

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 +
+546.26:544.773.42.004.17:544.6

KOMPOZITNI MATERIJAL HIDRATISANI RUTENIJUM OKSID / UGLJENIK KAO ELEKTROHEMIJSKI SUPERKONDENZATOR 2. Kapacitivne osobine ugljeničnog substrata

Nakon što su u prvom delu ovog rada prikazani postupak dobijanja i osnovne morfološke i hemijske karakteristike rutenijum oksidnog sola, dve vrste ugljeničnih prahova i od njih dobijenih kompozita, u ovom delu detaljno su prikazane kapacitivne osobine ugljeničnih prahova kao substrata dobijenih kompozita. Kapacitivne karakteristike ispitivane su u rastvoru H_2SO_4 metodom ciklične voltametrije (CV) i spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI). Kapacitivnost i raspodela kapacitivnosti kroz porozni sloj ugljeničnog substrata zavise od njegove morfologije i realne površine i imaju značajan uticaj na karakteristike kompozitnog materijala.

Kao što je u prvom delu rada napomenuto [1], kondenzatori na bazi rutenijum oksida se mogu svrstati u grupu elektrohemijskih kondenzatora (EHK) čija se kapacitivnost većim delom zasniva na pseudokapacitivnosti, koja je posledica reverzibilnog redoks procesa u kojem učestvuju joni metala. Zbog teško dostupnih pora porozne strukture RuO_2 , ali i visoke cene ovog oksida, on se kombinuje u kompozite sa drugim materijalima velike realne površine i velikog kapaciteta dvojnog sloja, koji su istovremeno i u mogućnosti da fino rasporede oksidni materijal po svojoj površini. Osnovni materijal sa kojim se kombinuje rutenijum oksid pri sintezi superkapacitivnih kompozitnih materijala jeste ugljenični prah relativno velike realne površine [1–15]. Način dobijanja, morfologija i hemijska svojstva kako rutenijum oksidnog sola, tako i njegovih ugljeničnih kompozita opisani su u prvom delu ovog rada.

Ovaj deo daje prikaz kapacitivnih svojstava dva komercijalna ugljenična praha: Black Pearls 2000® (BP) i Vulcan®, tip XC72 R, (XC), proizvođača CABOT Corp., koji su korišćeni kao supstrati kompozita. Prema literaturi [16], BET specifična realna površina ovih ugljeničnih prahova iznosi $1475 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BP) i $248 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (XC).

Ispitivanja su vršena metodama ciklične voltametrije (CV) i spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI).

EKSPERIMENTALNI DEO

Elektrodni sloj ugljeničnog praha formiran je na disk elektrodama od zlata i staklastog ugljenika, koji su služili kao strujni kolektori. Utvrđeno je da materi-

jal strujnog kolektora ne utiče na svojstva elektrodnog sloja formiranog nanošenjem vodene suspenzije ugljeničnog praha. Slojevi su formirani na strujnom konentoru tako što je vodena suspenzija ugljeničnog praha koncentracije od 3 mg cm^{-3} , koja je dobijena ultrazvučnim raspršivanjem, naneta na podlogu u količini od $30 \mu\text{l cm}^{-2}$ i sušena do suva na sobnoj temperaturi. Na osušeni sloj potom je naneto $30 \mu\text{l cm}^{-2}$ rastvora Nafiona® (5 mas% alkoholno rastvor, 1100 E.W., Aldrich) dobijenog mešanjem alkoholnog rastvora Nafiona® i vode u zapremninskom odnosu 1:10. Naneta količina rastvora nafiona je sušena na sobnoj temperaturi tokom 12 časova, čime je formiran sloj Nafiona® preko elektrodnog sloja, koji obezbeđuje prijanjanje elektrodnog sloja za strujni kolektor.

Ciklično voltametrijska (CV) merenja su izvršena u $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru H_2SO_4 , uz referentnu zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE) i pomoćnu elektrodu od platine. Svi eksperimenti obavljani su na sobnoj temperaturi ($20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$). Eksperimenti su izvedeni korišćenjem potencijostata AG&G PAR, model 273A i BAS, model CV27.

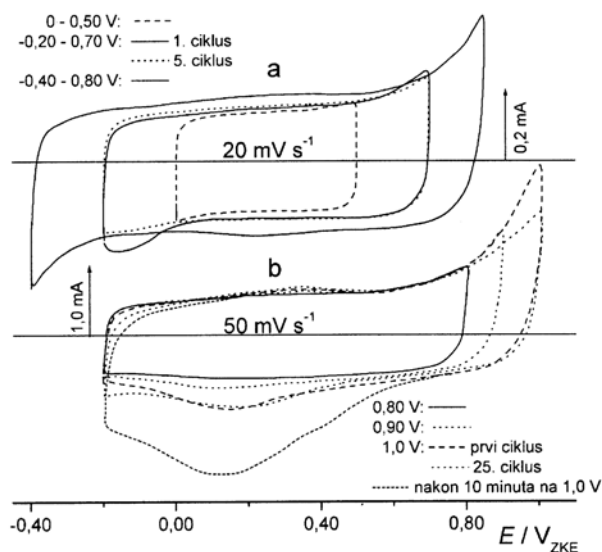
Eksperimenti spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI) izvršani su na potencijalu od $0,55 \text{ V}$ u odnosu na ZKE, u $0,50 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$. Merenja su obavljena pomoću femtostata GAMRY Instruments, model FAS32. Odziv radne elektrode registrovan je za sinusni ulazni signal potencijala amplitude od $\pm 10 \text{ mV}$, u opsegu učestanosti između 100 kHz i $3,0 \text{ MHz}$. Podaci su prikupljeni i obrađivani pomoću odgovarajućih računarskih programa.

REZULTATI I DISKUSIJA

Elektrohemijske karakteristike ugljeničnog substrata

Ciklični voltamogrami ugljeničnog substrata BP u formi sloja na strujnom kolektoru, registrovani u rastvoru H_2SO_4 u prisustvu i odsustvu kiseonika iz vazduha, u različitim opsezima potencijala, prikazani su

Adresa autora: Vladimir Panić, IHTM – Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, 11001 Beograd, Srbija
E-mail: panic@ihtm.bg.ac.yu
Rad primljen: Mart 15, 2007
Rad prihvaćen: Maj 04, 2007



Slika 1. Uticaj granice cikliziranja potencijala na cikličnovoltametrijske karakteristike ugljeničnog substrata BP u $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu (a) i odsustvu (b) kiseonika iz vazduha.

Figure 1. Influence of the cycling limits on CV characteristics of BP carbon black in $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$; (a) non-deaerated and (b) deaerated solution.

na slici 1. Uticaj promene donje i gornje granice potencijala cikliziranja u prisustvu kiseonika u elektrolitu, u opsegu potencijala od $-0,40$ do $0,85 \text{ V}$, na cikličnovoltametrijska svojstva BP prikazan je na slici 1a, dok slika 1b ilustruje cikličnovoltametrijsko ponašanje BP ukoliko se on izloži potencijalima koji su veći od $0,85 \text{ V}$.

U opsegu potencijala od 0 do $0,50 \text{ V}$ (slika 1a) oblik cikličnog voltamograma i voltametrijske struje se ne menjaju sa cikliziranjem. Oblik cikličnog voltamograma je približno pravougaoni, što znači da se ugljenični substrat u ovoj oblasti potencijala ponaša kao kondenzator tipa dvojnog sloja. Voltametrijske struje su znatno veće u odnosu na staklasti ugljenik, što je posledica veće površine ugljeničnog praha [17,18]. Ukoliko se donja granica cikliziranja pomeri na $-0,20 \text{ V}$, a gornja na $0,70 \text{ V}$, u katodnom delu cikličnog voltamograma javlja se široki strujni vrh na potencijalu od oko $-0,15 \text{ V}$, dok u anodnom delu voltametrijska struja raste počev od potencijala od $0,60 \text{ V}$. Takođe, voltametrijske struje su veće nego pri cikliziranju potencijala u oblasti dvojnog sloja (od 0 do $0,50 \text{ V}$). Tokom cikliziranja intenzitet katodnog strujnog vrha opada, a vrh gotovo nestaje nakon petog ciklusa. Voltametrijske struje u oblasti potencijala od $0,60$ do $0,70 \text{ V}$ takođe opadaju sa cikliziranjem. Ukoliko se elektroda sa slojem ugljenika zarotira tokom cikliziranja, intenzitet katodnog strujnog vrha ponovo raste i dostiže vrednost iz prvog voltametrijskog ciklusa. Pored toga, prisustvo katodnog strujnog vrha nije registrovano u rastvoru deaerisanom azo-

tom (slika 1b). Ove karakteristike ukazuju na to da katodni strujni vrh odgovara reakciji redukcije kiseonika rastvorenog u elektrolitu. Rotiranje elektrode i prisustvo kiseonika u elektrolitu pri tome ne utiču na voltametrijske struje van opsega potencijala u kojem se javlja katodni strujni vrh.

Pomeranjem katodne i anodne granice cikliziranja, nakon što se kiseonik iscrpi redukcijom u prielektrodnom sloju, na vrednosti od $-0,40$, odnosno $0,85 \text{ V}$, anodna voltametrijska struja nastavlja sa rastom u oblasti potencijala od $0,60$ do $0,85 \text{ V}$. U katodnom delu voltametrijske struje počinju sa rastom na potencijalu od oko $-0,20 \text{ V}$, što odgovara početku reakcije izdvajanja vodonika [17]. Pored porasta struja u blizini anodne i katodne granice cikliziranja, uočava se i pojava slabo izraženog redoks para u široj oblasti potencijala. Položaj redoks para je blizak vrednosti potencijala od oko $0,30 \text{ V}$. Maruyama i Abe [18] su registrovali intenziviranje strujnih vrhova koji potiču od hinon/hidrohinon ($\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}$) redoks para, koji se javlja na potencijalu od oko $0,60 \text{ V}_{\text{RVE}}$, nakon anodne aktivacije (oksidacije) staklastog ugljenika. Pojava i intenziviranje $\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}$ redoks para usled anodne aktivacije elektrodnih materijala od ugljenika posledica su stvaranja hinonskih površinskih grupa [17,19]. Na osnovu ovoga može se zaključiti da pojava slabo izraženog redoks para na slici 1a, pri cikliziranju u granicama potencijala od $-0,40$ do $0,85 \text{ V}$, potiče od $\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}$ redoks para zbog formiranja hinonskih grupa, nastalih anodnom aktivacijom ugljenika, na površini ugljeničnih čestica. $\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}$ redoks par je slabije izražen na slici 1a nego u slučaju anodne aktivacije staklastog ugljenika [18] zbog vremenski kratke potenciodinamičke aktivacije na niskim vrednostima potencijala, ali i zbog visoke vrednosti nefaradejske struje punjenja/praznjenja dvojnog sloja usled znatno veće realne površine ugljenika BP u odnosu na ispoliranu površinu staklastog ugljenika.

Pomeranjem anodne granice cikliziranja prema potencijalima većim od $0,85 \text{ V}$ $\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}$ redoks par postaje izraženiji (slika 1b). Pri anodnim granicama potencijala većim od $0,90 \text{ V}$ intenzitet katodnog strujnog vrha je veći od anodnog. Pored toga, pomeranjem anodne granice cikliziranja ka pozitivnijim potencijalima položaj katodnog strujnog vrha pomera se ka negativnijim potencijalima. Za razliku od anodnih voltametrijskih struja u oblasti potencijala od $0,80$ do $1,0 \text{ V}$, koje opadaju sa cikliziranjem, intenzitet katodnog strujnog vrha se ne menja sa cikliziranjem. Ovo ukazuje na to da se pored $\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}$ reverzibilnog prelaza javlja još jedan nepovratni proces redukcije koji je posledica intenzivnije anodne aktivacije ugljenika na pozitivnijim potencijalima. Naime, anodnom aktivacijom ugljenika mogu nastati i druge kiseonične površinske grupe pored hinonskih. Sullivan i saradnici [19] registrovali su, pored hinonskih, i karbonilne i karboksilne grupe nastale aktiva-

cijom ugljenika, koje se u narednom katodnom ciklusu redukuju. Ukoliko se elektroda zadrži 10 minuta na potencijalu od 1,0 V, onda se u narednom katodnom ciklusu registruje intenzivan katodni strujni vrh na potencijalu od oko 0,15 V (slika 1b). U sledećem ciklusu intenzitet ovog strujnog vrha opada na vrednost registrovanu u prvom ciklusu pre zadržavanja potencijala na anodnoj granici cikliziranja. Ovakva svojstva ugljenika pri cikliziranju ukazuju na to da anodne voltametrijske struje u oblasti potencijala od 0,80 do 1,0 V odgovaraju elektrohemijskom formiranju kiseoničnih površinskih grupa koje se katodno redukuju na potencijalu od oko 0,15 V.

Ciklični voltamogrami ugljeničnog substrata BP pri različitim brzinama promene potencijala do anodne granice potencijala od 0,85 V, registrovani u deaerisanom rastvoru H_2SO_4 , prikazani su na slici 2a. Pošto se nefaradejska struja punjenja/praznjenja dvojnog sloja smanjuje sa brzinom promene potencijala, Q/H_2Q redoks par je najizraženiji pri brzini promene potencijala od 5 mV s^{-1} , dok je pri deset puta većoj brzini teško uočljiv. Pri najmanjoj brzini uočava se i slabo izražen katodni strujni vrh na potencijalu od oko $-0,05 \text{ V}$ koji potiče od redukcije površinskih kiseoničnih grupa. Povećanjem brzine promene potencijala ovaj strujni vrh nestaje, zbog nedovoljno duge anodne aktivacije.

Slična cikličnovoltametrijska svojstva u rastvoru H_2SO_4 registrovana su i za ugljenični substrat XC. Ciklični voltamogrami za ovaj substrat, registrovani pri različitim brzinama promene potencijala, prikazani su na slici 2b.

Q/H_2Q redoks par uočava se na istom potencijalu kao i kod ugljeničnog substrata BP, kao i porast katodnih voltametrijskih struja na potencijalima negativnijim od 0 V. Katodni strujni vrh je izraženiji pri sporijoj promeni potencijala, dok se njegov položaj pomera ka negativnijim potencijalima sa povećanjem brzine promene potencijala. Za razliku od ugljeničnog substrata BP, ovaj strujni vrh uočljiv je i pri većim brzinama promene potencijala. Takođe, voltametrijske struje su desetostruko manje za ugljenični substrat XC. Ove razlike u odnosu na ugljenični substrat BP su posledica znatno manje realne površine substrata XC.

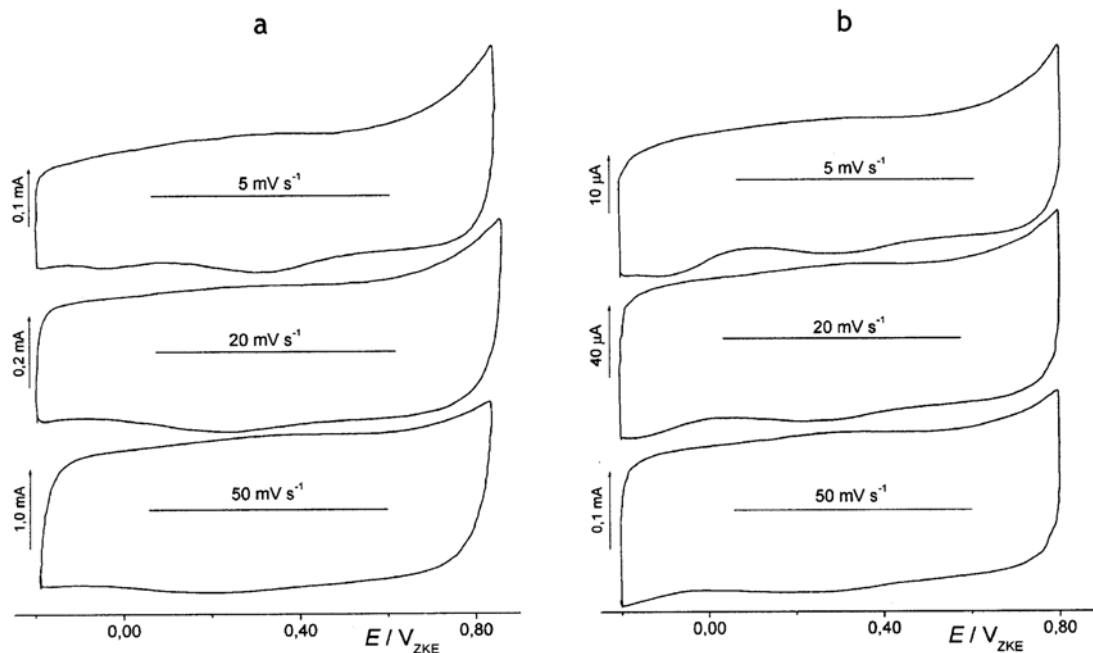
Količina naelektrisanja koja protekne tokom voltametrijskih procesa punjenja i pražnjenja ugljeničnih substrata zavisi od brzine promene potencijala zbog vremenski zavisnog strujnog odziva porozne strukture na vremenski zavisnu perturbaciju potencijala. Na osnovu pristupa Ardizzone i saradnika [20], zavisnost kapacitivnosti od brzine promene potencijala, slično zavisnosti protekle količine naelektrisanja, može da se iskaže sledećim funkcijama:

$$C = C_S + \frac{k}{\sqrt{v}} \quad (1)$$

i

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_T} + k' \sqrt{v} \quad (2)$$

gde je: C kapacitivnost pri određenoj brzini promene potencijala, v , a k i k' konstante proporcionalnosti.



Slika 2. Ciklični voltamogrami ugljeničnog substrata BP (a) i XC (b) registrovani u deaerisanom $0,50 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$ pri naznačenim brzinama promene potencijala.

Figure 2. Cyclic voltammograms of (a) BP and (b) XC carbon black in deaerated $0,50 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$ at indicated sweep rates.

Uzimajući u obzir da na osnovu jednačina (1) i (2) sledi da:

$$C \rightarrow C_S \Leftrightarrow v \rightarrow \infty \quad (3)$$

i

$$\frac{1}{C} \rightarrow \frac{1}{C_T} \Leftrightarrow v \rightarrow 0 \quad (4)$$

dobijaju se definicije kapacitivnosti C_S i C_T kao kapacitivnosti spoljašnje, direktno dostupne elektrolitu površine poroznog sloja i ukupne kapacitivnosti poroznog sloja, respektivno. Kapacitivnost C može se prikazati kao kapacitivnost jedinične mase poroznog sloja (specifična kapacitivnost) [21].

Kapacitivnosti C_T i C_S dobijaju se, na osnovu jednačina (1)–(4), ekstrapolacijom pravolinijskih zavisnosti $C \propto v^{-1/2}$ i $C \propto v^{1/2}$. S obzirom na to da su C_T i C_S ukupna i spoljašnja kapacitivnost poroznog sloja, kapacitivnost koja se odnosi na unutrašnju površinu poroznog sloja, C_U , izračunava se kao njihova razlika:

$$C_U = C_T - C_S \quad (5)$$

Vrednosti karakterističnih specifičnih kapacitivnosti, određenih iz cikličnih voltamograma uz primenu jednačina (1)–(5), prikazane su u tabeli 1. Uzimajući u obzir literaturne podatke za BET specifičnu površinu ugljeničnih substrata BP i XC, kapacitivnost po jediničnoj površini, na osnovu kapacitivnosti C_T , iznosi 23, odnosno 11 $\mu\text{F cm}^{-2}$, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (10–30 $\mu\text{F cm}^{-2}$) [22].

Tabela 1. Vrednosti karakterističnih specifičnih kapacitivnosti ugljeničnih substrata BP i XC

Table 1. The values of characteristic specific capacitances for BP and XC carbon blacks.

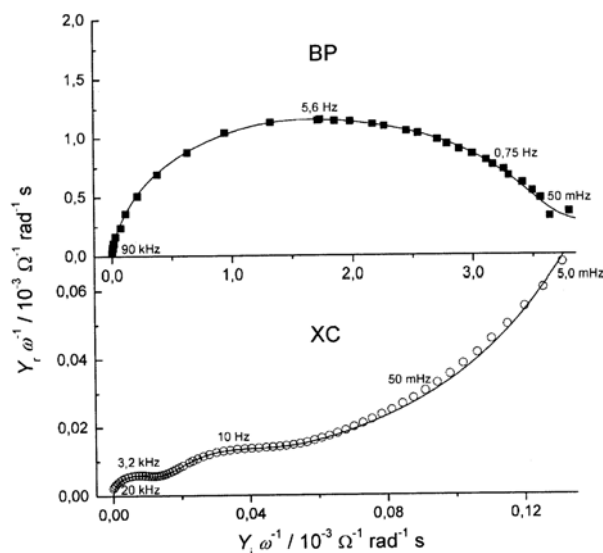
Kapacitivnost	Substrat	
	BP	XC
$C_T / \text{F g}^{-1}$	341	28
$C_S / \text{F g}^{-1}$	45	16
$C_U / \text{F g}^{-1}$	296	12

Prema tome, vrednosti C_T odgovaraju potpunom iskorišćenju ukupne realne površine ugljeničnih substrata. Od ukupne specifične kapacitivnosti ugljeničnog substrata BP skoro 90 % potiče od kapacitivnosti unutrašnje površine, koja doprinosi kapacitivnim karakteristikama samo pri sporijim procesima punjenje/praznjenje. Imajući u vidu morfologiju ugljeničnog sloja BP [1] može se zaključiti da kapacitivnost C_S potiče od kapacitivnih karakteristika makroskopske površine (prvi deo rada, slika 7a [1]) koja se sastoji od krupnih aglomerata, dok kapacitivnost C_U potiče od unutrašnje površine mikro poroznih aglomerata (prvi deo rada, slika 7b [1]).

Rastresita struktura ugljeničnog substrata XC (prvi deo rada, slika 7c [1]) prouzrokuje obrnutu raspodelu ukupne kapacitivnosti na spoljašnju i unutrašnju u odnosu na ugljenični substrat BP, pa je kapacitivnost površine direktno dostupne elektrolitu veća od unutrašnje.

Impedansne karakteristike ugljeničnih substrata

Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni dobijeni na potencijalu od 0,55 V u rastvoru H_2SO_4 za ugljenične substrate BP i XC prikazani su na slici 3. Znatno niže vrednosti admitanse registrovane su za ugljenični substrat XC, što ukazuje na znatno skromnije kapacitivne karakteristike ovog materijala. U oba slučaja uočavaju se najmanje dve polukružne kapacitivne zavisnosti, većeg stepena preklapanja kod ugljeničnog substrata BP. Za ovaj ugljenik, kapacitivni polukrugovi su i znatno većeg prečnika zbog znatno veće kapacitivnosti usled veće realne površine.



Slika 3. Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni za ugljenične substrate BP i XC dobijeni na potencijalu od 0,55 V_{ZKE} u 0,50 mol dm^{-3} H_2SO_4 . Rezultati simulacije ekvivalentnim električnim kolom prikazani su linijama.

Figure 3. Admittance complex plane plots of BP and XC carbon blacks registered at the potential of 0.55 V_{SCE} in 0.50 mol dm^{-3} H_2SO_4 . The simulation data of equivalent electrical circuits are given by lines.

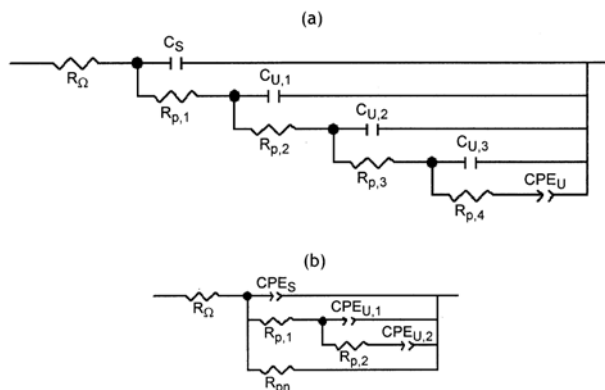
Prisustvo kapacitivnih polukrugova je posledica većeg broja frekventno zavisnih rednih veza otpornika i kondenzatora, što ukazuje na raspodelu kapacitivnosti kroz porozni sloj po De Levie modelu [22]. Osnovna razlika u obliku admitansnih dijagrama za BP i XC registruje se u oblasti niskih učestanosti (< 10 Hz). Sa smanjenjem učestanosti realna komponenta admitanse ugljenika BP opada, dok imaginarna

komponenta teži ka konstantnoj vrednosti. S druge strane, realna i imaginarna komponenta admitanse ugljenika XC rastu sa smanjenjem učestanosti, pri čemu realna komponenta raste brže od imaginarne. Ovakve karakteristike admitanse ugljenika XC ukazuju na prisustvo otpornosti u paralelnoj vezi sa kapacitivnošću.

Oblik admitansnog dijagrama za ugljenik XC pri niskim učestanostima menja se u zavisnosti od broja ciklusa punjenje/praznjenje u oblasti potencijala od $-0,20$ do $0,85$ V, dok se admitansne karakteristike ugljenika BP ne menjaju. Ove promene kod ugljenika XC manifestuju se kao sporiji porast admitanse pri niskim učestanostima od onog prikazanog na slici 3. Otpornost u paralelnoj vezi ugljenika XC pri niskim učestanostima se smanjuje ukoliko se materijal izloži sukcesivnim procesima punjenja/praznjenja. Imajuću u vidu izraženije prisustvo strujnih vrhova Q/H_2Q redoks para na cikličnim voltamogramima ugljenika XC (slika 2), koji se javljaju na potencijalu koji je negativniji od $0,55$ V, otpornost u paralelnoj vezi može se pripisati otpornosti prenosu naelektrisanja pri oksidaciji hidrohinona [21]. Tokom procesa punjenja/praznjenja aktivira se ugljenik formiranjem površinskih hinonskih grupa [21], uz intenziviranje Q/H_2Q redoks para u strujnom odzivu [18], odnosno smanjuje se otpornost prenosu naelektrisanja pri oksidaciji hidrohinona.

S obzirom na oblik admitansnih dijagrama (slika 3), osnovu za simulaciju SEI podataka činilo je ekvivalentno električno kolo tipa transmisione linije [23]. Za simulaciju podataka dobijenih za ugljenik BP zadovoljavajuće rezultate, prikazane linijom na slici 3, dalo je kolo tipa transmisione linije petog reda, odnosno sa pet transmisionih grana, prikazano na slici 4a. U slučaju ugljenika XC, ekvivalentno kolo tipa transmisione linije je u paralelnoj vezi sa otpornošću prenosu naelektrisanja u oksidaciji hidrohinona, R_{pn} . Ovo kolo sadrži manje transmisionih grana nego kolo za ugljenik BP, što je posledica razudnije strukture ugljenika XC.

S obzirom na to da transmisiona grana opisuje impedansno ponašanje površine poroznog sloja sa karakterističnom morfologijom pora, kao i na to da udaljenost grane od osnovne $R_{\Omega}C_S$ grane ukazuje na dostupnost date unutrašnje površine poroznog sloja elektrolitu, elementima električnih kola, sa slike 4, mogu se pripisati sledeća fizička značenja: otpornost elektrolita u prielektrodnom sloju odgovara otporniku R_{Ω} , dok je otpornost elektrolita u porama poroznog sloja predstavljena otpornicima $R_{p,n}$ ($n = 1, 2, \dots$). Broj $R_{p,n}$ otpornika u n zasebnih transmisionih grana zavisi od morfološke raspodele pora (geometrija poprečnog preseka, ekvivalentni prečnik, dužina i faktor izvijivosti pora [23–25]). Kapacitivnost unutrašnje površine poroznog sloja dostupne kroz pore otpornosti $R_{p,m}$ ($m = 1, \dots, n$) prikazane su kondenzatorima $C_{U,m}$,



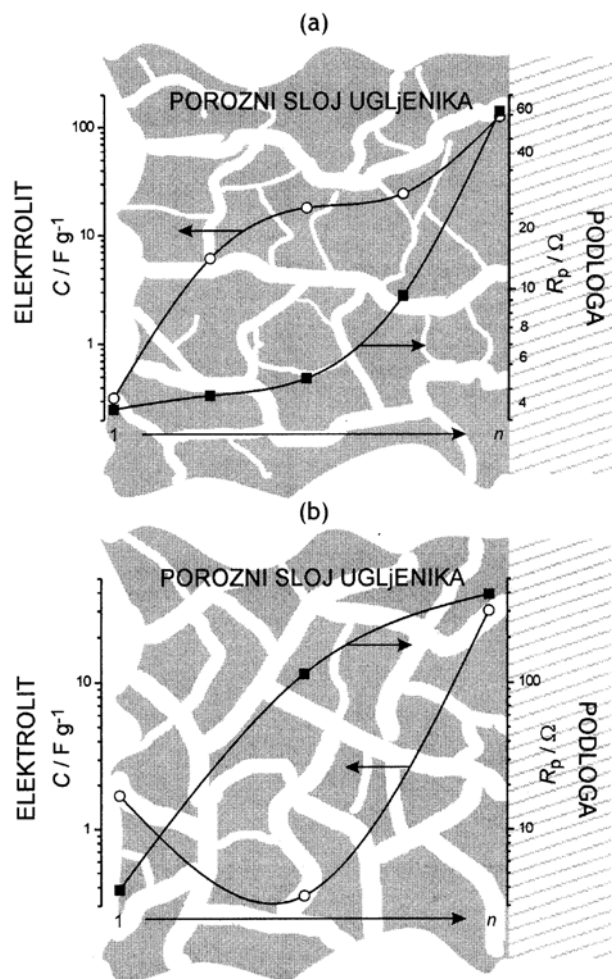
Slika 4. Ekvivalentna električna kola koja simuliraju impedansno ponašanje ugljeničnih substrata BP (a) i XC (b) na potencijalu od $0,55$ V u rastvoru H_2SO_4

Figure 4. Equivalent electrical circuits used to simulate EIS data of BP (a) and XC (b) carbon blacks from Figure 3.

odnosno elementima sa konstantnim faznim pomerajem, $CPE_{U,n}$. Kod ugljenika BP, element sa konstantnim faznim pomerajem prisutan je samo u poslednjoj transmisionoj grani (CPE_U). Međutim, on pre iskazuje dimenzionalnost kompletne unutrašnje površine, nego konkretne, elektrolitu najteže dostupne površine u okviru pete grane kola.

Vrednosti kapacitivnosti i otpornosti u porama, dobijene simulacijom impedansnih podataka, daju raspodelu ovih veličina kroz porozni ugljenični sloj. Ilustracija raspodele kapacitivnosti i otpornosti u porama kroz ugljenični sloj prikazana je na slici 5.

Kapacitivnost sloja ugljenika BP raste idući od spoljašnje površine ka unutrašnjosti sloja uz neznatan porast otpornosti u porama. Imajući u vidu mikroskopski snimak sloja (prvi deo rada, slika 6a) [1], zaključuje se da kapacitivnost raste usled odziva spoljašnje površine sloja kao i površine iz unutrašnjosti sloja koja je lako dostupna elektrolitu kroz makropore veličine od oko $30 \mu m$, koje se uočavaju na pomenutoj slici. U određenom frekventnom opsegu koji odgovara vremenskim konstantama transmisionih grana 3 i 4 vrednosti kapacitivnosti su slične. Pošto su kondenzatori u paralelnoj vezi (slika 4a) ukupna kapacitivnost sloja u datom frekventnom opsegu predstavlja zbir kapacitivnosti pojedinih grana kola. Kapacitivnost ugljenika BP do četvrte grane iznosi $48 F g^{-1}$. Ova vrednost se slaže sa onom dobijenom cikličnom voltametrijom za spoljašnju kapacitivnost (tabela 1). Ovo znači da elektrolit lako pristupa onim delovima unutrašnje površine dostupnim kroz makro i mikro pore. Simulacija pomoću četiri frekventno razdvojena kapacitivna odziva ukazuje na to da se zbirna kapacitivnost do četvrte grane odnosi na spoljašnju površinu i na delove unutrašnje površine koju čine makropore i mikropore koje uključuju prostor između krupnih čestica uočeni na slici slici 6a u prvom delu ovog rada [1]. Pri dovoljno niskim



Slika 5. Raspodela kapacitivnosti i otpornosti u porama kroz porozni sloj ugljenika BP(a) i XC (b).

Figure 5. Capacitance and pore resistance distribution throughout the porous layer of BP(a) and XC (b) carbon blacks.

učestanostima koje odgovaraju vremenskoj konstanti pete grane, kapacitivnost raste za oko pet puta, uz takođe petostruku porast otpornosti u porama. Ovo odgovara odzivu delova unutrašnje površine koju obuhvataju nanopore, odnosno porozne strukture krupnih čestica. Ukupna kapacitivnost sloja iznosi 175 F g^{-1} , što je dvostruko manja vrednost od one dobijene na osnovu rezultata ciklične voltametrije. Ovo znači da je skoro polovina površine sloja praktično nedostupna elektrolitu. Ovde treba imati u vidu da je vrednost ukupne kapacitivnosti iz cikličnog voltamograma, koja odgovara BET realnoj površini, dobijena ekstrapolacijom eksperimentalnih rezultata na hipotetičku situaciju odsustva brzine promene potencijala ($v \rightarrow 0$), što je fizički paradoks. Naime, ova kapacitivnost bi bila praktično ostvariva samo ukoliko bi nanopore potpuno doprinosile kapacitivnom odzivu sloja.

Za razliku od ugljenika BP, kapacitivnost ugljenika XC opada idući od površine sloja ka unutrašnjosti, uz odgovarajuću porast otpornosti za dva

reda veličine (slika 5b). Značajan porast kapacitivnosti može se registrovati tek na sasvim niskim učestanostima, uz manje izražen porast otpornosti elektrolita. Ovo znači da se na niskim učestanostima ne registruje kapacitivni odziv unutrašnje površine koju definišu pore drugačije morfologije (uže i razgatanije pore) od one definisane prethodnom (drugom po redu) transmissionom granom, nego pre odziv unutrašnje površine smeštene dublje u sloj, dostupne kroz pore iste morfologije kao one kojima odgovara otpornost u porama u prethodnoj transmissionoj grani. Naime, otpornost u porama, kao i otpornost prenosu naelektrisanja $R_{p,n}$, opada nakon izlaganja sloja ciklusima punjenje/praznjenje, uz porast ukupne kapacitivnosti. Može se zaključiti da je znatno veća otpornost u porama ugljenika XC u odnosu na ugljenik BP posledica loše kvašljivosti sloja XC elektrolitom. Ovo se takođe zaključuje i iz podataka za raspodelu ukupne kapacitivnosti na spoljašnju i unutrašnju koja je dobijena cikličnom voltametrijom (tabela 1). Spoljašnja kapacitivnost je veća od unutrašnje, slično SEI podacima za prvu i drugu transmissionu granu (slika 5b). Ukupna kapacitivnost ugljenika XC koja je dobijena simulacijom iznosi $32,6 \text{ F g}^{-1}$, što se slaže sa vrednošću dobijenom cikličnom voltametrijom. Međutim, nakon izlaganja sloja sukcesivnim procesima punjenje/praznjenje, ukupna kapacitivnost se povećava na $39,9 \text{ F g}^{-1}$. Ovo je rezultat povećane kvašljivosti ugljenika elektrolitom, što je posledica aktivacije ugljenika formiranjem površinskih kiseoničnih organskih grupa [17].

ZAKLJUČAK

Kapacitivnost i raspodela kapacitivnosti kroz porozni sloj ugljeničnog substrata zavise od njegove morfologije i realne površine. Kapacitivnost sloja ugljenika BP raste idući od spoljašnje površine ka unutrašnjosti sloja uz neznatan porast otpornosti u porama. Veći deo njegove ukupne kapacitivnosti potiče od kapacitivnosti unutrašnje površine, koja doprinosi kapacitivnim karakteristikama samo pri sporijim procesima punjenje/praznjenje. Spoljašnja kapacitivnost potiče od kapacitivnih karakteristika makroskopske površine koja se sastoji od krupnih aglomerata, dok unutrašnja kapacitivnost potiče od površine mikro poroznih aglomerata dublje u sloju ugljenika. Za razliku od BP supstrata, rastresita struktura ugljeničnog substrata XC prouzrokuje obrnutu raspodelu ukupne kapacitivnosti na spoljašnju i unutrašnju u odnosu na ugljenični substrat BP, pa je kapacitivnost površine direktno dostupne elektrolitu veća od unutrašnje. Ovakve osobine imaju značajan uticaj na karakteristike kompozitnog materijala dobijenog impregnacijom ugljeničnih supstrata hidratiranim rutenijum oksidom.

ZAHVALNICA

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

LITERATURA

- [1] V. Panić, A. Dekanski, *Hem. Ind.*, **61** (2007) 279.
- [2] M. Ramani, B. Haran, R. White, B. Popov, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A374.
- [3] C.C. Hu, C.C. Wang, *Electrochem. Comm.* **4** (2002) 554.
- [4] J.H. Park, O.O. Park, *J. Power Sources* **109** (2002) 121.
- [5] J.H. Jang, S. Han, T. Hyeon, S.M. Oh, *J. Power Sources* **123** (2003) 79.
- [6] M.S. Dandekar, G. Arabale, K. Vijayamohanan, *J. Power Sources* **141** (2005) 198.
- [7] H. Kim, B.N. Popov, *J. Power Sources* **104** (2002) 52.
- [8] C.C. Wang, C.C. Hu, *Mater. Chem. Phys.* **83** (2004) 289.
- [9] Y. Sato, K. Yomogida, T. Nanaumi, K. Kobayakawa, Y. Ohsawa, M. Kawai, *Electrochem. Solid State Lett.* **3** (2000) 113.
- [10] J. Zhang, D. Jiang, B. Chen, J. Zhu, L. Jiang, H. Fang, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A1362.
- [11] C.C. Hu, W.C. Chen, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3469.
- [12] W.C. Chen, C.C. Hu, C.C. Wang, C.K. Min, *J. Power Sources* **125** (2004) 292.
- [13] T. Iwata, T. Hirose, A. Ueda, N. Sawtari, *Electrochem.* **69** (2001) 177.
- [14] C.C. Hu, W.C. Chen, K.H. Chang, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A281.
- [15] W.X. Chen, G. Han, J.Y. Lee, Z.L. Liu, Z.D. Xu, *Acta Chim. Sin.* **61** (2003) 2033.
- [16] K. Kinoshita, *Carbon–Electrochemical and Physicochemical Properties*, Ch. 2, Wiley, New York, 1988.
- [17] A. Braun, J. Kohlbrecher, M. Bärtsch, B. Schnyder, R. Kötzt, O. Haas, A. Wokaun, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 1105.
- [18] J. Maruyama, I. Abe, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3381.
- [19] M.G. Sullivan, R. Kötzt, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 308.
- [20] S. Ardizzzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 263.
- [21] V. Panić, Doktorska disertacija, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2005.
- [22] B. Conway, *Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Plenum Publishers, New York, 1999.
- [23] J.P. Candy, P. Fouilloux, M. Keddad, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 1029.
- [24] R.D. Armstrong, K. Edmondson, *J. Electroanal. Chem.* **63** (1975) 287.
- [25] H. Keiser, K.D. Beccu, M.A. Gutjahr, *Electrochim. Acta* **21** (1976) 539.

SUMMARY**CARBON–SUPPORTED HYDROUS RUTHENIUM OXIDE COMPOSITE AS ELECTROCHEMICAL SUPERCAPACITORS****2. Capacitive Properties of Carbon Black Support**

(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. Capacitive properties of supporting materials were investigated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in H₂SO₄ solution. Overall capacitance and capacitance profile throughout carbon black porous layer depend on its real surface area and morphology.

Key words: Carbon black • Electrochemical supercapacitors • RuO₂/C composite • Capacitance properties • CV • EIS •

Ključne reči: Ugljenični prahovi • Elektrohemijski superkondenzator • RuO₂/C kompozit • Kapacitivne osobine • CV • SEI •