri različitim koncentracijama oksidne faze u impregnirajućoj sredini prikazani su na slici 6. Za kompozit dobijen pri koncentraciji od  $8,8 \text{ g dm}^{-3}$  registrovane su manje vrednosti realne komponente admitanse nego za kompozit dobijen pri koncentraciji od  $5,5 \text{ g dm}^{-3}$ . Admitansni podaci za kompozit dobijen pri koncentraciji od  $8,8 \text{ g dm}^{-3}$  formiraju najmanje dva preklapljena kapacitivna polukruga ( $4,8 \text{ Hz}$  i  $15 \text{ kHz}$  i  $50 \text{ mHz}$  i  $1,6 \text{ Hz}$ ).

Za simulaciju ovih impedansnih podataka korišćeno je ekvivalentno električno kolo prikazano na slici 3, dok su rezultati simulacije prikazani linijama na slici 6. Vrednosti parametara elemenata ekvivalentnog električnog kola prikazani su kao raspodela kapacitivnosti i otpornosti kroz porozni sloj kompozita u pravcu elektrolit → podloga na slici 7.

Može se zaključiti da koncentracija oksidne faze u impregnirajućoj sredini povećava stepen impregnacije ugljeničnog substrata, međutim, zbog razvijene površine ugljenika, efekat impregnacije može različitosti da utiče na kapacitivne karakteristike dobijenog kompozita. Smatrajući zbirnu unutrašnju kapacitivnost kompozita (druga i treća grana ekvivalentnog kola) za teže dostupnu elektrolitu pri brzim procesima punjenje/praznjenje, kapacitivna svojstva kompozita različitog stepena impregnacije pri procesima punjenje/praznjenje različite brzine, može se sagledati kroz zavisnosti ukupne, spoljašnje i zbirne unutrašnje kapacitivnosti od koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini. Pri tome, udeo unutrašnje

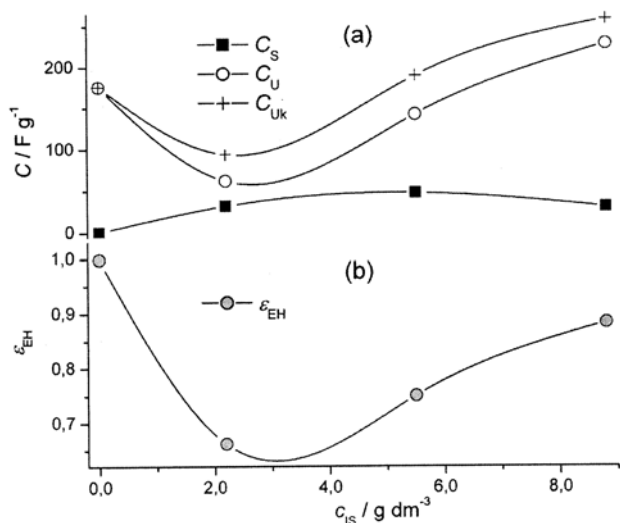


Slika 7. Raspodela kapacitivnosti (a) i otpornosti u porama (b) kroz sloj BP/R 2 kompozita u zavisnosti od koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini,  $c_{1S}$ . Podaci za ugljenični substrat dati su za nultu vrednost  $c_{1S}$ .

Figure 7. Capacitance (a) and pore resistance (b) distribution throughout the porous layer of BP/R 2 as the function of oxide phase concentration in the impregnating medium,  $c_{1S}$ . Data for carbon substrate are given for zero value of  $c_{1S}$ .

kapacitivnosti u ukupnoj predstavlja tzv. morfološki faktor [9] koji daje direktnu informaciju o dostupnosti aktivne površine poroznog sloja elektrolitu (slika 8).

Pri brzim procesima punjenje/praznjenje, kapacitivne karakteristike kompozita određene su spoljašnjom kapacitivnošću, i u tom slučaju impregnacija



Slika 8. Zavisnost ukupne,  $C_{Uk}$  unutrašnje,  $C_U$  i spoljašnje,  $C_S$  kapacitivnosti (a) i morfološkog faktora,  $\epsilon_{EH}$  (b) BP/R 2 kompozita od koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini,  $c_{IS}$ .

Figure 8. Total  $C_{Uk}$  inner,  $C_U$  and outer,  $C_S$  capacitance (a) and morphological factor,  $\epsilon_{EH}$  (b) of BP/R 2 composite as the function of oxide phase concentration in the impregnating medium,  $c_{IS}$ .

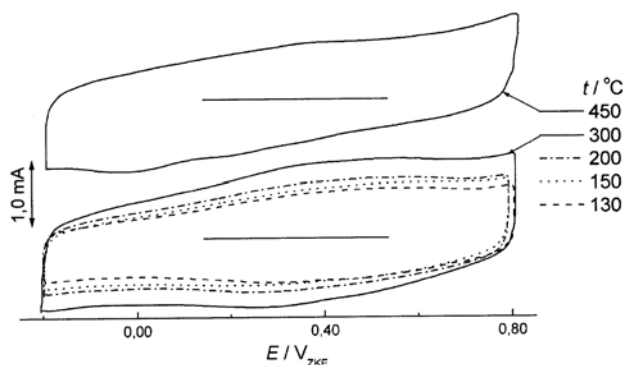
ugljenika BP dovodi do bitnog poboljšanja kapacitivnih svojstava već pri najmanjoj koncentraciji (slika 8a). Zbog znatnog porasta spoljašnje kapacitivnosti usled impregnacije i zatvaranja unutrašnje površine ugljeničnih zrna morfološki faktor opada (slika 8b), što povećava kapacitivnu efikasnost kompozita u odnosu na ugljenični substrat. Maksimalna vrednost spoljašnje kapacitivnosti dostiže se pri koncentraciji od  $5,5 g dm^{-3}$ , uz neznatan porast morfološkog faktora, te je ova koncentracija optimalna za dobijanje kompozita za brze procese punjenje/praznjenje.

Dalje povećanje koncentracije, odnosno stepena impregnacije, prouzrokuje porast isključivo unutrašnje kapacitivnosti i posledično morfološkog faktora, pa kompozite sa datim ugljeničnim substratom i velikim stepenom impregnacije ima smisla praviti isključivo za primenu u sporim procesima punjenja/praznjenja. Unutrašnja površina ovog kompozita je lakše dostupna elektrolitu od odgovarajuće površine ugljeničnog substrata.

Ukupna kapacitivnost kompozita postaje veća od ukupne kapacitivnosti ugljeničnog substrata tek pri koncentraciji oksidne faze od  $8,8 g dm^{-3}$ , kao posledica izostanka odziva unutrašnje površine ugljeničnih zrna, zbog zatvaranja pora oksidnim česticama. Međutim, unutrašnja površina ugljeničnih zrna može biti dostupna elektrolitu u kompozitu ukoliko se ugljenični substrat izloži većoj koncentraciji krupnijih čestica oksida [10].

### Uticaj temperature termičkog tretmana na kapacitivna svojstva BP/R kompozita

Uzimajući u obzir dobre kapacitivne karakteristike BP/R 2 kompozita dobijenog pri koncentraciji oksidne faze od  $5,5 g dm^{-3}$ , uticaj temperature termičkog tretmana na kapacitivna svojstva ispitivan je na ovom kompozitu.



Slika 9. Ciklični voltamogrami BP/R 24 kompozita ( $c_{IS} = 5,5 g dm^{-3}$ ) termički tretiranog na različitim temperaturama. Brzina promene potencijala:  $50 mV s^{-1}$ .

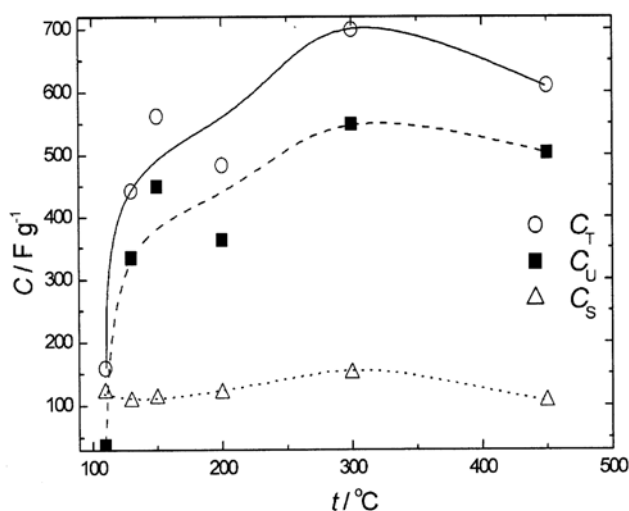
Figure 9. Cyclic voltammograms of BP/R 24 composite ( $c_{IS} = 5,5 g dm^{-3}$ ) thermally treated at different temperatures. Sweep rate:  $50 mV s^{-1}$ .

Ciklični voltamogrami BP/R 24 kompozita, dobijenog pri koncentraciji oksidne faze u impregnirajućoj sredini od  $5,5 g dm^{-3}$ , i termički tretiranog na različitim temperaturama iz intervala od 130 do 450 °C, prikazani su na slici 9. Oblik cikličnog voltamograma se ne menja sa temperaturom u intervalu od 130 do 300 °C i odgovara uobičajenom obliku voltamograma za oksid rutenijuma [11,12]. Dva slabo izražena strujna vrha koja se registruju kod kompozita koji nije termički tretiran (slika 5), sa porastom temperature postepeno prelaze u jedan koji se javlja na potencijalu od oko 0,45 V (slika 9). Ovo je posledica postepenog prelaska amornog hidratisanog oksida u rutilnu kristalnu strukturu [1]. Potpuni prelazak dva strujna vrha u jedan uočava se na voltamogramu kompozita termički tretiranog na temperaturi od 450 °C, mada je strujni vrh na ovoj temperaturi slabije izražen. Pored toga, na voltamogramu kompozita termički tretiranog na temperaturi od 450 °C uočavaju se i dva široka ireverzibilna katodna strujna vrha na potencijalima od 0,20 i 0 V. S obzirom na to da ovi strujni vrhovi nisu svojstveni oksidu rutenijuma, zaključuje se da oni potiču od ugljeničnog substrata. Katodni strujni vrhovi odgovaraju onima koji su uočeni nakon anodne aktivacije ugljenika (vidi drugi deo rada, slika 1) [2], mada su za kompozit ovi vrhovi pomereni ka negativnijim potencijalima, što je posledica otežane redukcije kiseoničnih organskih grupa

formiranih aktivacijom ugljenika usled prisustva oksida na oksidovanoj površini ugljeničnog substrata.

U temperaturnom intervalu između 130 i 300 °C voltametrijske struje rastu sa temperaturom, pri čemu se najizraženiji porast registruje između kompozita termički tretiranih na 200 i 300 °C. Povećanje temperature na 450 °C prouzrokuje opadanje voltametrijskih struja, približno na vrednosti koje su registrovane za kompozit termički tretiran na 150 °C. Termički tretman kompozita do temperature od 300 °C dovodi do povećanja kapacitivnosti, dok dalje povećanje temperature nepovojno utiče na kapacitivne karakteristike kompozita.

Detaljniji uvid u temperaturnu zavisnost voltametrijskih kapacitivnih karakteristika kompozita dobija se analizom zavisnosti voltametrijske kapacitivnosti od brzine promene potencijala [10]. Iz takve analize moguće je doći do zavisnosti ukupne, unutrašnje i spoljašnje kapacitivnosti od temperature termičkog tretmana (slika 10).



Slika 10. Zavisnost ukupne,  $C_T$  unutrašnje,  $C_U$  i spoljašnje kapacitivnosti,  $C_S$  BP/R 24 kompozita ( $c_{1S} = 5,5 \text{ g dm}^{-3}$ ) od temperature njegovog termičkog tretmana.

Figure 10. Total  $C_{U\text{B}}$  inner,  $C_U$  and outer,  $C_S$  capacitance of BP/R 24 composite ( $c_{1S} = 5,5 \text{ g dm}^{-3}$ ) as function of the temperature of thermal treatment.

Prikazana raspodela kapacitivnosti kroz sloj kompozita pripisana je zatvaranju unutrašnje površine ugljeničnih zrna česticama oksida prisutnim na površini zrna. Termički tretman kompozita na temperaturi od 130 °C, koja je neznatno viša od temperature sušenja kompozita, prouzrokuje znatno povećanje unutrašnje kapacitivnosti, odnosno "otvaranje" unutrašnje aktivne površine kompozita. Ova temperatura upravo odgovara završetku procesa gubitka reverzibilno vezane vode u gel fazi oksida i slabo vezane kristalne vode u oksidu (vidi prvi deo rada, slike 5 i 10, minimumi a i b) [1]. To znači da je gel faza irever-

zibilno prešla u čvrstu oksidnu fazu na površini ugljeničnih zrna, što omogućava prodor elektrolita ka unutrašnjoj površini kompozita i posledično znatno povećanje kapacitivnosti. Unutrašnja površina termički netretiranog kompozita, prema tome, nije blokirana samo česticama oksida koje zatvaraju pore ugljeničnih zrna, nego i kontinualnom gel fazom na površini zrna zbog reverzibilnog solgel prelaza po uranjanju kompozita u elektrolit. Nakon termičkog tretmana na temperaturi od 130 °C ovaj prelaz više nije moguć, pa je ovim unutrašnja površina kompozita "otvorena" za pristup elektrolita.

U temperaturnom opsegu od 130 do 300 °C spoljašnja i unutrašnja kapacitivnost rastu, da bi se na 300 °C dostigla maksimalna vrednost ukupne kapacitivnosti od  $700 \text{ F g}^{-1}$ . Uzimajući u obzir da je ova vrednost dobijena računskim putem iz dijagrama zavisnosti kapacitivnosti od recipročne vrednosti koeficijenta brzine promene potencijala [10], može se smatrati da odgovara potpuno otvorenoj unutrašnjoj aktivnoj površini kompozita, te je stoga jednaka zbiru kapacitivnosti dvojnog sloja ugljenika i pseudokapacitivnosti oksida. Pošto je udeo oksida u kompozitu oko 30 mas% [1], ukupna kapacitivnost kompozita teorijski iznosi  $631 \text{ F g}^{-1}$ , ukoliko se za ukupnu kapacitivnost BP uzme vrednost  $296 \text{ F g}^{-1}$  (drugi deo rada, tabela 1) [2], a za pseudokapacitivnost oksida vrednost koja se dobija na osnovu reakcije redoks procesa koji definiše pseudokapacitivno ponašanje hidratisanog oksida rutenijuma ( $\text{RuO}_x(\text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons \text{RuO}_{(x+d)} \text{H}_2\text{O}_{(y-d)} + 2\delta\text{H}^+ + 2\delta\text{e}^-$ ,  $0 \leq \delta \leq x$ ) [10] za dva razmenjena elektrona po molu  $\text{RuO}_2 \cdot 0,8 \text{ H}_2\text{O}$  pri promeni potencijala za 1 V. Stehiometrija oksida uzeta za proračun sledi na osnovu TGA merenja za čvrstu fazu oksidnog sola [1]. Proračunata vrednost ukupne kapacitivnosti kompozita termički tretiranog na temperaturi od 300 °C manja je od one dobijene analizom cikličnih voltamograma za  $69 \text{ F g}^{-1}$ . Ova vrednost može biti pripisana kapacitivnosti dvojnog sloja oksida, koja nije uzeta u obzir prilikom proračuna ukupne kapacitivnosti kompozita. Uzimajući vrednost od  $20 \mu\text{F cm}^{-2}$  za specifičnu kapacitivnost kao uobičajenu vrednost za kapacitivnost dvojnog sloja, udeo oksida u kompozitu i uočenu razliku od  $69 \text{ F g}^{-1}$ , proizilazi da realna površina oksida u kompozitu, termički tretiranog na temperaturi od 300 °C, iznosi  $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Pošto je veza između realne površine,  $A$ , i prečnika čestice,  $d$ , data jednačinom:

$$A = \frac{6}{d\rho}$$

proizilazi da prečnik hidratiranih oksidnih čestica termički tretiranih na 300 °C, čija je gustina  $3,28 \text{ g dm}^{-3}$  [13], iznosi 9 nm, što je u skladu sa HRTEM rezultata [1].

Na osnovu slike 10 optimalna struktura za najbolje kapacitivne karakteristike kompozita dostignuta

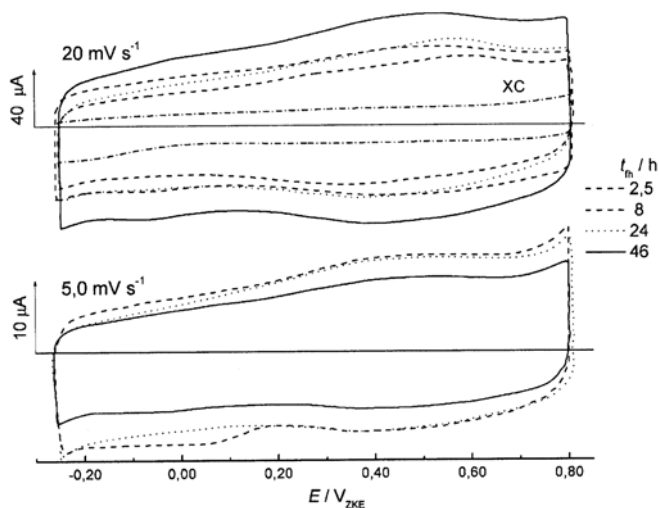
je na temperaturi od 300 °C i sa sastavom oksida koji odgovara formuli  $\text{RuO}_2 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ . Zheng i Jow [13] su registrovali metodom ciklične voltometrije najveću kapacitivnost od  $720 \text{ F g}^{-1}$  za hidratizani oksid rutenijuma termički tretiran na temperaturi od 150 °C u vazduhu. Na osnovu slike 10 optimalna kapacitivna svojstva su dobijena za kompozit termički tretiran na 300 °C, pošto je tretman izveden u atmosferi azota.

Ukupna kapacitivnost kompozita termički tretiranog na temperaturi od 450 °C opada u odnosu na temperaturu od 300 °C, zbog potpunog gubitka kristalne vode i formiranja rutilne kristalne strukture [1,10]. Opadanje ukupne kapacitivnosti na temperaturi od 450 °C pretežno je posledica smanjenja spoljašnje kapacitivnosti, s obzirom na to da ova kapacitivnost opada za trećinu svoje vrednosti registrovane za temperaturu od 300 °C. Unutrašnja kapacitivnost smanjuje se za deseti deo vrednosti registrovane pri 300 °C.

### Kapacitivne karakteristike XC/R kompozita

Imajući u vidu da je optimalna koncentracija čvrste faze  $5,5 \text{ g dm}^{-3}$  pri impregnaciji ugljeničnog substrata BP, ispitan je uticaj starenja oksidnog sola na kapacitivne karakteristike kompozita dobijenog impregnacijom ugljeničnog substrata XC pri ovoj koncentraciji. Ciklični voltamogrami dobijenih XC/R kompozita prikazani su na slici 11.

Voltametrijske struje za XC/R kompozite su višestruko veće od struja registrovanih za ugljenični substrat XC, zbog znatnog povećanja kapacitivnosti impregnacijom ugljeničnog substrata oksidom. Strujni vrhovi na potencijalu od oko 0,45 V odgovaraju re-



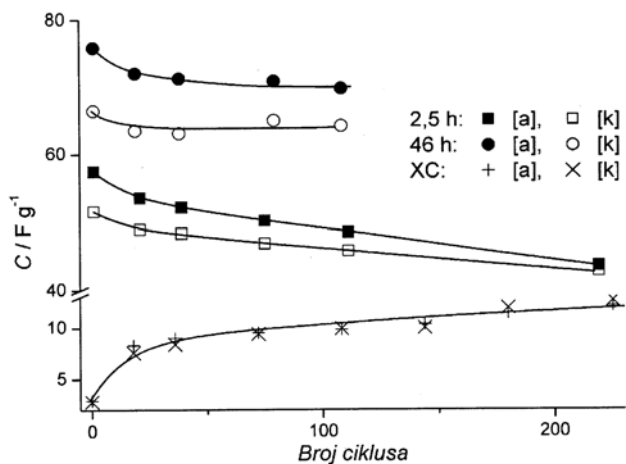
Slika 11. Ciklični voltamogrami XC/R kompozita dobijenih iz  $\text{RuO}_x$  sola različite vremena starenja i ugljeničnog substrata XC;  $c_{\text{IS}} = 5,5 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $v = 20$  and  $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ .

Figure 11. Cyclic voltammograms of XC/R composite, obtained from  $\text{RuO}_x$  sol of different aging time,  $c_{\text{IS}} = 5,5 \text{ g dm}^{-3}$ , and carbon substrate XC;  $v = 20$  and  $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ .

doks pseudokapacitivnom prelazu rutenijumoksida, a njihov položaj i intenzitet zavise od starenja sola (XC/R 8 i XC/R 24 u odnosu na XC/R 2 i XC/R 46). Par slabije izraženih strujnih vrhova na potencijalu od 0,05 V potiče od redukcije površinskih kiseoničnih grupa nastalih anodnom aktivacijom ugljenika [10]. Na osnovu promena položaja i intenziteta strujnih vrhova očigledno je da smanjenjem brzine promene potencijala doprinos ugljeničnog substrata u voltametrijskom odzivu kompozita postaje izraženiji.

Zavisnosti kapacitivnosti XC/R kompozita i ugljeničnog substrata XC od broja ciklusa punjenja/praznjenja (slika 12) ukazuju na fizičko-hemijske promene oksida rutenijuma i/ili na promene u interakcijama između oksida i površine ugljeničnog substrata XC. Kapacitivnost najviše opada u prvih 50 ciklusa, nakon čega XC/R 46 kompozit ima stabilne kapacitivne karakteristike, dok kapacitivnost XC/R 2 kompozita opada približno pravolinijski. Procesi punjenja i praznjenja nisu simetrični, pošto se kapacitivnosti dobijene iz anodne i katodne grane voltamograma razlikuju. Katodna kapacitivnost je uvek manja od anodne, a razlika je više izražena kod XC/R 46 kompozita. Pri tome, razlika između anodne i katodne kapacitivnosti kod ovog kompozita je konstantna tokom cikliziranja, dok se razlika kod XC/R 2 kompozita smanjuje i nestaje nakon približno 220 ciklusa. Anodna i katodna kapacitivnost ugljeničnog substrata se ne razlikuju i rastu cikliziranjem (slika 12).

Nakon približno 200 ciklusa, kapacitivnost ugljeničnog substrata postaje približno konstantna i iznosi  $12 \text{ F g}^{-1}$ . Ovakva promena kapacitivnosti ugljeničnog substrata tokom cikliziranja posledica je loše kvašljivosti ugljeničnog substrata, inače izraženo hidrofobnog [2], prekrivenog slojem nafiona. Tokom cikliziranja dolazi do anodne aktivacije ugljenika, a formirane kiseonične grupe povećavaju hidrofilnost



Slika 12. Promene anodne ([a]) i katodne ([k]) kapacitivnosti sa cikliziranjem za XC/R kompozite.

Figure 12. Changes in anodic ([a]) and cathodic ([k]) voltametric capacitance of XC/R composites with cycling.

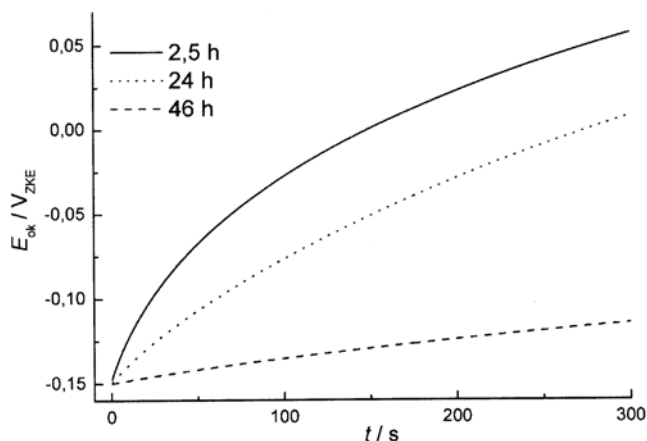


površine ugljenika, pa kapacitivnost raste sa brojem ciklusa punjenje/praznjenje.

Primenjujući analizu raspodele voltametrijske kapacitivnosti na spoljašnju i unutrašnju površinu XC/R 46 kompozita, koji pokazuje najbolje kapacitivne karakteristike, za ukupnu, spoljašnju i unutrašnju kapacitivnost dobijaju se vrednosti od 92, 56 i 36 F g<sup>-1</sup>, respektivno. Zbog znatno razudnije strukture ugljenika XC u odnosu na ugljenik BP udeo spoljašnje površine u kapacitivnom odzivu je veći od unutrašnje. Pri tome, vrednost unutrašnje kapacitivnosti odgovara ukupnoj kapacitivnosti substrata XC (32,6 F g<sup>-1</sup>, drugi deo rada, slika 5b [2]), pa se može pretpostaviti da je pri datim uslovima impregnacije površina ugljenika prekrivena maksimalnom količinom oksida, slično kao u slučaju impregnacije ugljenika BP. Smatrajući da udeo oksida u BP/R kompozitu od 30 mas% odgovara maksimalnoj količini oksida na površini ugljenika, proizilazi da maseni udeo oksida u XC/R 46 kompozitu iznosi 6,7 mas%. Na osnovu ovog udela, predpostavljajući potpuni doprinos kapacitivnosti dvojnog sloja ugljenika i pseudokapacitivnosti oksida formule RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (rezultati TGA analize u prvom delu rada [1]) koji razmenjuje dva elektrona sa elektrolitom [10], dobija se teorijska vrednost ukupne kapacitivnosti XC/R 46 kompozita od 103 F g<sup>-1</sup>. Ova vrednost se dobro slaže sa eksperimentalno dobijenom vrednošću od 92 F g<sup>-1</sup>, a razlika ukazuje da ipak nije kompletna površina ugljenika aktivna, s obzirom na to što je jedan njen deo pokriven oksidom.

Voltametrijske karakteristike XC/R kompozita (slike 11 i 12) ukazuju na lošije efekte impregnacije, u smislu kapacitivnih karakteristika, ukoliko se za dobijanje kompozita koriste solovi koju su kraće starili. Upotreba starijih solova povoljno utiče na kapacitivne karakteristike kompozita. Brzina uspostavljanja potencijala otvorenog kola nakon potencijostatskih punjenja ili praznjenja jeste pokazatelj sposobnosti kompozita da uskladišti električnu snagu. Vremenske promene potencijala XC/R kompozita dobijenih od solova različitog vremena starenja nakon potencijostatskog praznjenja na potencijalu od -0,15 V prikazane su na slici 13.

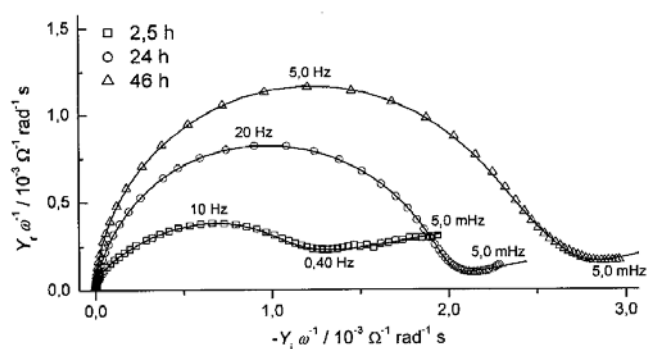
U prvih 50 sekundi kompoziti dobijeni od solova koji su kraće starili brže uspostavljaju potencijal otvorenog kola, dok XC/R 46 kompozit praktično zadržava nametnuti potencijal. Nakon 100 sekundi potencijal pravolinijski raste, pri čemu je rast sporiji za XC/R 46 kompozit nego za XC/R 2 i XC/R 24 kompozite. Nakon 300 sekundi uspostavljanja potencijala otvorenog kola vrednosti potencijala svih kompozita su daleko od uobičajene vrednosti potencijala otvorenog kola koja iznosi oko 0,55 V. Ovakve karakteristike ukazuju na veliku sposobnost uskladištenja električne snage, pri čemu XC/R 46 kompozit pokazuje ubedljivo najveću sposobnost uskladištenja.



Slika 13. Brzine uspostavljanja potencijala otvorenog kola,  $E_{ok}$  na XC/R kompozitima, dobijenim od solova naznačenog vremena starenja, nakon potencijostatskog praznjenja na potencijalu od -0,15 V. Elektrolit: 0,50 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

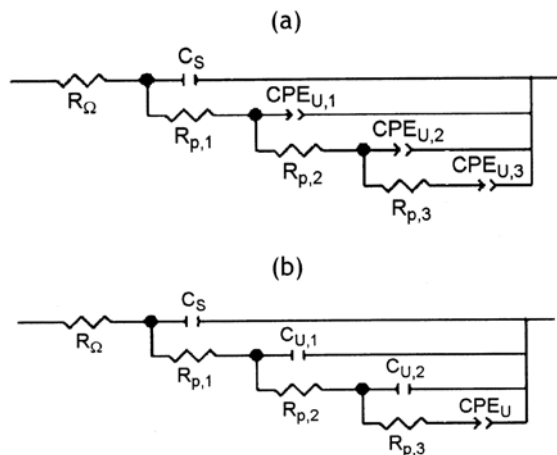
Figure 13. Set up rate of the open circuit potential,  $E_{ok}$  on XC/R composites obtained from sols of indicated aging times, after potentiostatic discharge at -0,15 V. Electrolyte: 0,50 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni XC/R kompozita dobijenih od oksidnih solova različitog vremena starenja prikazani su na slici 14. Oblik dijagrama za XC/R 2 razlikuje se od oblika za ostala dva kompozita, i sličan je dijagramu koji je registrovan za ugljenični substrat (drugi deo rada, slika 3 [2]). Za XC/R 2 kompozit dva jasno razdvojena kapacitivna polukruga pomerena su ka nižim učestanostima u odnosu na ugljenični substrat, a takode na dijagramu izostaje porast admitanse na niskim učestanostima, koji je bio posledica otpornosti prenosu naelektrisanja u hinon/hidrohinon redoks prelazu kod ugljeničnog substrata [2]. U SEI podacima za kompozit ova otpornost ne dolazi do izražaja pošto je površina



Slika 14. Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni XC/R kompozita dobijenih od solova naznačenog vremena starenja ( $c_{IS} = 5,5$  g dm<sup>-3</sup>). Elektrolit: 0,50 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; potencijal: 0,55 V.

Figure 14. Admittance complex plane plots of XC/R composite obtained from the sols of indicated aging times ( $c_{IS} = 5,5$  g dm<sup>-3</sup>). Electrolyte: 0,50 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; potential: 0,55 V.



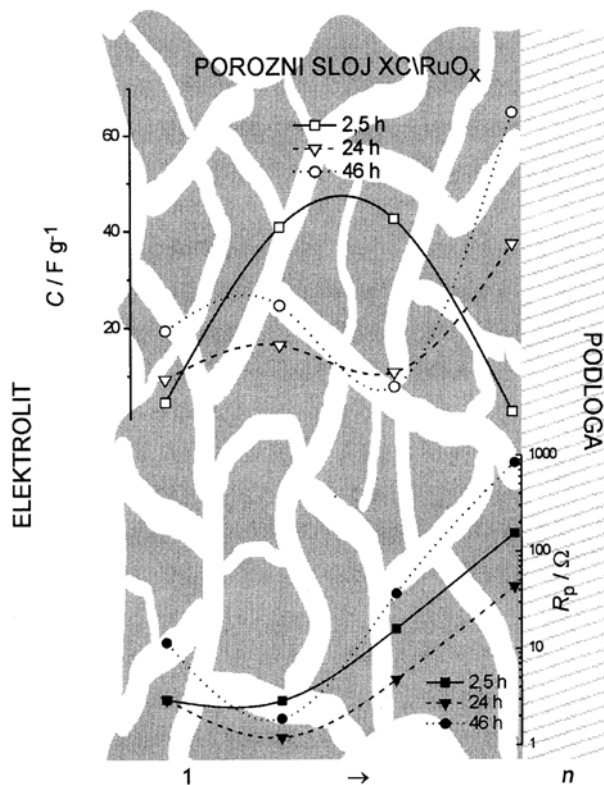
Slika 15. Ekvivalentna električna kola korišćena za simulaciju impedansnih karakteristika XC/R 2 (a), XC/R 24 i XC/R 46 (b) kompozita.

Figure 15. Equivalent electrical circuits used to simulate EIS data of XC/R 2 (a), XC/R 24 i XC/R 46 (b) composites.

ugljenika pokrivena oksidom. Oblik dijagrama za XC/R 2 kompozit ukazuje na otežan pristup elektrolita unutrašnjoj površini kompozita.

Za simulaciju impedansnih karakteristika XC/R kompozita korišćena su ekvivalentna kola tipa transmisionne linije koja sadrži 4 grane (slika 15), jednu granu više od ekvivalentnog električnog kola korišćenog za simulaciju impedansnih podataka za BP/R kompozit. Razlog je kompleksnija raspodela kapacitivnosti kroz sloj XC/R kompozita, zbog razudjenije strukture ugljeničnog substrata i lakše dostupnosti unutrašnje površine kompozita. Ekvivalentno kolo za XC/R 2 kompozit (slika 15a) razlikuje se od onog za preostala dva kompozita (slika 15b) po tome što je kapacitivnost unutrašnje površine predstavljena elementima sa konstantnim faznim pomerajem, dok je kod preostalih kompozita ovaj element uključen samo u poslednjoj, četvrtoj grani kola. Očigledno je u pitanju slabiji efekat impregnacije kod XC/R 2, jer je kapacitivnost unutrašnje površine ugljeničnog substrata XC takođe opisana elementima sa konstantnim faznim pomerajem (drugi deo rada, slika 4b [2]).

Impedansne karakteristike ekvivalentnih električnih kola prikazane su linijama na slici 14, a vrednosti parametara elemenata ekvivalentnih kola u obliku raspodele kapacitivnosti i otpornosti u porama kroz porozni sloj XC/R kompozita na slici 16. Spoljašnja kapacitivnost kompozita,  $C_s$ , raste sa vremenom starenja sola, što je obrnuto u odnosu na istu zavistnost ove kapacitivnosti kod BP/R kompozita (slika 4). Za razliku od višestrukog povećanja spoljašnje kapacitivnosti impregnacijom ugljeničnog substrata koja je registrovana kod BP/R kompozita, spoljašnja kapacitivnost XC/R 2 kompozita je svega dvostruko veća od ove za XC supstrat (slika 16). S druge strane, spoljašnja kapacitivnost XC/R 46 je oko deset puta



Slika 16. Raspodela kapacitivnosti i otpornosti u porama kroz porozni sloj XC/R kompozita dobijenih od solova različitog vremena starenja.

Figure 16. Capacitance and pore resistance distribution throughout the porous layer of XC/R composite obtained from the sols of different aging times.

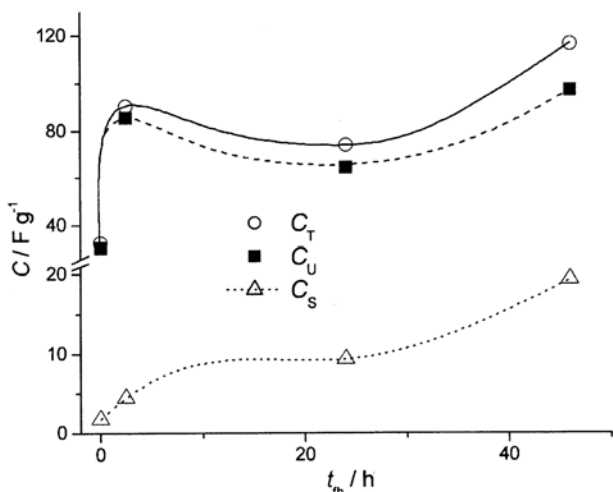
veća od spoljašnje kapacitivnosti supstrata. Na osnovu ovoga, ali i SEM snimaka XC supstrata i kompozita XC/R 2 i XC/R 46 (prvi deo rada, slike 6c i 8, respektivno) [1], jasno je da je efekat impregnacije spoljašnje površine ugljenika slabo izražen kod XC/R 2 kompozita, i da postaje izražen tek kod XC/R 46 kompozita.

Kapacitivnost unutrašnjih delova poroznog XC/R 2 kompozita je znatno veća od spoljašnje (druga i treća grana ekvivalentnog kola sa slike 15a), dok u slučaju XC/R 24 i XC/R 46 kompozita ove dve kapacitivnosti imaju približno slične vrednosti (slika 16). Ovakva raspodela unutrašnje kapacitivnosti iz druge i treće grane ekvivalentnog kola praćena je porastom odgovarajućih otpornosti u porama, pri čemu su najmanje otpornosti registrovane kod XC/R 24 kompozita, a slične za XC/R 2 i XC/R 46 kompozite. Unutrašnja kapacitivnost XC/R 2 kompozita iz druge i treće grane kola je znatno veća od odgovarajućih kapacitivnosti XC/R 2 i XC/R 46 kompozita, što, imajući u vidu slične vrednosti otpornosti u porama, znači da će XC/R 2 kompozit imati veću kapacitivnost pri sporim procesima punjenja/praznjenja od preostala dva kompozita. Ovakve raspodele kapaci-

ktivnosti kroz porozni sloj kompozita upravo su razlog većih voltametrijskih struja XC/R 2 kompozita u odnosu na XC/R 46 kompozit pri sporoj promeni potencijala u cikličnoj voltametrij (slika 11).

Uočene kapacitivne karakteristike XC/R 2 kompozita ukazuju na to da je oksidna faza kompozita koncentrisana pretežno u unutrašnjim delovima poroznog sloja kompozita, dok spoljašnja površina pretežno odražava kapacitivne karakteristike ugljenika XC. Takođe, izgled površine ovog kompozita sličan je izgledu površine ugljenika XC. Ovakva svojstva XC/R 2 mogu biti posledica slabih kohezijskih sila između čestica oksida i ugljeničnih zrna na čijoj su površini smeštene oksidne čestice. Naime, tokom formiranja suspenzije kompozita čestice oksida odvajaju se od površine ugljeničnih zrna, pa se pretežno formiraju zasebne dispergovane faze oksida i ugljenika, umesto disperzije impregniranih ugljeničnih čestica. Oksidne čestice imaju veću masu, pa se prve talože prilikom formiranja kompozitnog sloja na podlozi. Preko ovih se zatim talože čestice ugljenika, pa kompozitni sloj izgledom i spoljašnjom kapacitivnošću podseća na čistu fazu ugljenika XC.

Unutrašnja kapacitivnost XC/R 2 kompozita, predstavljena četvrtom granom ekvivalentnog kola, znatno je manja od kapacitivnosti iz druge i treće grane i slična je po vrednosti sa njegovom spoljašnjom kapacitivnošću (slika 16). Imajući u vidu i prateću otpornost u porama od oko 170  $\Omega$ , proizilazi da ovaj deo unutrašnje kapacitivnosti odgovara kapacitivnom odzivu teško dostupnih delova unutrašnje površine oksida smeštenog u međučestičnom prostoru ugljeničnog substrata. Slično kao i u slučaju BP/R 2 kompo-



Slika 17. Zavisnost ukupne,  $C_T$ , spoljašnje,  $C_S$  i unutrašnje,  $C_U$ , kapacitivnosti XC/R kompozita od vremena starenja sola upotrebljenog za impregnaciju ( $c_{IS} = 5,5 \text{ g dm}^{-3}$ ).

Figure 17. Total  $C_{Uk}$ , inner,  $C_U$ , and outer,  $C_S$ , capacitance of XC/R composite as a function of aging time of the sol used for impregnation ( $c_{IS} = 5,5 \text{ g dm}^{-3}$ ).

zita (slika 7), reverzibilno formirana gel oksidna faza otežava pristup elektrolita njenoj unutrašnjoj površini.

Zavisnosti ukupne,  $C_T$ , spoljašnje,  $C_S$ , i unutrašnje,  $C_U$ , kapacitivnosti XC/R kompozita od vremena starenja sola upotrebljenog za impregnaciju prikazane su na slici 17. Unutrašnja kapacitivnost izračunata je kao zbir vrednosti kapacitivnosti druge, treće i četvrte grane ekvivalentnih kola (slika 15). Ukupna kapacitivnost kompozita veća je od ukupne kapacitivnosti ugljeničnog substrata, i to kod XC/R 2 kompozita zbog znatnog povećanja unutrašnje kapacitivnosti, a kod XC/R 46 kompozita i zbog značajnijeg povećanja spoljašnje kapacitivnosti u odnosu na ugljenični substrat. Udeo unutrašnje kapacitivnosti u ukupnoj opada sa starenjem sola, pa bi XC/R 46 kompozit imao bolje karakteristike pri brzim procesima punjenja/praznjenja, dok bi dobra kapacitivna svojstva XC/R 2 kompozita došla do izražaja samo pri sporijim procesima punjenje/praznjenje.

## ZAKLJUČAK

BP/R kompoziti imaju veće vrednosti kapacitivnosti od XC/R kompozita zbog veće realne površine ugljeničnog praha BP u odnosu na ugljenični prah XC. Kapacitivnost BP/R kompozita opada sa starenjem oksidnog sola zbog ukрупnjavanja oksidnih čestica, dok kapacitivnost XC/R kompozita raste sa starenjem sola zbog slabih kohezijskih sila između sitnih oksidnih čestica i ugljeničnog substrata XC. Povećanje koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini prouzrokuje povećanje kapacitivnosti BP/R kompozita, međutim unutrašnja, elektrolitu teško dostupna, površina ugljeničnog substrata BP postaje neaktivna u kompozitu usled zatvaranja pora oksidnim česticama na površini ugljeničnih zrna. Termičkim tretmanom BP/R kompozita na temperaturi od 300  $^{\circ}\text{C}$  dolazi do formiranja oksida optimalne strukture, sa maksimalnom ukupnom kapacitivnošću ugljeničnooksidnih kompozita od 700  $\text{F g}^{-1}$ .

Dobijanje realnih kondenzatora na bazi ispitivanih kompozita, kao i njihova karakterizacija (brzina punjenja i praznjenja, stabilnost kapaciteta i otpornosti, životni vek i sl.) predmet su naših trenutnih istraživanja.

## LITERATURA

- [1] V. Panić, A. Dekanski, Hem. Ind., **61** (2007) 279.
- [2] V. Panić, A. Dekanski, Hem. Ind., **61** (2007) 288.
- [3] B. Conway, "Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications", Plenum Publishers, New York, 1999.
- [4] J.M. Miller, B. Dunn, Langmuir **15** (1999) 799.
- [5] M.G. Sullivan, R. Kötz, O. Haas, J. Electrochem. Soc. **147** (2000) 308
- [6] Y. Sato, K. Yomogida, T. Nanaumi, K. Kobayakawa, Y. Ohsawa, M. Kawai, Electrochem. Solid State Lett. **3** (2000) 113.

- [7] A. Braun, J. Kohlbrecher, M. Bärtsch, B. Schnyder, R. Kötz, O. Haas, A. Wokaun, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 1105.
- [8] H. Kim, B.N. Popov, *J. Power Sources* **104** (2002) 52.
- [9] L.M. Da Silva, L.A. De Faria, J.F.C. Boodts, *Electrochim. Acta* **47** (2001) 395.
- [10] V. Panić, Doktorska disertacija, Tehnološkometalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2005.
- [11] S. Trasatti and W.E.O' Grady, I: *Advance in Electrochemistry and Electrochemical Engineerings* Vol. 12, Gerisher and Tobias Eds., Wiley & Sons Inc., New York 1982, p. 177.
- [12] V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić, *Electrochim. Acta* **46** (2000) 415.
- [13] J.P. Zheng, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) L6.

## SUMMARY

### CARBON-SUPPORTED HYDROUS RUTHENIUM OXIDE COMPOSITE AS ELECTROCHEMICAL SUPERCAPACITORS

#### 3. Capacitive Properties 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  $\text{RuO}_2$  sol as a precursor. Black Pearls 2000<sup>®</sup> (BP) and Vulcan<sup>®</sup> XC-72 R (XC) was used as supporting materials. Capacitive properties of BP/ $\text{RuO}_2$  and XC/ $\text{RuO}_2$  composites were investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution. Overall capacitance and capacitance profile throughout composite porous layer depend on carbon black real surface area and the concentration of oxide phase in the impregnating medium, as well as on ageing time of oxide sol.

Key words: Carbon black • Electrochemical supercapacitors •  $\text{RuO}_2/\text{C}$  composite • Capacitance properties • CV • EIS •

Ključne reči: Ugljenični prahovi • Elektrohemijski superkondenzator •  $\text{RuO}_2/\text{C}$  kompozit • Kapacitivne osobine • CV • SEI •