

PA 18698



UNIVERZITET U BEOGRADU  
Tehnološko-metalurški fakultet

Vladimir V. Panić

Elektrokatalitičke i kapacitivne karakteristike  
elektroda na bazi rutenijum-oksida

*Doktorska disertacija*



Beograd, jun 2005. godine

УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА  
"ЈЕКОЗАР МАРКОВИЋ"-БЕОГРАД  
И. Бр. 136513

136513

UNIVERSITET U BEOGRADU  
Технички факултет

Владим В. Ранић

Електрокапацитивне и капацитивне карактеристике  
електрода на бази титанијум-оксида  
Докторска дисертација



Београд, јун 2005. године

Elektrokatalitičke i kapacitivne karakteristike  
elektroda na bazi rutenijum-oksida

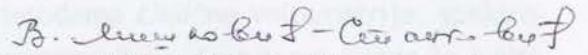
(ZVOD)

Mentor:

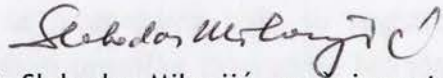


Dr Branislav Nikolić, red. prof.

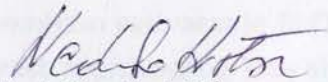
Članovi Komisije:



Dr Vesna Mišković-Stanković, red. prof.



Dr Slobodan Milonjić, naučni savetnik



Dr Nedeljko Krstajić, van. prof.



Dr Aleksandar Dekanski, naučni savetnik

Datum odbrane: 2005.12.16.

Doktorat tehničkih nauka

## Elektrokatalitičke i kapacitivne karakteristike elektroda na bazi rutenijum-oksida

### IZVOD

Aktivirane titanske anode,  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ , i  $\text{RuO}_2$ /ugljenični kompoziti dobijeni su sol-gel postupkom od neorganskih oksidnih solova.  $\text{RuO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  solovi dobijeni su forsiranom hidrolizom  $\text{RuCl}_3$  u vodenom rastvoru  $\text{HCl}$ . Morfologija dobijenih solova ispitivana je transmissionom elektronskom mikroskopijom. Hemijski sastav  $\text{RuO}_2$  sola i od njega dobijenih  $\text{RuO}_2$ /ugljeničnih kompozita impregnacijom komercijalnih ugljeničnih prahova ispitivana je difrakcijom x-zraka i termogravimetrijskom analizom. Ova ispitivanja pokazuju da su sitne oksidne čestice sačinjene od hidratisanog oksida. Morfologija kompozita i ugljeničnih prahova ispitivana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom koja ukazuje na prisustvo oksida u impregniranom ugljeničnom prahu.

Mehanizam gubitka elektrokatalitičke aktivnosti  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$  anoda ispitivan je praćenjem promena elektrohemijskih svojstava anode u reakcijama izdvajanja hlora i kiseonika, kao i na potencijalu otvorenog kola, u rastvorima  $\text{NaCl}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tokom degradacije anode. Ove elektrohemijske karakteristike anode ispitivane su metodama ciklične voltametrije, spektroskopije elektrohemijske impedancije i polarizacionim merenjima. Stabilnost anoda je ispitivana ubrzanim testom stabilnosti u rastvoru  $\text{NaCl}$ . Promene u elektrohemijskim svojstvima anode dobijene sol-gel postupkom poređene su sa promenama koje su registrovane za  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$  anodu dobijenu tradicionalnim postupkom termičke razgradnje hlorida metala. Na osnovu pomenutih ispitivanja proizilazi da je osnovni uzrok gubitka elektrokatalitičke aktivnosti anode dobijene sol-gel postupkom elektrohemijsko rastvaranje  $\text{RuO}_2$ , dok je uzrok degradacije anode dobijene termičkom razgradnjom rast neprovodnog  $\text{TiO}_2$  sloja u međufazi prevlaka/titanska podloga.

Aktivnost  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$  anoda za reakciju oksidacije fenola ispitivana je u kiselom rastvoru metodama ciklične voltametrije, hronoamperometrije i polarizacionim merenjima. Ustanovljeno je da se ova reakcija odigrava preko dva reakciona puta, koji daju polioksifenilenski film na površini anode i rastvorna hinonska jedinjenja kao krajnje proizvode reakcije. Polioksifenilenski film inhibira reakciju oksidacije fenola. Karakteristike filma ispitivane su metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije.

Kapacitivne karakteristike  $\text{RuO}_2$ /ugljeničnog kompozita ispitivane su metodama ciklične voltametrije i spektroskopije elektrohemijske impedancije u rastvoru  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kapacitivnost i raspodela kapacitivnosti kroz porozni sloj kompozita zavise od realne površine ugljeničnog substrata i od koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini, kao i od vremena formiranja oksidnog sola korišćenog za impregnaciju.

*Ključne reči:* Oksidni solovi,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$  anoda, stabilnost  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$  anode, elektrokatalitička svojstva, elektrohemijska oksidacija fenola, pseudokapacitivnost,  $\text{RuO}_2/\text{C}$  kompozit

## Electrocatalytic and Capacitive Properties of Ruthenium-Oxide Based Electrodes

### ABSTRACT

Activated titanium anodes, Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, and C/RuO<sub>2</sub> composites were prepared from oxide sols by sol-gel procedure. RuO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> sols have been synthesized by forced hydrolysis of RuCl<sub>3</sub> in HCl water solution. Morphology of prepared sols was investigated by transmission electron microscopy. Chemical composition of RuO<sub>2</sub> sol and C/RuO<sub>2</sub> composites prepared by impregnation of commercial carbon blacks was investigated by x-ray diffraction and thermogravimetric analysis. These investigations showed that fine hydrous oxide particles were formed. Morphology of composites and carbon blacks was investigated by scanning electron microscopy, which indicated the presence of oxide in the impregnated carbon blacks.

The loss of Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anode electrocatalytic activity was investigated by examination of the changes in anode electrochemical characteristics for chlorine and oxygen evolution reaction, as well as on open circuit potential, in NaCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, during an accelerated stability test. These electrochemical characteristics were investigated by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and polarization measurements. Anode degradation was done by accelerated stability test in NaCl solution. The changes in electrochemical characteristics of the anode prepared by sol-gel procedure were compared to the changes registered for the anode prepared by traditional thermal decomposition of metal chlorides. The comparison indicated that the main cause for the activity loss of sol-gel prepared anode is electrochemical dissolution of RuO<sub>2</sub>, while in the case of thermally prepared anode the loss is mainly caused by the formation of an insulating TiO<sub>2</sub> layer in the coating/Ti substrate interphase.

The Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anode activity for phenol electrooxidation was investigated in acidic solution by cyclic voltammetry, current transients and polarization measurements. The oxidation proceeds *via* two reaction paths, with, strongly adherent to the electrode surface, and quinone compounds as the final reaction products. Polyoxyphenylene film inhibits phenol oxidation. Characteristics of the film were investigated by electrochemical impedance spectroscopy.

Capacitive properties of C/RuO<sub>2</sub> composites were investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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.

**Keywords:** Oxide sols, RuO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anode, Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anode stability, phenol electrooxidation, pseudocapacitance, C/RuO<sub>2</sub> composite

*Disertacija je urađena u Centru za elektrohemiju Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju i na Katedri za fizičku hemiju i elektrohemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu*

*Velikū zahvalnost dugujem mentoru, prof. Branislavu Nikoliću, bez čije sveobuhvatne pomoći i saveta rad na ovoj disertaciji ne bi imao plodan epilog*

*Posebnu zahvalnost dugujem prof. Vesni Mišković-Stanković i dr Slobodanu Milonjiću, koji su svojom pomoći u eksperimentalnom radu i savetima pri obradi rezultata doprineli težini i potpunosti disertacije*

*Iz razgovora i razmena mišljenja sa dr Aleksandrom Dekanskim, dr Tanjom Vidaković, koji su pružili znatnu praktičnu pomoć i u eksperimentalnom radu, i prof. Snežanom Gojković, proistekle su mnoge ideje koje su dale konačan oblik diskusiji rezultata, na čemu sam ovim kolegama takođe zahvalan*

*Zahvaljujem se prof. Nedeljku Krstajiću na sugestijama koje su poboljšale diskusiju rezultata*

*Kolegi i prijatelju dr Nebojši Nikoliću zavaljujem na pomoći pri korekturi i lektorskoj obradi teksta*

*Ispitivanja oksidnih slova transmisijom elektronskim mikroskopom visoke rezolucije obavljena su u Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, CNRS, Vitry-sur-Seine, Francuska, zahvaljujući ljubaznosti dr Michel Fedoroffa i dr G. Wanga*

*Ispitivanja metodama difrakcije x-zraka, energetski dispergovane fluorescentne spektroskopije x-zraka i termogravimetrijske analize urađena su na Institutu za nuklearne nauke "Vinča", Beograd. Za realizaciju ovih eksperimentima dugujem zahvalnost dr Slavici Zec (XRD), mr Mileni Marinović-Cincović (TGA) i Veliboru Andriću, dipl. inž. (EDXRFS)*

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO .....	5
2.1. Dobijanje oksidih koloidnih disperzija .....	5
2.1.1. Dobijanje rutenijum-oksidnih i titan-oksidnih monodisperzija .....	7
2.1.1.1. Dobijanje neorganskih solova .....	7
2.1.1.2. Dobijanje organskih solova .....	9
2.1.2. Drugi postupci dobijanja aktivnih materijala i elektrodnih prevlaka na bazi rutenijum-oksida.....	11
2.2. Fizičko-hemijska i elektrohemijaska svojstva oksida rutenijuma i titana .....	12
2.2.1. Hemijska, morfološka i električna svojstva .....	12
2.2.1.1. Fizičko-hemijska svojstva binarnog oksida $RuO_2-TiO_2$ .....	13
2.2.2. Veza između kapacitivnih svojstava i hemijskih stanja $RuO_2$ .....	14
2.2.2.1. Stacionarni redoks potencijal .....	14
2.2.2.2. Potenciodinamičke karakteristike oksida rutenijuma .....	15
2.2.2.2.1. Pseudokapacitivnost oksida rutenijuma.....	16
2.2.3. Elektrokatalitička svojstva oksida rutenijuma .....	18
2.2.3.1. Reakcija izdvajanja hlora.....	19
2.2.3.2. Reakcija izdvajanja kiseonika.....	22
2.2.3.2.1. Oksid rutenijuma u katodnoj zaštiti .....	23
2.2.3.3. Elektrohemijaska oksidacija fenola i njegovih derivata.....	24
2.3. Stabilnost aktiviranih titanskih anoda .....	26
2.4. Elektrohemijaski superkondenzatori.....	29
2.4.1. Ugljenično-oksadni kompoziti kao superkondenzatori.....	30
2.5. Osnovne karakteristike poroznih elektrodnih sistema .....	33
2.5.1. Porozni sistemi u elektrohemiji .....	33
2.5.2. Elektrohemijske metode za karakterizaciju poroznih elektrodnih sistema.....	37
2.5.3. Porozne elektrode i spektroskopija elektrohemijske impedancije .....	38
2.5.3.1. Impedancija elektrohemijaskih sistema .....	38
2.5.3.1.1. Elementi ekvivalentnog električnog kola svojstveni elektrohemijaskim sistemima.....	43
2.5.3.2. Impedansni odziv poroznih elektroda.....	47
2.5.3.2.1. Veza između morfoloških i elektrohemijaskih parametara porozne elektrode .....	50
3. CILJ RADA.....	53

<b>4. EKSPERIMENTALNI DEO .....</b>	<b>55</b>
4.1. Dobijanje i karakterizacija materijala .....	56
4.1.1. Dobijanje i karakterizacija oksidnih solova .....	56
4.1.1.1. <i>RuO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> sol za formiranje RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake na titanskom substratu .....</i>	<i>56</i>
4.1.1.2. <i>Dobijanje RuO<sub>2</sub> sola za impregnaciju ugljeničnog praha .....</i>	<i>56</i>
4.1.1.3. <i>Karakterizacija oksidnih solova .....</i>	<i>57</i>
4.1.2. <i>Formiranje RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake na titanskom substratu.....</i>	<i>57</i>
4.1.2.1. <i>Priprema titanske podloge .....</i>	<i>58</i>
4.1.2.2. <i>Formiranje oksidne prevlake .....</i>	<i>58</i>
4.1.3. <i>Dobijanje i karakterizacija ugljenično-oksidnih kompozita .....</i>	<i>59</i>
4.1.3.1. <i>Priprema ugljeničnog substrata za impregnaciju.....</i>	<i>59</i>
4.1.3.2. <i>Impregnacija ugljeničnog substrata .....</i>	<i>59</i>
4.1.3.3. <i>Termički tretman kompozita .....</i>	<i>59</i>
4.1.3.4. <i>Morfološka i fizičko-hemijska karakterizacija kompozita.....</i>	<i>60</i>
4.2. <i>Elektrohemijska ispitivanja .....</i>	<i>60</i>
4.2.1. <i>Radne elektrode .....</i>	<i>60</i>
4.2.2. <i>Merne tehnike, elektroliti i instrumenti.....</i>	<i>61</i>
<b>5. REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>	<b>63</b>
5.1. <i>Karakterizacija oksidnih solova .....</i>	<i>63</i>
5.1.1. <i>Karakterizacija RuO<sub>2</sub> sola.....</i>	<i>63</i>
5.1.1.1. <i>Hemijski sastav čvrste faze RuO<sub>2</sub> sola.....</i>	<i>63</i>
5.1.1.2. <i>Morfologija čestica RuO<sub>2</sub> sola.....</i>	<i>66</i>
5.1.2. <i>Mikroskopska karakterizacija TiO<sub>2</sub> sola .....</i>	<i>67</i>
5.2. <i>Neke elektrohemijske karakteristike Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda .....</i>	<i>69</i>
5.2.1. <i>Ispitivanje stabilnosti anode .....</i>	<i>69</i>
5.2.1.1. <i>Ubrzani test stabilnosti .....</i>	<i>69</i>
5.2.1.2. <i>Ispitivanje karakteristika elektrode tokom ubrzanog testa stabilnosti cikličnom voltametrijom .....</i>	<i>71</i>
5.2.1.3. <i>Promene u polarizacionim karakteristikama anode tokom ubrzanog testa stabilnosti .....</i>	<i>74</i>
5.2.1.4. <i>Impedansna ispitivanja degradacije anode .....</i>	<i>78</i>
5.2.1.4.1. <i>Promene u kapacitivnim svojstvima elektrode na potencijalu otvorenog kola .....</i>	<i>79</i>
5.2.1.4.2. <i>Promene u impedansnim svojstvima elektrode pri reakciji izdvajanja hlora.....</i>	<i>92</i>
5.2.1.4.3. <i>Promene u impedansnim svojstvima elektrode pri reakciji izdvajanja kiseonika.....</i>	<i>98</i>



5.2.1.5. Ispitivanje uticaja raspodele $TiO_2$ kroz debljinu prevlake na svojstva $Ti/RuO_2-TiO_2$ elektrode dobijene sol-gel postupkom .....	104
5.2.1.5.1. Ispitivanje svojstava prevlaka metodom ciklične voltametrije .....	104
5.2.1.5.2. Uticaj raspodele $TiO_2$ kroz debljinu prevlake na njene polarizacione karakteristike .....	105
5.2.1.5.3. Impedansna svojstva elektroda sa različitom raspodelom $TiO_2$ kroz debljinu prevlake .....	107
5.2.2. Elektrokatalitička aktivnost $Ti/RuO_2-TiO_2$ anode dobijene sol-gel postupkom za reakciju oksidacije fenola .....	113
5.2.2.1. Potenciodinamička i potenciostatska merenja .....	113
5.2.2.1.1. Karakterizacija reakcije stvaranja fenoksi radikala .....	117
5.2.2.1.2. Polarizaciona merenja .....	119
5.2.2.3. Impedansne karakteristike anode sa polioksifenilenskim filmom .....	122
5.3. Svojstva ugljeničnih prahova impregniranih hidratisanim oksidom rutenijuma .....	127
5.3.1. Morfologija i struktura kompozita .....	127
5.3.1.1. Morfologija površine kompozitnog sloja .....	127
5.3.1.1.1. Ugljenični substrat .....	127
5.3.1.1.2. Kompozitni materijal .....	128
5.3.1.2. Hemijska karakterizacija kompozita .....	130
5.3.2. Ispitivanje kapacitivnosti kompozita metodama ciklične voltametrije i spektroskopije elektrohemijske impedancije .....	133
5.3.2.1. Elektrohemijske karakteristike ugljeničnog substrata .....	133
5.3.2.1.1. Ciklično-voltametrijska svojstva ugljeničnog praha u formi sloja .....	133
5.3.2.1.2. Impedansne karakteristike ugljeničnih substrata .....	138
5.3.2.2. Kapacitivne karakteristike BP/R kompozita .....	143
5.3.2.2.1. Uticaj koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini na kapacitivna svojstva BP/R kompozita .....	147
5.3.2.2.2. Kapacitivne karakteristike BP/R kompozita termički tretiranog na različitim temperaturama .....	153
5.3.2.3. Kapacitivne karakteristike XC/R kompozita .....	158
<b>6. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>169</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>173</b>

# 1. UVOD

Primena provodnih oksida metala, u prvom redu  $\text{PtO}_2$  ( $\text{PtO}_x$ ),  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  i  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , u elektrokatalitičke i fotokatalitičke, a  $\text{RuO}_2$  i u kondenzatorske svrhe, zaokuplja pažnju elektrohemijske naučne javnosti počev od ranih sedamdesetih godina prošlog veka.

Smeša koja se sastoji od pomenutih oksida i neprovodnih ili poluprovodnih oksida kao što su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  čini elektrokatalitičku prevlaku tzv. aktiviranih titanskih anoda (ATA), koje imaju odlične elektrohemijske karakteristike kako u reakcijama izdvajanja hlora, kiseonika i vodonika tako i u elektroorganskim i fotokatalitičkim organskim reakcijama i sintezama. Višedecenijsku industrijsku primenu, posebno u hlor-alkalnoj elektrolizi i katodnoj zaštiti čeličnih konstrukcija, imaju titanske anode sa prevlakom sačinjenom od smeše  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  i  $\text{TiO}_2$ , koje zbog izuzetne mehaničke stabilnosti nose naziv dimenziono stabilne anode (*Dimensionally Stable Anodes*, DSA<sup>®</sup>), odnosno LIDA<sup>®</sup> za primenu u katodnoj zaštiti.

Zbog karakterističnog svojstva provodnih oksida kao što su pre svega  $\text{RuO}_2$ , a zatim i  $\text{IrO}_2$  i  $\text{Co}_3\text{O}_4$  u manjoj meri, da u kiselim rastvorima pokazuju pseudokapacitivno ponašanje, u novije vreme javlja se sve veći broj naučnih radova koji se bave sintezom i karakterizacijom materijala na bazi pomenutih oksida za potencijalnu primenu u alternativnim izvorima energije, pre svega u tzv. elektrohemijskim superkondenzatorima. Kao obloge ovih kondenzatora koriste se praškasti, nanostrukturni materijali u obliku smeše pseudokapacitivno aktivnog oksida i ugljeničnog praha, ili drugih oksida, koji imaju ulogu noseće podloge aktivnog oksida. Pionirska istraživanja u ovoj oblasti dovela su do nastanka uređaja koje proizvodi kompanija za kondenzatore «Evans» (*Evans Capacitor Company*), pod nazivom hibridni kondenzatori (*Hybrid<sup>®</sup> Capacitor*).

Zbog navedenih pravaca primene oksidnih elektrokatalitičkih materijala od posebnog je značaja rad na iznalaženju novih postupaka sinteze koja bi dovela do formiranja pomenutih materijala sa poboljšanim karakteristikama. Praktični postupak formiranja  $\text{RuO}_2$ - $\text{TiO}_2$  prevlake sastoji se od termičke razgradnje  $\text{RuCl}_3$  i  $\text{TiCl}_3$  koji su predhodno naneti na podlogu od titana u obliku rastvora u 2-propanolu. Obimna naučna literatura pokazuje da su morfologija i elektronsko stanje elektrohemijski aktivne komponente prevlake, a posledično i elektrohemijske karakteristike (elektrokatalitička aktivnost, selektivnost i stabilnost) ovih elektroda uslovljeni

---

\* Oksid rutenijuma, kao i ostali elektrokatalitički oksidi, dobijaju se u nestehiometrijskom, često hidratisanom, obliku, formule  $\text{RuO}_x$  ili  $\text{RuO}_x\text{H}_y$ , ali se jednostavnosti radi u literaturi njihova formula navodi u obliku  $\text{RuO}_2$ . Da bi se obezbedila jednostavnost izlaganja i oznaka materijala u tekstu ove disertacije, nestehiometrijski oksid rutenijuma biće uvek naveden u obliku  $\text{RuO}_2$ .

mnogobrojnim faktorima - od vrste polaznog rastvora pa do temperaturnog režima pri termičkom tretmanu nanetog sloja. Stoga je posebno značajno praktično razmatranje mogućnosti kontrolisanja parametara koji utiču na svojstva porozne strukture koju poseduje oksidna prevlaka - u prvom redu to su veličina zrna i/ili čestica, njihova ravnomerna raspodela po veličini kao i pravilnost pakovanja čestica u sloj. Jedan od mogućih pravaca razvoja novih postupaka sinteze predstavlja sol-gel postupak formiranja prevlake i praškastog materijala kojim se u nekoliko poslednjih godina bavi grupa autora iz Centra za elektrohemiju Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju i sa Katedre za fizičku hemiju i elektrohemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu. Ključni rezultat istraživačkog rada u oblasti sol-gel postupka formiranja prevlake jeste značajno duži vek trajanja anoda dobijenih sol-gel postupkom u odnosu na anode dobijene termičkom razgradnjom pod istim ostalim uslovima formiranja.

U ovoj disertaciji prikazani su rezultati istraživanja na dobijanju elektrokatalitičkih oksida primenom sol-gel postupka, proučavanju njihovih svojstava, kao i svojstava od njih formiranih aktiviranih titanskih anoda i ugljenično-oksidnih superkondenzatorskih materijala. Istraživanja su vođena u dva osnovna pravca:

- Dobijanje i karakterizacija solova oksidnih elektrokatalitičkih materijala, odnosno njihove disperzne faze - u prvom redu rutenijum-oksida;
- Dobijanje i elektrohemijska karakterizacija elektrodnih i superkondenzatorskih materijala od pripremljenih solova.

Teorijski deo disertacije sadrži pregled literaturnih podataka koji se direktno odnose na predmete istraživanja ove disertacije, i to u prvom redu onih koja se odnose na ispitivanje stabilnosti ATA, reakcije oksidacije fenola na raznim elektrodnim materijalima i svojstava ugljenično-oksidnih kompozita dobijenih na različite načine i pod različitim uslovima.

U prvom delu rezultata disertacije (odjeljak 5.1) prikazani su rezultati fizičko-hemijske i morfološke karakterizacije čvrste faze rutenijum-oksidnog i titan-oksidnog sola dobijenih ranije osvojenim postupkom forsirane hidrolize hlorida metala,<sup>1,2</sup> kao polaznih materijala za dobijanje elektroda i superkondenzatorskih ugljenično-oksidnih kompozita.

U drugom delu (odjeljak 5.2) prikazani su rezultati ispitivanja elektrokatalitičke stabilnosti ATA dobijenih sol-gel postupkom, koji su upoređeni sa rezultatima ispitivanja stabilnosti anoda dobijenih tradicionalnim postupkom termičke razgradnje hlorida metala.<sup>3-5</sup> S obzirom na to da titan-oksid ima ključnu ulogu u mehanizmu gubitka elektrokatalitičke aktivnosti ATA, ispitivan je i uticaj koncentracionog profila  $TiO_2$  kroz  $RuO_2-TiO_2$  prevlaku na elektrohemijska svojstva ATA dobijene sol-gel postupkom. Ova ispitivanja ukazala su na neke detalje mehanizma gubitka elektrokatalitičke aktivnosti.

U zasebnom delu (odjeljak 5.2.2) prikazani su rezultati ispitivanja elektrokatalitičke aktivnosti ATA dobijene sol-gel postupkom za reakciju elektrohemijske oksidacije fenola. Ova istraživanja rađena su u cilju doprinosa rešavanju rastućeg problema tretmana otpadnih voda koje sadrže fenol.

Treći deo rezultata disertacije (odjeljak 5.3) sadrži rezultate istraživanja na dobijanju, karakterizaciji i određivanju kapacitivnih svojstava ugljeničnog materijala impregniranog hidratisanim rutenijum-oksikom, polazeći od oksidnog sola dobijenog forsiranom hidrolizom rutenijum-hlorida. Postupkom impregnacije moguće je dobiti ugljenično-oksidni kompozitni materijal velike kapacitivnosti sa potencijalnom primenom u elektronskoj industriji. Na kapacitivnost ovako dobijenog kompozita utiču realna površina korišćenog ugljeničnog praha, koncentracija oksidne faze u impregnirajućoj sredini, naknadni termički tretman impregniranog praha, kao i vreme formiranja korišćenog oksidnog sola.

## 2.1. Dobijanje oksidnih koloidnih disperzija

Dobijanje oksidnih koloidnih disperzija izvedeno je postupkom hidrolize oksidnog sola rutenijum-hlorida u prisustvu koloidnog ugljeničnog materijala. U ovom slučaju, koloidni ugljenični materijal služi kao nosilac, na koji se oksidna faza rutenijum-oksida nakuplja tokom procesa hidrolize. Ovi oksidni disperzioni sistemovi mogu biti korišćeni u razne vrste primena, kao što su: formiranje usitnjenih kompozitnih materijala, različitih vrstama, PC dobijanje kritičnog stepena preobrazbe u vidu porođenih materijala, kao i dobijanje oksidnih disperzija u vodenoj matrici. U ovom slučaju, oksidni disperzioni sistemovi mogu biti korišćeni u razne vrste primena, kao što su: formiranje usitnjenih kompozitnih materijala, različitih vrstama, PC dobijanje kritičnog stepena preobrazbe u vidu porođenih materijala, kao i dobijanje oksidnih disperzija u vodenoj matrici. U ovom slučaju, oksidni disperzioni sistemovi mogu biti korišćeni u razne vrste primena, kao što su: formiranje usitnjenih kompozitnih materijala, različitih vrstama, PC dobijanje kritičnog stepena preobrazbe u vidu porođenih materijala, kao i dobijanje oksidnih disperzija u vodenoj matrici. U ovom slučaju, oksidni disperzioni sistemovi mogu biti korišćeni u razne vrste primena, kao što su: formiranje usitnjenih kompozitnih materijala, različitih vrstama, PC dobijanje kritičnog stepena preobrazbe u vidu porođenih materijala, kao i dobijanje oksidnih disperzija u vodenoj matrici.

U ovom slučaju, oksidni disperzioni sistemovi mogu biti korišćeni u razne vrste primena, kao što su: formiranje usitnjenih kompozitnih materijala, različitih vrstama, PC dobijanje kritičnog stepena preobrazbe u vidu porođenih materijala, kao i dobijanje oksidnih disperzija u vodenoj matrici. U ovom slučaju, oksidni disperzioni sistemovi mogu biti korišćeni u razne vrste primena, kao što su: formiranje usitnjenih kompozitnih materijala, različitih vrstama, PC dobijanje kritičnog stepena preobrazbe u vidu porođenih materijala, kao i dobijanje oksidnih disperzija u vodenoj matrici.

## 2. TEORIJSKI DEO

Oksidi metala, posebno oni dobijeni iz koloidnih disperzija različitog sastava, imaju široku primenu u različitim tehnološkim procesima kao pigmenti, punioci, katalizatori, substrati katalizatora i prevlake. Međutim, oksidi metala su takođe i nepoželjni proizvodi korozije metala i osnovni činioci jalovine u industrijskim hemijskim procesima sinteze.<sup>6</sup> Predmet istraživanja u ovoj disertaciji su oksidni vodeni solovi, pa će u teorijskom delu najpre biti prikazani osnovni načini dobijanja stabilnih oksidnih koloidnih disperzija, a zatim i pregled osnovnih fizičko-hemijskih, posebno elektrohemijskih, svojstava rutenijum-oksida, titan-oksida i njihove smeše. U posebnim delovima teorijskog uvoda data su elektrohemijska svojstva i metode za karakterizaciju poroznih elektrodnih sistema i elektrohemijskih superkondenzatora, posebno kompozitnih materijala ugljenik/oksid rutenijuma.

### 2.1. Dobijanje oksidnih koloidnih disperzija

Mehanizam dobijanja koloidnih disperzija hidratizanih oksida, polazeći od rastvora u kojem su prisutni joni metala, gotovo u svim slučajevima sledi principijelno opšti model. Po dodavanju ili *in situ* formiranju  $\text{OH}^-$  dolazi do progresivne hidrolize metalnih jona. Ukoliko su u rastvoru prisutne i druge vrste anjona formiraju se i kompleksi, odnosno neorganski polimeri, različite strukture. Po dostizanju kritičnog stepena presićenja trenutno se formiraju nukleusi nove čvrste oksidne faze.<sup>6</sup> Ukoliko se izbegne ponovno dostizanje presićenja koje doводи do ponavljanja nukleacije, dobijaju se monodisperzni oksidni solovi kod kojih veličina čestica zavisi od broja nukleusa i koncentracije metalnih i hidroksidnih jona. Obrazovanje nove stabilne faze u rastvoru prema tome uključuje dva stupnja: obrazovanje centara kristalizacije, nukleusa, i rast formiranih centara kristalizacije. Brzine oba procesa zavise od prirode sistema i stepena njegovog presićenja. Temperaturne zavisnosti ovih brzina pokazuju maksimume. Ukoliko ovi maksimumi odgovaraju temperaturama čije vrednosti leže dalje jedna od druge, to je lakše ostvariti presićenost sistema.<sup>7</sup> Pogodnim izborom parametara koji utiču na brzine pomenutih procesa, ostvaruje se potreban uslov za formiranje čestica sola, a to je da brzina obrazovanja centara kristalizacije bude veća od brzine rasta centara kristalizacije.

Pod pojmom stabilnih koloidnih disperzija ili solova u savremenoj koloidnoj hemiji podrazumevaju se sistemi koji se sastoje iz najmanje dve faze, od kojih je jedna u višku i naziva se *disperzna sredina*, dok se ona druga naziva *disperzna faza*. U kinetičkom smislu, solovi nose bliže određenje *slobodnodisperzni*, što znači da je disperzna faza pokretljiva u disper-

znoj sredini.<sup>7</sup> Solovi moraju biti stabilni u termodinamičkom smislu, odnosno da tokom vremena ne dolazi do makroskopskog razdvajanja faza. Dalja podela slobodnodisperznih sistema izvršena je prema stepenu disperznosti, odnosno prema veličini čestica disperzne faze. Vrsta slobodnodisperznih sistema u kojima se veličina čestica disperzne faze kreće u intervalu od 1-100 nm nazivaju se *ultramikroheterogeni*, za koje se koristi i uobičajen naziv solovi (od nemačkog *sole* - rastvor). Solovi kod kojih je disperzna sredina u tečnom agregatnom stanju nose naziv *liosolovi*, odnosno, ukoliko je disperzna sredina voda, *hidrosolovi*. Ovoj poslednjoj grupi pripadaju i solovi rutenijum- i titan-oksida koji su predmet istraživanja ove disertacije.

Prema trećem zakonu termodinamike, dvofazni disperzni sistem čvrsto-tečnost će uvek težiti ka formiranju manjeg broja većih čestica čime se smanjuje površinska energija čvrste faze. Međutim, sa stanovišta kinetike procesa ukрупnjavanja čestica čvrste faze moguće je koristiti termin *stabilna disperzija* tokom beskonačno dugog vremenskog perioda ukoliko je ovaj proces beskonačno spor. U slučaju koloidnih disperzija termini "stabilan" i "nestabilan" su relativni, i kada se koriste mora se definisati način na koji dolazi do ukрупnjavanja čvrste faze. Osnovna dva procesa koji dovode do ukрупnjavanja čvrste faze jesu koagulacija i flokulacija, za koje se još koristi i termin agregacija.<sup>6</sup> Koagulacija podrazumeva spajanje manjih čestica u jednu veću, pri čemu manje čestice gube svoje obeležje - one se više ne mogu indentifikovati u sistemu. Posledica koagulacije je smanjenje realne površine čvrste faze. Pri flokulaciji dolazi do grupisanja malih čestica u krupniji agregat (flokulu, klaster), u okviru kojeg se mogu evidentirati male čestice od kojih je nastao. Smanjenje realne površine čvrste faze u ovom slučaju je posledica blokiranja površine pojedinačnih čestica njihovim fizičkim kontaktom. Prema tome, koloidna disperzija može da bude stabilna prema koagulaciji, ali nestabilna prema flokulaciji i obrnuto.

Termin stabilnost se takođe koristi da bi se iskazala tendencija malih čestica da ostanu ravnomerno raspoređene kroz zapreminu disperzne sredine. Disperzija je stabilna ako je udeo čvrste faze isti u svakom delu zapremine disperznog sistema. Sedimentacija je proces u kome dolazi do nagomilavanja teških čestica na dnu suda u kojem se nalazi dvofazni sistem. Sasvim je moguće da disperzni sistem bude nestabilan prema sedimentaciji, ali relativno kinetički stabilan prema koagulaciji i flokulaciji i obrnuto.

Uzrok stabilnosti čestica sola u odnosu na bilo koji od pomenutih procesa destabilizacije jeste naelektrisanje njihove površine.<sup>6,8</sup> U trenutku kada se formira dvofazni sistem formira se i granica faza čvrsto-tečnost na kojoj se uspostavlja električni dvojni sloj. Čestice dispergovane faze poseduju površinsko naelektrisanje istog znaka, te se one elektrostatički odbijaju, čime proces njihovog spajanja postaje beskonačno spor. Promenom strukture dvojnog sloja (npr. promenom pH vrednosti ili dodatkom elektrolita) menja se površinsko naelektrisanje i jačina električnih odbojnih sila. Kada one po jačini postanu slabije od Van der Waalsovih (*Van der Waals*) sila privlačenja, sistem postaje nestabilan i dolazi do sedimentacije.

### 2.1.1. Dobijanje rutenijum-oksidnih i titan-oksidnih monodisperzija

Monodisperzne sisteme oksida rutenijuma i titana, kao i njihove smeše, moguće je dobiti različitim postupcima u obliku solova u neorganskim<sup>1,2,9,10</sup> i organskim<sup>11-18</sup> disperznim sredinama, ali i u obliku aero-, krio- i ksero-gelova.<sup>19,20</sup>

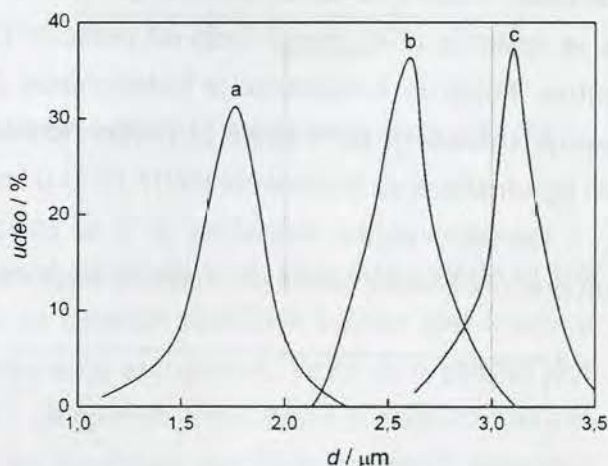
#### 2.1.1.1. Dobijanje neorganskih solova

Neorganski solovi oksida rutenijuma i titana mogu se dobiti polazeći od kiselih vodenih rastvora trovalentnih, ili u slučaju  $\text{TiO}_2$  četvorovalentnih,<sup>10</sup> hlorida metala. Kiseli rastvor se zatim podvrgava kontrolisanoj hidrolizi na dva načina:

- i) postepenim dodavanjem  $\text{OH}^-$  do postizanja pH vrednosti koja je bliska tački nultog naelektrisanja<sup>21-23</sup> i
- ii) forsiranom hidrolizom ekstremno kiselog rastvora hlorida na temperaturi ključanja.<sup>1,2,9,10</sup>

Prvi način dobijanja teško se kontroliše s obzirom na to da je pH vrednost blizu tačke nultog naelektrisanja koja se postiže pri pH vrednosti oko 7, pa lako dolazi do koagulacije. Zbog toga se metoda koristi pretežno za dobijanje oksidnih prahova.

Matijević i saradnici<sup>10</sup> formirali su forsiranom hidrolizom  $\text{TiO}_2$  sol polazeći od  $\text{TiCl}_4$ . Hidroliza  $\text{Ti}^{4+}$  jona odigrava se u ekstremno kiselim rastvorima ( $\sim 6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ ), i to značajnom brzinom samo na povišenoj temperaturi. Na Sl. 2-1 prikazana je raspodela  $\text{TiO}_2$  čestica po veličini pri različitim vremenima trajanja procesa hidrolize. Prosečna veličina čestica se povećava sa vremenom trajanja procesa, a raspodela po veličini je sve ravnomernija. Takođe je uočeno da veličina čestica zavisi od prisustva drugih anjona u disperznoj sredini. Prisustvo čestica je registrovano tek posle tzv. vremena indukcije, koje iznosi oko 17 h. U vremenima kraćim od vremena indukcije formiranje  $\text{TiO}_2$  čestica je ograničeno brzinom procesa formiranja nukleusa. Ukoliko su u disperznoj sredini prisutni i sulfatni joni, dobijaju se krupnije čestice, odnosno skraćuje se vreme trajanja procesa za dobijanje čestica određene veličine. Pretpostavlja se da sulfatni kompleksi titana uzimaju učešće kao intermedijari u procesu nastajanja čestica. Ustanovljeno je da poluprečnik čestice,  $r$ , zavisi od gustine oksida,  $\rho$ , i koncentracije sulfata prema jednačini:



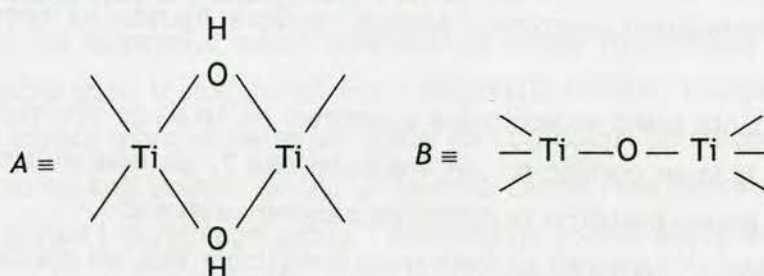
Sl. 2-1. Raspodela čestica  $\text{TiO}_2$  hidrosola po veličini za različita vremena trajanja procesa hidrolize.  $c_M(\text{TiCl}_4) = 0,106 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $t = 98 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vreme trajanja procesa hidrolize: a - 22 dana, b - 37 dana i c - 47 dana.<sup>10</sup>

$$r = \frac{3\sqrt{c_M(\text{SO}_4^{2-})}}{k\rho} \quad (2-1)$$

Na osnovu dobijenih rezultata Matijević i saradnici<sup>10</sup> su predložili sledeći mehanizam za formiranje  $\text{TiO}_2$  koloidnih čestica:



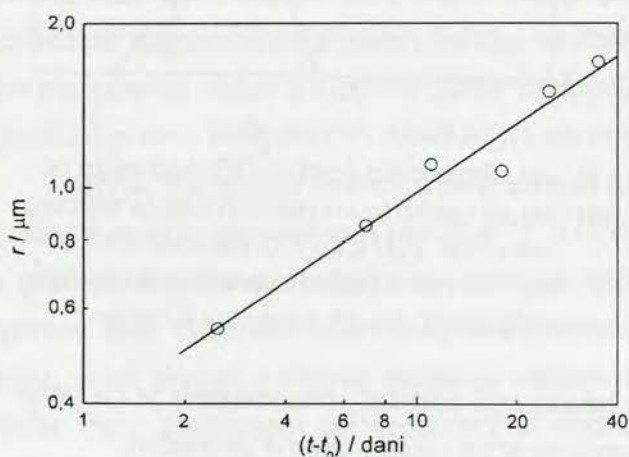
gde su A i B intermedijarne strukturne forme oblika:



Reakcija (2-2) je spori stupanj, dok je intermedijar B odgovoran za kritični poluprečnik nukleusa. Smatra se da se formiranje nukleusa usporava dok se odvija rast čestica, odnosno da je reakcija (2-4) mnogo brža od reakcije (2-3), pri čemu je koncentracija dimera A konstantna. Pošto je koncentracija hidroksidnog jona takođe konstantna, brzina kojom dimer A nestaje u reakciji (2-4) (koja je proporcionalna brzini povećanja sadržaja čvrste faze) može biti izjednačena sa brzinom reakcije (2-3) u kojoj dimer A nastaje.

Kombinovanjem jednačine (2-1) sa izrazima za brzine reakcija (2-2)-(2-5) dobija se da poluprečnik čestice zavisi od vremena trajanja procesa na sledeći način:

$$r = k_k \sqrt[3]{t - t_0} \quad (2-6)$$



Sl. 2-2. Zavisnost poluprečnika čestice  $\text{TiO}_2$  hidrosola od vremena trajanja procesa njegovog formiranja.<sup>10</sup>

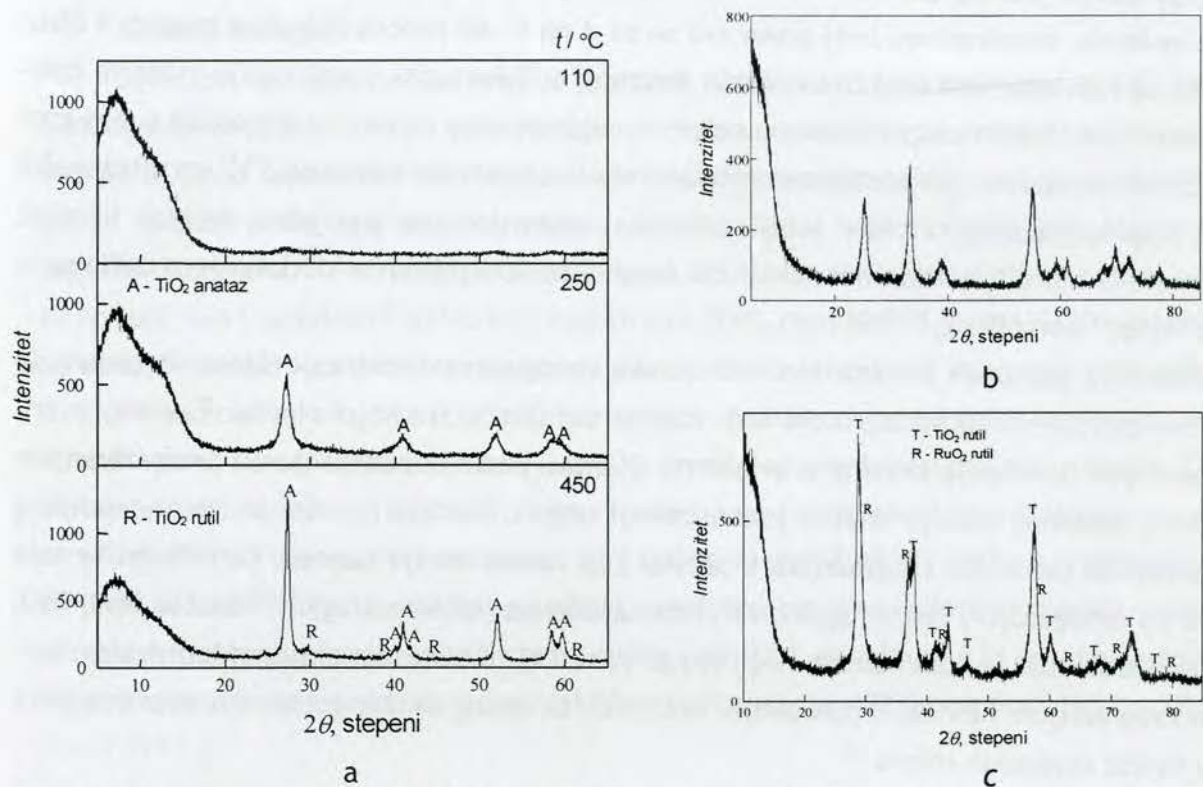
gde je  $k_k$  konstanta koja zavisi od konstanti brzina reakcija (2-2)-(2-5), a  $t_0$  vreme indukcije. Zavisnost koju predviđa jednačina (2-6) dobro se slaže sa eksperimentalno dobijenom zavisnošću koja je prikazana na Sl. 2-2.

Difrakcijom x-zraka ustanovljeno je da je  $\text{TiO}_2$  dobijen u anataz modifikaciji.<sup>10</sup>

Opisanim reakcionim putem formiran je, osim  $\text{TiO}_2$ , i  $\text{RuO}_2$  sol.<sup>2,9</sup> Dobijeni solovi su stabilne disperzije tokom dužeg vremenskog perioda. Difraktogrami x-zraka čvrste faze



dobijenih solova, i  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  (40 mol%-60 mol%) smeše prikazani su na Sl. 2-3. Difraktogram za uzorak  $\text{TiO}_2$  zagrevan na  $110^\circ\text{C}$  ukazuje na to da su čestice sola amorfne. Amorfna struktura registrovana je i za  $\text{RuO}_2$  i za  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  smešu.<sup>2</sup> Kako raste temperatura termičkog tretmana dolazi do razvoja kristalne strukture.  $\text{TiO}_2$  se dobija u anataz modifikaciji sa neznatnim primesama rutilne strukture, dok se  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  smeša dobija u rutilnoj strukturi.



Sl. 2-3. Difraktogrami čvrste faze  $\text{TiO}_2$  (a) i  $\text{RuO}_2$  sola (b,  $450^\circ\text{C}$ ) i njihove smeše (c,  $450^\circ\text{C}$ ).<sup>2</sup>

### 2.1.1.2. Dobijanje organskih solova

Organski solovi  $\text{RuO}_2$  i  $\text{TiO}_2$ , kao i njihove smeše, dobijaju se iz alkoksida metala ili trovalentnih hlorida i acetilacetonata (Acac) metala uz dodatak različitih agensa koji izazivaju hidrolizu odnosno geliranje u slučaju direktnog formiranja aerogelova. Pošto su organska jedinjenja metala veoma osetljiva na prisustvo vode i vodoničnih jona, njihove anhidrovane rastvore potrebno je stabilizovati pre procesa hidrolize dodatkom različitih organskih supstanci. U zavisnosti od vrste oksidnog prekursora i načina formiranja nove faze, organski oksidni solovi dobijaju se na tri načina:

- i) kontrolisanom hidrolizom predhodno stabilizovanih rastvora alkoksida metala - *alkoksidni put*,<sup>11-13,16,19</sup>
- ii) formiranjem oksidne faze u polimernoj matrici -<sup>15,18</sup> i
- iii) direktnim formiranjem aerogel faze dodatkom promotera geliranja<sup>20</sup>.

#### Alkoksidni put

Polazni medijum za sintezu organskog sola alkoksidnim putem predstavlja rastvor eto-

ksida, izopropoksida ili *n*-butoksida metala u etanolu, butanolu ili izopropanolu. Ru-etoksid često se predhodno formira dodatkom Na-etoksida rastvoru  $\text{RuCl}_3$  u bezvodnom etanolu, pri čemu se nerastvorni NaCl javlja kao talog.<sup>12,24</sup> Pošto su alkoksidi metala osetljivi na prisustvo vode i trenutno hidrolizuju, rastvori alkoksida stabilizuju se dodatkom acetilacetona,<sup>11,16</sup> čime se zbog prisustva jednog acetilacetonatnog liganda povećava koordinacioni broj. U slučaju Ti-izopropoksida, koordinacioni broj povećava se sa 4 na 5, ali proces hidrolize moguć, s obzirom na to da koordinacioni broj titana može da iznosi 6.<sup>11</sup> Postupak stabilizacije može se izbeći brižljivim izvođenjem eksperimenta u potpuno anhidrovanoj sredini, u atmosferi suvog azota,<sup>12</sup> ili direktno upotrebom acetilacetonata metala kao polaznih supstanci,<sup>13,17</sup> uz ultrazvučni tretman izopropanolskog rastvora acetilacetonata nakon dodatka glacijalne sirćetne kiseline kao promotera hidrolize. Hidroliza alkoksida izaziva se kontrolisanim dodavanjem definisane količine vode,<sup>11</sup> amonijaka,<sup>12,16</sup> ili  $\text{HNO}_3$ .<sup>16,19</sup>

Alkoksidni postupak sinteze oksidnih solova omogućava formiranje binarnih oksida sa neznatnim sadržajem zaostalog hlorida koji izaziva defekte u strukturi oksida. Takođe, eventualni postupak nanošenja oksidne prevlake na titansku podlogu potapanjem i premazivanjem alkoksidnog oksidnog sola je znatno jednostavniji nego u slučaju nanošenja izopropanolskog rastvora hlorida (termička razgradnja), a prevlake su ravnomernije nanete. Karakteristike sola su takve da omogućuju i centrifugalnu tehniku nanošenja (*spin-coating*).<sup>11,25</sup> Sastav  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  binarnog oksida bliži je nominalnom nego što je to slučaj sa binarnim oksidom formiranim termičkom razgradnjom hlorida,<sup>12</sup> dok sastav  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  binarnog oksida gotovo idealno odgovara sastavu smeše organskih solova.<sup>13</sup>

### **Metoda polimerne matrice**

Ova metoda pre predstavlja modifikaciju procesa termičke razgradnje Ru-hlorida nego sol-gel postupak formiranja oksida u klasičnom smislu. Postupak se zasniva na tzv. Pekini (*Pechini*) metodi,<sup>15</sup> u kojoj se oksidni prekursor fino raspodeljuje u polimernoj matici nastaloj *in situ*, reakcijom polikondenzacije. Kao polazne supstance za polimernu matricu Terezo i Pereira<sup>15</sup> koristili su etilenglikol i limunsku kiselinu, koji reakcijom polikondenzacije daju poliestar kao polimernu matricu. Hidratisani  $\text{RuCl}_3$  rastvara se u smeši poliestarskih prekursora, pa se tokom polikondenzacije Ru joni fino raspoređuju u polimernoj matici. Termičkim tretmanom Ru prekursor se prevodi u oksid veličine čestica od 7 do 9 nm. Osnovna prednost ovog postupka u odnosu na alkoksidni put je to što on nije osetljiv na prisustvo vode. Postupak zahteva termički tretman na temperaturama iznad 400 °C zbog potpunog uklanjanja organskog prekursora. Polimerni oksidni prekursor se lako nanosi na titansku osnovu, a kristalna struktura dobijenog oksida je manje defektna u poređenju sa oksidom nastalim tradicionalnom termičkom razgradnjom Ru-hlorida. Oksidna prevlaka dobijena ovim postupkom ima veću elektrohemijski aktivnu površinu od iste prevlake dobijene klasičnom termičkom razgradnjom i dvostruko je stabilnija u reakciji izdvajanja kiseonika.

Armelaio i saradnici<sup>18</sup> iskoristili su sličnu metodologiju za dobijanje RuO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> binarnog oksida, iako nije potpuno jasno da li su Ru centri ugrađeni u SiO<sub>2</sub> staklenu matricu ili je reč o smeši zasebnih RuO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub> faza. Hidratisani Ru-hlorid rastvara se u etilendiaminskom alkosidu silicijuma koji igra dvojnu ulogu: kao kompleksirajući agens rutenijuma za sintezu sola i kao izvor SiO<sub>2</sub> matrice.

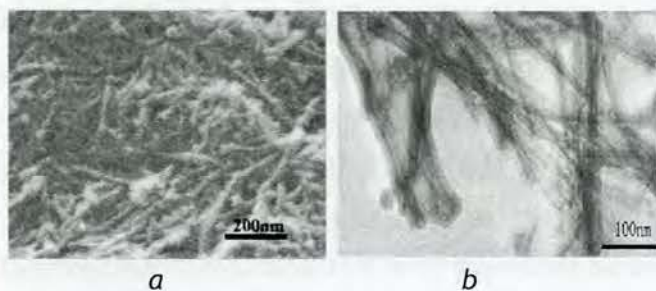
### Oksidni aerogelovi

Sintezom aerogelova kao krajnji proizvod dobija se direktno oksidni prah, bez prethodnog dobijanja stabilne sol faze. Aerogelovi oksida se dobijaju od oksidnih gelova sušenjem tečnim CO<sub>2</sub> pod superkričnim uslovima na različitim temperaturama, pri čemu nastali aerogelovi (oksidni prah) zadržavaju strukturu matičnog gela, koja se inače gubi klasičnim postepenim sušenjem.<sup>20</sup> Kao polaznu supstancu za dobijanje RuO<sub>2</sub> gela koji se potom superkrično suši, Suh i saradnici<sup>20</sup> su koristili hidratisani RuCl<sub>3</sub> rastvoren u metanolu ili etanolu u koji se dodaje epoksid kao promoter geliranja. Ovi autori ustanovili su da vreme geliranja, kao i fizička i kapacitivna svojstva dobijenih aerogelova, znatno zavise od vrste rastvarača, količine i vrste epoksida, sadržaja vode u reakcionoj smeši i uslova superkričnog sušenja. Dobijeni aerogelovi su amorfni, a kristalna stuktura razvija se nakon termičkog tretmana na temperaturi od 500 °C u atmosferi helijuma. BET (od *Brunauer-Emmett-Teller* - prezimena autora metode za određivanje specifične površine) specifična površina dobijenog oksida u zavisnosti od uslova dobijanja kreće se u širokom opsegu od 0,05 do 378 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, a najveća specifična kapacitivnost registrovana metodom ciklične voltometrije (0,50 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 mV s<sup>-1</sup>) iznosi 595 F g<sup>-1</sup>.

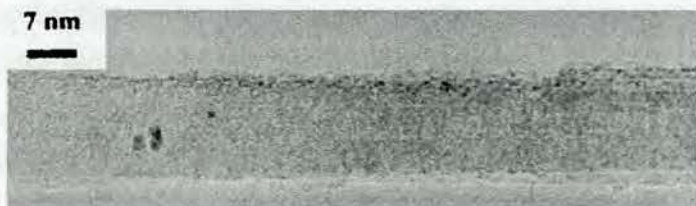
### 2.1.2. Drugi postupci dobijanja aktivnih materijala i elektrodnih prevlaka na bazi rutenijum-oksida

Razvoj novih tehnologija sinteze materijala uslovio je i primenu nanotehnologija za dobijanje elektrokatalitičkih oksida, raznih kompozitnih materijala i prevlaka na titanskoj podlozi koji uključuju i postupke opisane u odeljku 2.1.1. Posebnu metodu čini postupak dobijanja oksida hemijskim naparavanjem, kojim se može dobiti RuO<sub>2</sub>/ugljenični kompozit dobrih superkapacitivnih karakteristika, polazeći od Ru-acetilacetonata i ugljeničnog aerogela.<sup>26</sup>

RuO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> oksidi mogu se dobiti i u obliku nanožica i nanocevi.<sup>27-30</sup> TiO<sub>2</sub> nanocevi prečnika od oko 20 nm mogu se dobiti alkalnim hidrotermalnim tretmanom TiO<sub>2</sub>,<sup>28</sup> dok se RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> kompozit u obliku nanocevi, čiji su SEM (*Scanning Electron Microscopy*, skenirajuća elektronska mikroskopija) i TEM (*Transmission Electron Microscopy*, transmisiona elektronska mikroskopija) snimci prikazani na Sl. 2-4, može dobiti impregnacijom TiO<sub>2</sub> nanocevi pomoću *in situ* hidrolize RuCl<sub>3</sub>.<sup>27</sup> Materijal pokazuje dobro iskorišćenje impregniranog RuO<sub>2</sub> tokom procesa punjenje/praznjenje. Nanožice i nanocevi od RuO<sub>2</sub> i IrO<sub>2</sub>, prečnika 10-200 nm i dužine do nekoliko μm, mogu biti dobijene pomoću ugljeničnih kalupa u obliku nanocevi.<sup>30</sup> Postupak se svodi na nanošenje alkoksidnog prekursora na površinu ugljeničnih nanocevi aktiviranih tre-



Sl. 2-4. SEM (a) i TEM (b) snimak  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  nanocevi dobijenih impregnacijom  $\text{TiO}_2$  nanocevi.<sup>27</sup>



Sl. 2-5. Tipičan HRTEM snimak oksidnih nanožica dobijenih pomoću ugljeničnih kalupa u obliku nanocevi.<sup>30</sup>

tiranjem kiselinom i termičkim tretmanom do temperature od 700 °C. Ovim se Ru prekursor prevodi u oksid, a podloga sagoreva, pri čemu se dobijaju nanožice čiji je tipičan HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*, transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije) snimak prikazan na Sl. 2-5.

Postupak formiranja visokoporoznih  $\text{RuO}_2$  prevlaka na titanu predložio je Takasu sa saradnicima.<sup>31-34</sup> Ovi autori su formirali  $\text{RuO}_2$  elektrode termičkim tretmanom smeše hlorida rutenijuma sa hloridima metala retkih zemalja: lantana, europijuma i iterbijuma. Ok-

sidi retkih zemalja su zatim elektrohemijski rastvarani u rastvoru sumporne kiseline. Ovako formirane prevlake su se pokazale daleko poroznijim od konvencionalnih  $\text{RuO}_2$  elektroda koje su formirane uobičajnom termičkom razgradnjom. Pored daleko veće realne površine analizirane preko anodnih količina naelektrisanja utvrđeno je da su ove anode elektrokatalitički aktivnije za reakcije izdvajanja kiseonika i hlora. Selektivnom adsorpcijom različitih organskih molekula ustanovljeno je da oko 20 % od ukupnog broja aktivnih mesta ima drugačije elektronske karakteristike od onih koje poseduje konvencionalna  $\text{RuO}_2$  elektroda. Utvrđeno je takođe da se elektrokatalitička svojstva ovih visoko poroznih elektroda pravilno menjaju sa poluprečnikom metala retkih zemalja.

## 2.2. Fizičko-hemijska i elektrohemijska svojstva oksida rutenijuma i titana

### 2.2.1. Hemijska, morfološka i električna svojstva

$\text{RuO}_2$  je najstabilniji oksid rutenijuma, tamno-plave boje. Na visokim temperaturama se razlaže ili isparava kao  $\text{RuO}_3$  i  $\text{RuO}_4$ . Hemijski je stabilan u kiselim rastvorima, u kojima mu proizvod rastvorljivosti iznosi oko  $5 \times 10^{-28}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ .<sup>35</sup> Čist  $\text{RuO}_2$  kristališe u rutilnoj strukturi (tetragonalni sistem) i ima nenapregnutu strukturu u širokom temperaturnom opsegu, a do naprežanja dolazi zbog prisustva nečistoća. Kristali podležu anizotropnom širenju, pa dolazi do kontrakcije duž c-ose i ekspanzije duž a-ose kristalne rešetke (odnos  $c/a$  opada sa 0,691 na 0,679 u temperaturnom opsegu od 1000 K).

Veoma visoka provodnost ( $2\text{-}3 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), kao i magnetna svojstva, termička provo-

dnost i vrednost toplotnog kapaciteta ukazuju na to da čist kristalni  $\text{RuO}_2$  ima svojstva metalnog provodnika. Njegova provodnost ima negativni temperaturni koeficijent, što je karakteristika svih oksida rutilnog tipa. Verovatan razlog tome je postojanje provodne zone katjon-anjon-katjon, koja nastaje preklapanjem d-orbitala  $\text{Ru}^{4+}$  jona sa p-orbitalama kiseonika, pri čemu je energija lokalizovanih orbitala blizu Fermi (*Fermi*) nivoa provodne zone.

$\text{TiO}_2$  se javlja u tri kristalne modifikacije: rutil, anataz (tetragonalna rešetka) i brucit (ortorombični sistem), a prva od navedenih je najstabilnija i topi se na oko 2000 K.

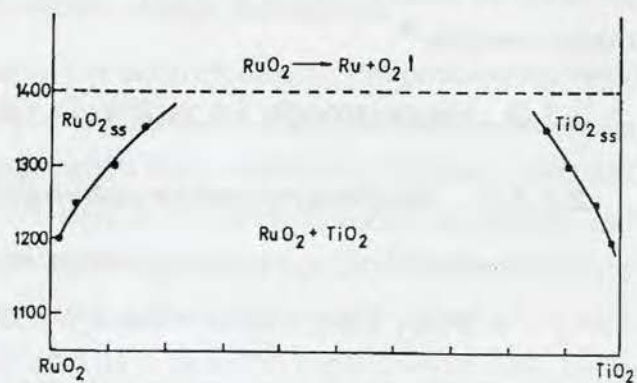
$\text{TiO}_2$  je poluprovodnik n-tipa, sa širokom zabranjenom zonom. Njegova električna provodnost iznosi  $0,83 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  u katodnom smeru, dok je u anodnom smeru  $\text{TiO}_2$  neprovodan.

Ovi oksidi imaju veoma slične parametre rešetke (izomorfni su) te je moguće dobiti njihove mešovite kristale hemijskim naparavanjem.

### 2.2.1.1. Fizičko-hemijska svojstva binarnog oksida $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$

Gljučna karakteristika dvojnog oksida  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  jeste nestehiometrijski sastav. Stehiometrija, a time i svojstva prevlake zavise od mnogih faktora: vrste podloge, koncentracije i načina nanošenja rastvora soli iz kojih se formira prevlaka, temperature i brzine otparavanja rastvarača, temperature konverzije i sredine u kojoj se odigrava konverzija u okside, brzine zagrevanja i hlađenja.<sup>36</sup> Nestehiometrijski sastav se javlja kao manjak atoma rutenijuma u odnosu na kiseonik, što se tumači olakšanom apsorpcijom kiseonika iz vazduha s jedne, i prisustvom sloja  $\text{RuO}_3$  na površini prevlake s druge strane. Osim toga, zavisno od temperature, prisutna je veća ili manja količina hlorida koji zaostaje zbog nepotpune konverzije u okside, pa je dosta teško utvrditi stepen nestehiometričnosti. Kozawa<sup>36</sup> je uspeo da ustanovi nestehiometričnost od 8,5 % za prevlake formirane na 573 K.

Difrakcijom x-zraka utvrđena je osnovna rutilna struktura za  $\text{RuO}_2$ , ali sa pomerением i istovremeno izošćenim difrakcionim vrhovima.<sup>3</sup> Vrhovi se pomeraju ka većim uglovima sa porastom temperature formiranja, što se objašnjava promenom parametara kristalne rešetke, odnosno mikrostrukturnom i lokalnom neuređenošću. Konstatovano je prisustvo rutil i anataz faza za  $\text{TiO}_2$ , što zavisi od sastava polaznih jedinjenja, vrste podloge i temperature formiranja, ali i prisustvo čvrstih rastvora različitih sastava i količine.<sup>35</sup> Hrovat i saradnici<sup>37</sup> ispitivali su uslove nastajanja čvrstog rastvora  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  polazeći od komercijalnih oksida, metodom mikroanalize rasejanja talasnih dužina x-zraka (*Wavelength Dispersive x-ray microanalysis*). Dobijeni fazni dijagram  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  sistema prikazan je na Sl. 2-6. Dijagram pokazuje da na temperaturama nižim od 1200 °C ne



Sl. 2-6. Parcijalni  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  fazni dijagram dobijen mikroanalizom rasejanja talasnih dužina x-zraka.<sup>37</sup>

dolazi do formiranja čvrstog rastvora, pa sistem predstavlja fizičku smešu zasebnih oksidnih faza.<sup>38</sup> Pri porastu temperature od 1200 do 1350 °C formiraju se čvrsti rastvori jednog oksida u drugom sa sadržajem rastvorene komponente od oko 15 mas%. Na višim temperaturama RuO<sub>2</sub> se razgrađuje.

Kod binarnog oksida dobijenog termičkom razgradnjom hlorida metala utvrđeno je prisustvo hlora i u obliku hloridnog jona u kristalnoj rešetki kao i u obliku atomski adsorbovanog hlora. Sadržaj hlora raste sa debljinom prevlake idući od spoljašnje površine ka podlozi, a ukupni sadržaj opada sa povišenjem temperature formiranja prevlake. Sadržaj kiseonika naglo raste u nekoliko površinskih molekulskih slojeva, što ukazuje na prisustvo RuO<sub>3</sub> na površini. Veruje se da prisutni Ru<sup>6+</sup> joni imaju udela u visokoj katalitičkoj aktivnosti.<sup>35,39</sup>

Koncentracioni profil komponenti kroz debljinu RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake, ispitivan metodama spektroskopije Raderfordovog povratnog rasejanja (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) i fotoelektronske spektroskopije x-zraka (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*),<sup>40</sup> kao i Ože elektronskom spektroskopijom (*Auger Electron Spectroscopy*),<sup>4,36</sup> ukazuje na površinsku segregaciju TiO<sub>2</sub>. Segregacioni efekat je više izražen kod prevlaka sa RuO<sub>2</sub> udelom manjim od 60 at%. Efekat razlike između nominalnog i površinskog sastava prevlake takođe zavisi i od vrste upotrebljenih oksidnih prekursora i više je izražen kod prevlaka dobijenih termičkom razgradnjom hlorida metala nego kod RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlaka dobijenih sol-gel postupkom (odeljak 2.1.1.2).

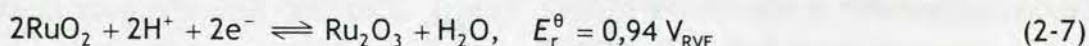
Električna provodnost RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake je složena funkcija sastava, debljine, temperature termičkog tretmana i morfologije. Provodnost je za oko tri reda veličine manja nego za monokristale RuO<sub>2</sub> i iznosi oko 10 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Utvrđeno je da oksidne polikristalne prevlake imaju poluprovodnička svojstva n-tipa.<sup>36</sup> Provodnost i temperaturni koeficijent otpornosti su određeni prenosom naelektrisanja na granici zrna koji se intenzivira povišenjem temperature formiranja prevlaka. Provodnost takođe zavisi i od prirode podloge. Prevlake na titanskoj podlozi imaju malu provodnost koja opada sa temperaturom formiranja zbog narastanja neprovodnog TiO<sub>2</sub> filma u međusloju prevlaka/podloga.

Ispitivanjem zavisnosti provodnosti od sastava RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake utvrđeno je da ona naglo raste do sastava od oko 30 mol% RuO<sub>2</sub> da bi se u oblasti sastava od 30-100 mol% RuO<sub>2</sub> neznatno menjala.<sup>38</sup>

## 2.2.2. Veza između kapacitivnih svojstava i hemijskih stanja RuO<sub>2</sub>

### 2.2.2.1. Stacionarni redoks potencijal

U kiselom elektrolitu, ravnotežni potencijal RuO<sub>2</sub> termodinamički odgovara polureakciji:



mada ista vrednost standardnog potencijala odgovara i reakciji:<sup>41</sup>

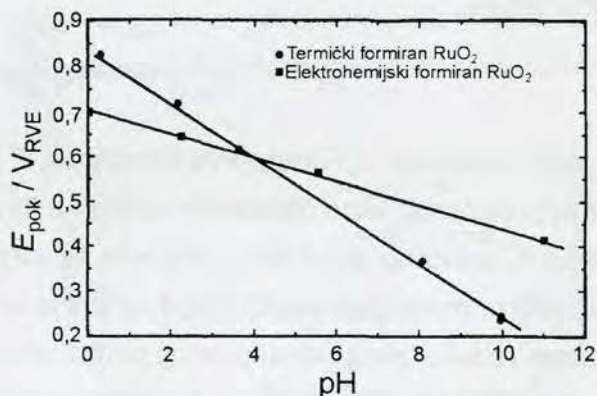


Pri otvorenom kolu, potencijal termički dobijenog  $\text{RuO}_2$  a takođe i elektrohemijski formiranog oksidacijom Ru opada sa vremenom nakon potenciostatskog punjenja (1,4 V) i pražnjenja (0,1 V) na približno istu vrednost od 0,75 V.<sup>42,43</sup> Međutim, Galizzioli i saradnici<sup>44</sup> izmerili su vrednost kvazi-stacionarnog potencijala blisku onoj koja odgovara reakcijama (2-7) i (2-8) anodnom polarizacijom u oblasti malih gustina struje, dok Arikado i saradnici<sup>45</sup> saopštavaju vrednost potencijala otvorenog kola od 0,5 V, na osnovu koje je predložen mehanizam samo-pražnjenja  $\text{RuO}_2$  koji obuhvata difuziju protona. Vrednost od 0,75 V (pH=0) odgovara eksperimentalno dobro definisanoj vrednosti redoks potencijala koja odgovara Pourbeovoj (Pourbaix) liniji za sledeću ravnotežu:<sup>41</sup>



Međutim, ovo slaganje je pre slučajnost, s obzirom na to je reakcija (2-9) nepovratna u smeru oksidacije, osim u prvom ciklično-voltametrijskom ciklusu oksidacije Ru.

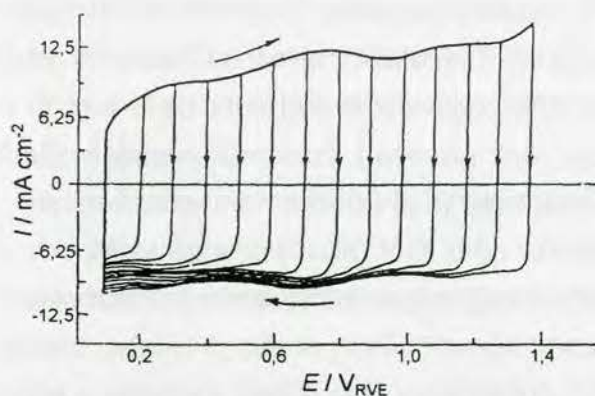
Nagib zavisnosti stacionarnog redoks potencijala od pH elektrolita zavisi od načina na koji je formiran  $\text{RuO}_2$ . Na Sl. 2-7 prikazane su ove zavisnosti za  $\text{RuO}_2$  formiran termičkom razgradnjom  $\text{RuCl}_3$  na titanu i  $\text{RuO}_2$  formiran elektrohemijom oksidacijom Ru u kiselom elektrolitu. Nagibi prikazanih zavisnosti iznose -30 mV za elektrohemijski formiran i -60 mV za termički dobijen  $\text{RuO}_2$ , što je posledica uticaja hidratisanosti oksida, s obzirom na to da je elektrohemijski formiran oksid u hidratisanom obliku. Vrednost od -60 mV registrovali su i Daggetti i saradnici<sup>46</sup> za termički formiran  $\text{RuO}_2$ . Ova vrednost odgovara jednakom broju elektrona i protona koji učestvuju u redoks prelazu, dok nagib od -30 mV odgovara dvostruko većem stehiometrijskom broju elektrona u odnosu na proton.



Sl. 2-7. Zavisnost potencijala otvorenog kola,  $E_{\text{pok}}$ , različito formiranog  $\text{RuO}_2$  od pH vrednosti elektrolita.<sup>42</sup>

### 2.2.2.2. Potenciodinamičke karakteristike oksida rutenijuma

Ukoliko se rutenijum-oksidna elektroda podvrgne potenciodinamičkim promenama registruje se simetričan ciklični voltamogram sa približno konstantnom strujom u širokom opsegu potencijala od skoro 1,4 V. Tipičan ciklični voltamogram  $\text{RuO}_2$  elektrode u kiselom elektrolitu prikazan je na Sl. 2-8. Ovakav dijagram je karakterističan za kondenzatorsko ponašanje, međutim registrovane struje su znatno više od onih koje odgovaraju punjenju/pražnjenju dvojnog sloja.<sup>41</sup> S obzirom na to da  $\text{RuO}_2$  poseduje veliku realnu površinu (20-150  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , u zavisnosti od načina dobijanja) dugo je postojala dilema da li je velika kapacitivnost  $\text{RuO}_2$  posledica kapacitivnosti dvojnog sloja ili dodatnog redoks pseudokapaciteta, pošto  $\text{RuO}_2$  u hidra-



Sl. 2-8. Tipičan ciklični voltamogram  $\text{RuO}_2$  elektrode u kiselom elektrolitu.<sup>42</sup>

nost pošto je protekla količina naelektrisanja direktno proporcionalna promeni potencijala, pa je diferencijal  $dq/dE$ , koji po definiciji predstavlja kapacitivnost, konstantan. U termodinamičkom smislu, pseudokapacitivnost se javlja kada neka fizičko-hemijska veličina sistema,  $y$ , proporcionalna protekloj količini naelektrisanja, zavisi od potencijala,  $E$ , na sledeći način:<sup>41,47</sup>

$$\frac{y}{1-y} = K \exp\left(\frac{EF}{RT}\right) \quad (2-10)$$

gde je  $K$  konstanta,  $F$  Faradejeva konstanta,  $R$  gasna konstanta i  $T$  temperatura. Veličina  $y$  u slučaju podpotencijalne depozicije atoma ili adsorpcije molekula dobija smisao stepena pokrivenosti, odnosno parcijalnog stepena apsorpcije u procesima interkalacije. U slučaju redoks prelaza materijala elektrode, kao što je to slučaj kod  $\text{RuO}_2$  elektroda,  $y$  predstavlja moljski odnos redukovanog i oksidovanog oblika učesnika u redoks prelazu.

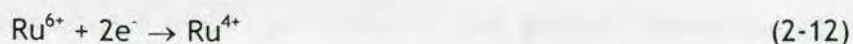
Na bilo kom potencijalu iz pseudokapacitivne oblasti kroz sistem ne protiče neto struja, na osnovu čega je i nastalo ime pojave.

#### 2.2.2.2.1. Pseudokapacitivnost oksida rutenijuma

Veruje se da mehanizam pseudokapacitivnog procesa punjenje/pražnjenje  $\text{RuO}_2$ , ali i drugih oksida koji pokazuju pseudokapacitivno ponašanje, uključuje mešoviti elektronsko-protonski prelaz preko međufaze elektrolit/elektroda.<sup>45,48,49</sup> Kvazi-metalna provodnost nestehiometrijskog  $\text{RuO}_2$  olakšava transport elektrona ka matrici oksidnog filma,<sup>3</sup> dok transport protona ka masi i kroz matricu oksida postaje izraženiji i brži sa stepenom hidratisanosti oksida.<sup>22</sup> Sukcesivni i povezani procesi, koji se preklapaju u širokom opsegu potencijala, kao što su:

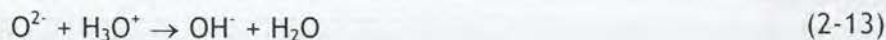


i

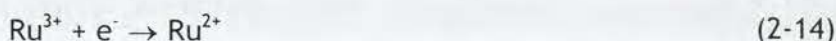


Koji su povezani sa reakcijom

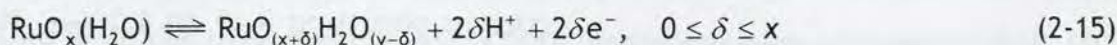




uz dalju reakciju:



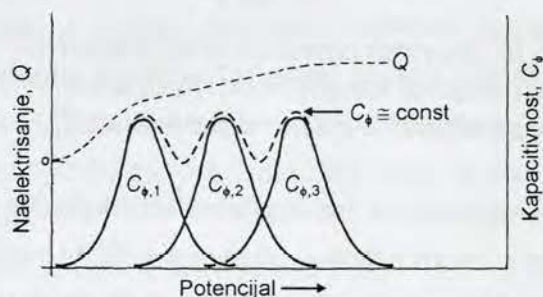
povezanu sa reakcijom (2-13) mogu da dovedu do formiranja  $\text{Ru}(\text{OH})_2$ .<sup>45</sup> Transport protona u ovom slučaju predstavlja vrstu interkalacionog procesa, ali sa lokalizovanim stanjima protona ( $\text{OH}^-$  ili  $\text{H}_3\text{O}^+$ , u zavisnosti od pH vrednosti elektrolita). Zbirni redoks proces koji definiše pseudokapacitivno ponašanje  $\text{RuO}_2$  može se predstaviti jednačinom:



Za konverziju hidratisanog  $\text{RuO}$  u hidratisani  $\text{RuO}_2$  potrebna su dva elektrona, pa će  $\delta$  u jednačini (2-15) biti jednako jedinici. Zbog izraženog energetskog preklapanja procesa (2-11)-(2-14), predstavljenih zajedničkom jednačinom (2-15), zbirna količina naelektrisanja pri punjenju redoks  $\text{RuO}_2$  pseudokondenzatora biće približno konstantna, što je shematski prikazano na Sl. 2-9. Indikacija preklopljenih procesa uočava se i na cikličnom voltamogramu sa Sl. 2-8 kroz pojavu slabo izraženih, širokih, ali ipak uočljivih, reverzibilnih strujnih vrhova na potencijalima od oko 0,3; 0,75 i 1,1 V.

Reakcija data relacijom (2-15) se brže i lakše odigrava u površinskim slojevima  $\text{RuO}_2$  nego u masi oksida, pa će razmenjena količina naelektrisanja znatno da zavisi od strukturnih i hemijskih karakteristika  $\text{RuO}_2$ . Analizirajući razmenjenu količinu naelektrisanja i poredeći je sa teorijski očekivanom, Trasatti i Buzzanca<sup>50</sup> su zaključili da je svega 4-7 % od ukupnog broja Ru atoma, u zavisnosti od temperature termičkog tretmana oksida, u termički formiranom filmu aktivno u redoks prelazu. Ovaj udeo je za oko 25 % veći u alkalnom nego u kiselom elektrolitu.<sup>51</sup> S druge strane, udeo aktivnih Ru atoma je znatno veći kod oksida u amorfnom hidratisanom obliku i iznosi do 65 %, <sup>52</sup> pa su vrednosti kapacitivnosti znatno veće nego za anhidrovani oksid.

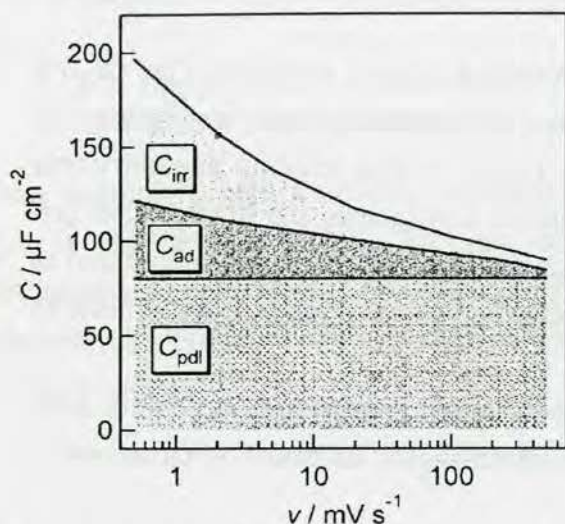
Kod oksida termički tretiranog na različitim temperaturama kapacitivnost raste sa temperaturom do 150 °C, a zatim opada.<sup>22</sup> Za komercijalni oksid definisane stehiometrije  $\text{RuO}_2 \cdot 2,6 \text{H}_2\text{O}$  utvrđena je maksimalna specifična kapacitivnost nakon termičkog tretmana na temperaturi od 116 °C, čime se dobija oksid  $\text{RuO}_2 \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}$ .<sup>53</sup> Pojava maksimalne kapacitivnosti posledica je najizraženije interkalacije protona u masu oksida pri najmanjem Ru-Ru rastojanju u lokalnoj strukturi. Povećanjem temperature iznad 150 °C opada sadržaj kristalne vode (300 °C,  $\text{RuO}_2 \cdot 0,06 \text{H}_2\text{O}$ ) oksida, odnosno proton teže prodire u masu oksida, pa opada i protonska provodljivost. Međutim, elektronska provodljivost oksida raste sa temperaturom zbog



Sl. 2-9. Ilustracija preklapanja tri pseudokapacitivna procesa pri potenciodinamičkom u punjenju  $\text{RuO}_2$  pseudokondenzatora.<sup>42</sup>

zmanjenja Ru-Ru rastojanja i sve uređenije strukture sa RuO<sub>6</sub> oktaedrom kao jediničnom ćelijom.<sup>22,53,54</sup> Maksimalna kapacitivnost oksida dostiže se upravo pri najuređenijoj strukturi sa maksimalnim sadržajem kristalne vode.

Ispitujući cikličnom voltametrijom kapacitivno ponašanje RuO<sub>2</sub> filma nanetog na staklasti ugljenik, Sugimoto i saradnici<sup>55</sup> su utvrdili da kapacitivnost oksida potiče od tri fenomenološki različite vrste kapacitivnosti koje se samostalno ispoljavaju u različitim oblastima potencijala. Relativni doprinos određene vrste kapacitivnosti zavisi od brzine promene potencijala u oblasti od 0,10 do 1,3 V<sub>SVE</sub>, što je prikazano na Sl. 2-10. Kombinujući rezultate sa rezultatima koje su dobili Vuković i Čukman<sup>56</sup> na elektrohemijskoj kvarcnoj mikrovagi i Doubova i saradnici<sup>57</sup> ispitivanjem pseudokapacitivnosti monokristalnih površina RuO<sub>2</sub>, Sugimoto i saradnici definišu kapacitivna svojstva RuO<sub>2</sub> na sledeći način. U oblasti potencijala od 1,3 do 1,1 V<sub>SVE</sub> na katodnoj grani cikličnog voltamograma protekla količina naelektrisanja ne zavisi od brzine promene potencijala, pa se odnosi na elektrostatičko pražnjenje dvojnog sloja, a odgovarajuća kapacitivnost predstavlja kapacitivnost dvojnog sloja, C<sub>pdl</sub>. Pri katodnoj promeni potencijala od 0,40 do 0,10 V<sub>SVE</sub> odigrava se faradejski proces difuziono ograničene ireverzibilne interkalacije protona, međutim razmenjena količina naelektrisanja u ovom procesu odgovara količini naelektrisanja anodne grane ukoliko se donja granica potencijala pomeri katodno sa 0,40 na 0,10 V<sub>SVE</sub>, pa proces najverovatnije odgovara reakciji (2-15), kojoj odgovara pseudokapacitivnost C<sub>irr</sub>.



Sl. 2-10. Doprinos pojedinih vrsta kapacitivnosti ukupnoj kapacitivnosti RuO<sub>2</sub> u zavisnosti od brzine promene potencijala.<sup>55</sup>

Drugi pseudokapacitivni doprinos, C<sub>ad</sub>, u oblasti potencijala od 0,40 do 1,3 V<sub>SVE</sub> najverovatnije potiče od elektrosorpcionih procesa u kojem učestvuju anjoni i katjoni iz elektrolita. Pri velikim brzinama promene potencijala dominira brzi proces punjenja/pražnjenja dvojnog sloja. Kako se brzina promene potencijala smanjuje povećava se udeo pseudokapacitivnosti koji potiču od sporih procesa interkalacije i elektrosorpcije.

Drugi pseudokapacitivni doprinos, C<sub>ad</sub>, u oblasti potencijala od 0,40 do 1,3 V<sub>SVE</sub> najverovatnije potiče od elektrosorpcionih procesa u kojem učestvuju anjoni i katjoni iz elektrolita. Pri velikim brzinama promene potencijala dominira brzi proces punjenja/pražnjenja dvojnog sloja. Kako se brzina promene potencijala smanjuje povećava se udeo pseudokapacitivnosti koji potiču od sporih procesa interkalacije i elektrosorpcije.

### 2.2.3. Elektrokatalitička svojstva oksida rutenijuma

Zahvaljujući dobroj provodljivosti i karakterističnoj hemijskoj strukturi (odjeljak 2.2.1) elektrodni materijali na bazi rutenijum-oksida imaju dobra elektrokatalitička svojstva za niz različitih reakcija.<sup>5</sup> Veruje se da je uzrok dobre elektrokatalitičke aktivnosti, pored prisustva viših oksida rutenijuma, hidratizani karakter površine oksida, koji se zadržava čak i pri termičkom tretmanu oksidnih prevlaka na titanu do temperature od 500 °C.<sup>58,59</sup> Samostalno ili u

smeši sa drugim oksidima, rutenijum-oksidi je dobar katalizator za reakciju izdvajanja hlora,<sup>1-5,60-66</sup> za koju je RuO<sub>2</sub> najaktivniji poznati katalizator, zatim kiseonika,<sup>5,67-71</sup> što omogućava primenu RuO<sub>2</sub> u katodnoj zaštiti, vodonika<sup>5,72-76</sup> i oksidaciju organskih jedinjenja kao što su fenol,<sup>77-81</sup> formaldehid,<sup>82</sup> benzil alkohol<sup>83</sup> i izosafrol.<sup>84</sup> Pored toga, rutenijum-oksidi pokazuje i fotoelektrohemijsku aktivnost pri procesima punjenje/praznjenje.<sup>85</sup> U narednim odeljcima detaljnije će biti opisane reakcije izdvajanja hlora, kiseonika i oksidacije fenola.

### 2.2.3.1. Reakcija izdvajanja hlora

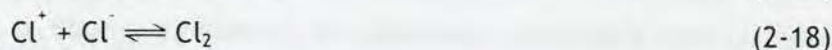
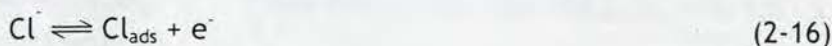
Dobijanje hlora elektrohemijom oksidacijom hlorida je jedan od najznačajnijih procesa u industrijskoj elektrohemiji. U razvoju tehnologije dobijanja hlora intenzivna su istraživanja koja vode do što boljeg elektrokatalizatora za reakciju izdvajanja hlora (RIH). Kinetika RIH izučavana je na nizu elektrodnih materijala, pre svega na različitim vrstama grafita, raznim metalima (Pt, Ir, Rh i njihove legure) i oksidima metala (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, PtO<sub>x</sub>, IrO<sub>2</sub> i RuO<sub>2</sub>).<sup>62</sup> Velika aktivnost, selektivnost i stabilnost oksidnih elektroda dovela je do njihove isključive primene kao anoda u hlor-alkalnoj industriji. Anode aktivirane oksidima plemenitih metala, u prvom redu RuO<sub>2</sub>, su potpuno zamenile grafitne anode u industrijskoj primeni pa otuda i u istraživanjima kinetike izdvajanja hlora. Praćenje kinetike RIH na grafitnim anodama bilo je povezano sa problemom intenziviranja sporednih reakcija izdvajanja kiseonika i oksidacije ugljenika u razblaženijim rastvorima hlorida.<sup>61</sup> Ovaj problem ograničio je ispitivanja na koncentrovane rastvore hlorida, a velike vrednosti Tafelovih nagiba (60 mV, odnosno 120 mV) dovode do toga da se vrednosti struje u Tafelovoj oblasti menjaju za samo jedan red veličine. Ovi problemi otklonjeni su ispitivanjem RIH na "DSA" anodama.

Tipične Tafelove (*Tafel*) zavisnosti za RIH na RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> elektrodama prikazane su na Sl. 2-11. Kinetičke karakteristike ovog procesa su sledeće:<sup>60,61</sup>

- i) Tafelov nagib pri nižim prenapetostima iznosi 30 mV, a pri višim 40 mV;
- ii) granična katodna struja koja nije difuziona jednaka je anodnoj struji izmene koja se dobija ekstrapolacijom Tafelove zavisnosti sa nagibom od 30 mV;
- iii) redovi reakcija po učesnicima u reakciji iznose: za anodni proces - prvi red po Cl<sup>-</sup> i nulti red po Cl<sub>2</sub>; za katodni proces - prvi red po Cl<sub>2</sub> i -1 po Cl<sup>-</sup>.

Navedene karakteristike ukazuju na to da je RIH na DSA elektrodama bezbarijeran proces pri nižim prenapetostima.

Uzimajući u obzir sve mogućnosti, predložen je *Volmer-Krishtalik-Tafel* mehanizam za reakciju izdvajanja hlora:<sup>60</sup>



Na osnovu kinetičkih podataka nije moguće tvrditi u kom obliku je prisutna pozitivno

naelektrisana čestica hlora, ali bi to mogao biti adsorbovani katjon ili neki oblik hipohloritnog jona, pri čemu bi kiseonik mogao da potiče iz OH čestice, ali i iz kristalne rešetke oksida. Pored toga, moguće je da se RIH odvija uz istovremenu elektrohemijsku oksidaciju rutenijumovog jona u stupnju (2-17), koji se zatim hemijski redukuje u stupnju (2-18). Brzina sporog stupnja (2-17) u anodnom smeru je:

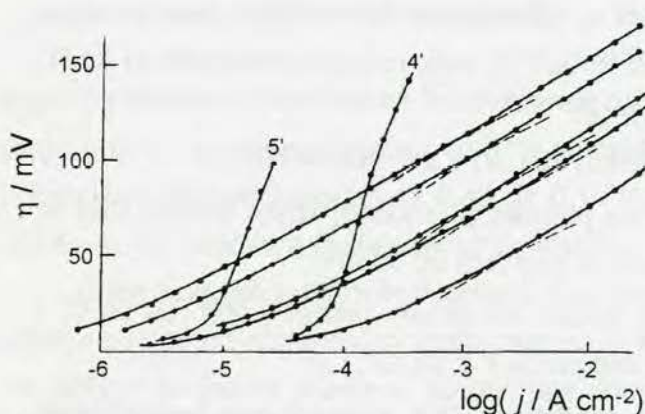
$$i_a = 2Fk_a c_{Cl_{ads}} \exp\left(\frac{\beta_a FE}{RT}\right) = 2Fk_a \frac{k_{r,a}}{k_{r,k}} c_{Cl^-} \exp\left[\frac{(1 + \beta_a)FE}{RT}\right] \quad (2-19)$$

U katodnom smeru brzina stupnja (2-17) iznosi:

$$i_k = 2Fk_k c_{Cl^+} \exp\left(\frac{\beta_k FE}{RT}\right) = 2Fk_k \frac{k_{k,k}}{k_{k,a}} \frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl^-}} \exp\left(\frac{\beta_k FE}{RT}\right) \quad (2-20)$$

gde su  $i_a$  i  $i_k$  gustine struja u anodnom i katodnom smeru,  $k_{r,a}$  i  $k_{r,k}$  i  $k_{k,a}$  i  $k_{k,k}$  konstante brzine stupnja (2-16) i (2-18) u smeru oksidacije i redukcije,  $c$  koncentracije učesnika u reakciji naznačenih u indeksu, i  $\beta_a$  i  $\beta_k$  faktori simetrije u anodnom, odnosno katodnom smeru.

Ukoliko bi proces razelektrisanja bio bezbarijeran ( $\beta_a = 1$ ), Tafelov nagib bi bio 30 mV, dok se za vrednost  $\beta_a = 1/2$  dobija nagib od 40 mV. U blizini ravnotežnog potencijala je  $\beta_a = 1$ , odnosno  $\beta_k = 0$ , što znači da je reakcija u katodnom pravcu bezaktivaciona (bezbarijerna u anodnom pravcu). U katodnom pravcu je zaista uočena granična struja (Sl. 2-11), što i predviđa teorija bezaktivacionih procesa.<sup>61</sup>

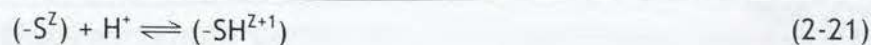


Sl. 2-11. Anodne (1-5) i katodne (4',5') polarizacione krive za 35 mol% RuO<sub>2</sub> + 65 mol% TiO<sub>2</sub> prevlaku. Sastav rastvora: 1,2,3 - 1,5 M HCl + 2,5 M NaCl; 4,4',5' - 1,54 M HCl;  $p_{Cl_2}$ : 1,4,4' - 1 atm; 2 - 0,1 atm; 3 - 0,039 atm; 5,5' - 0,043 atm.<sup>61</sup>

Neki autori<sup>63</sup> predlažu i jednostavnije mehanizme za RIH koji uključuju brzo formiranje  $Cl_{ads}$  uz razelektrisanje koje predhodi rekombinaciji ili elektrohemijskoj desorpciji kao sporim stupnjevima, u zavisnosti od toga da li je Tafelov nagib 30 mV ili 40 mV. Tafelov nagib od 120 mV koji je registrovan na grafitnim anodama odgovara mehanizmu u kojem je spori stupanj razmena naelektrisanja.

Fernández i saradnici<sup>66</sup> detaljno su ispitali kinetiku RIH na Ti/RuO<sub>2</sub> anodi polarizacionim merenjima pri različitim koncentracijama  $Cl^-$  jona, parcijalnim

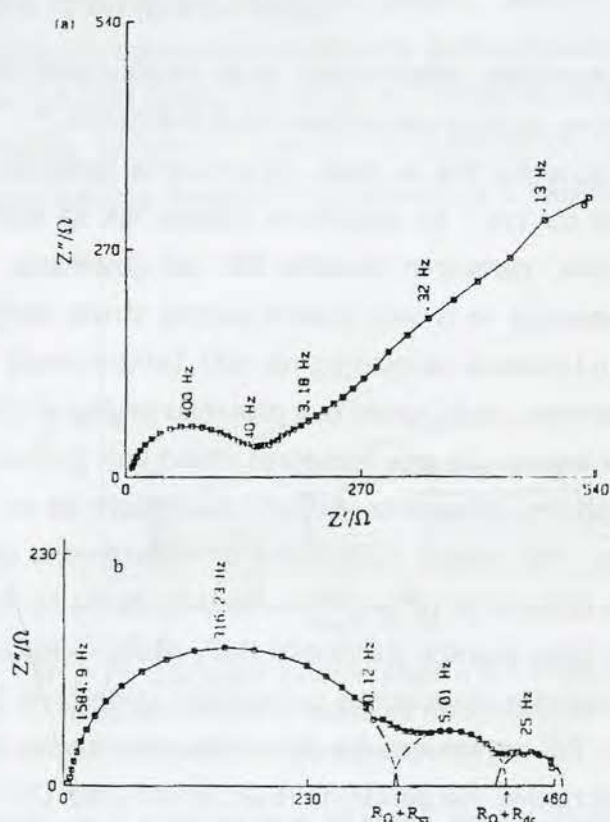
pritiscima  $Cl_2$  i pH vrednostima, analizirajući dobijene rezultate metodom polarizacione otpornosti. Ovi autori su ustanovili da ponašanje anode u RIH zavisi od pH vrednosti elektrolita, na osnovu čega predlažu sledeći modifikovan Volmer-Krishtalik-Tafel mehanizam, koji uključuje i stupanj oksidacije aktivnog mesta:



gde  $(-S^Z)$  označava  $RuO_2$  površinsko aktivno mesto. Stupanj (2-21) svojstven je oksidnom materijalu i ne zavisi od tipa elektrohemijske reakcije koja se odigrava na anodi, ali objašnjava zavisnost kinetike RIH od pH vrednosti. Oksidacija površinskog mesta predstavljena je stupnjem (2-22) u kojem nastaju aktivna mesta za formiranje adsorbovanog intermedijara. Razelektrisanje adsorbovanog hlora može da se odigra bilo u reakciji intermedijara i hloridnog jona (stupanj (2-24)) bilo rekombinacijom (stupanj (2-25)).

Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI) je metoda kojom se analiziraju kinetičko-transportne karakteristike RIH.<sup>86</sup> Li i saradnici<sup>87</sup> su isptivali RIH na platini metodom SEI i ustanovili jednoznačno da mehanizam RIH na platini sadrži dva stupnja. Nakon stupnja adsorpcije (2-16) odigrava se Folmerov stupanj rekombinacije (2-25), pre nego Heyrovsky stupanj (2-24). Impedansni dijagrami u kompleksnoj ravni koji se registruju u prisustvu i odsustvu efekata prenosa mase prikazani su na Sl. 2-12.

Difuzioni proces prouzrokuje pojavu Warburgove (Warburg) impedancije (odjeljak 2.5.3.1.1) pri niskim učestanostima, i to nakon faradejske impedancije koja se javlja pri visokim učestanostima (Sl. 2-12a). Warburgova impedancija odnosi se na difuziju nastalog  $Cl_2$  ka masi elektrolita. Međutim, pod prinudnom konvekcijom Warburgova impedancija nestaje i u kompleksnoj ravni se registruju tri polukruga (Sl. 2-12b). Na osnovu zavisnosti otpornosti prenosu naelektrisanja od kinetičkih parametara RIH prema mehanizmu koji uključuje stupnjeve (2-16) i (2-25), Li i saradnici pripisuju polukrug pri visokim učestanostima stupnju (2-16), a polukrug pri srednje visokim učestanostima stupnju (2-25). Karakteristike trećeg polukruga koji se javlja pri niskim učestanostima zavise od stanja elektrode pre RIH, pa ga ovi autori pripisuju formiranju Pt-O veze.



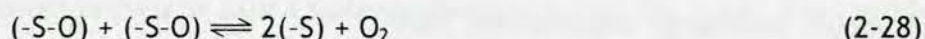
Sl. 2-12. Impedansni dijagrami u kompleksnoj ravni za RIH na Pt u prisustvu (a) i odsustvu (b) efekata prenosa mase.<sup>87</sup>

### 2.2.3.2. Reakcija izdvajanja kiseonika

Reakcija izdvajanja kiseonika (RIK) je sporedna reakcija pri elektrolizi rastvora hlorida. Iskorišćenje struje po ovoj reakciji raste sa smanjenjem koncentracije hlorida.<sup>36</sup> Ovoj reakciji se posvećuje velika pažnja zato što je ona ključni faktor koji utiče na gubitak elektrokatalitičke aktivnosti aktiviranih titanskih anoda. Upravo ova činjenica dovela je do metode za kvantitativno određivanje stabilnosti anoda - ubranog testa korozione stabilnosti.<sup>88</sup>

RuO<sub>2</sub> je jedan od najboljih elektrokatalizatora za RIK kako u kiselim<sup>67,89</sup> tako i u baznim rastvorima.<sup>70</sup> Prenapetost za RIK je skoro dvostruko manja nego na platini.<sup>69</sup> U literaturi se navode različite vrednosti parametara kinetike RIK, a razlika potiče od različitih uslova formiranja oksida. Parametri kinetike u mnogome zavise i od stehiometrije oksida.

Vrednosti Tafelovog nagiba su između 30 mV za hidratizani RuO<sub>2</sub> i 70 mV za nestehiometrijski RuO<sub>2</sub>, a Tafelov nagib raste u opsegu od 40 do 70 mV sa povišenjem temperature formiranja oksida.<sup>69</sup> Predložen je tzv. elektrohemijski oksidni reakcioni put za mehanizam RIK koji je zasnovan na Bokrisovom (*Bockris*) oksidnom reakcionom putu, inače predloženom za odigravanje RIK na rutenijumu:

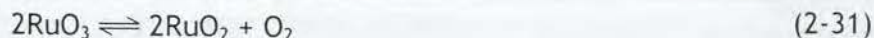


Međutim, ustanovljeno je da se parcijalni red reakcije po H<sup>+</sup> koji odgovara ovom mehanizmu ne slaže sa eksperimentalno dobijenim.<sup>69</sup>

Kinetika RIK na RuO<sub>2</sub> elektrodama ispitivana je uglavnom pri gustinama struje manjim od 100 mA cm<sup>-2</sup>. Za ispitivanje uticaja RIK na stabilnost oksidnih anoda od većeg značaja su, međutim, parametri kinetike RIK pri gustinama struje većim od 100 mA cm<sup>-2</sup>. Krstajić<sup>69</sup> je ustanovio da se u ovoj oblasti gustina struje javlja novi Tafelov nagib od 120 mV i da se potencijal prelaza sa manjeg na veći Tafelov nagib pomera u katodnom pravcu sa povećanjem pH rastvora. Neki autori ovu promenu nagiba pripisuju odstupanju od Tafelove zavisnosti, međutim izgleda da nisu ispunjeni uslovi koji bi doveli do ovog odstupanja. Postavljajući model energetskog dijagrama, Krstajić zaključuje da je na pozitivnijim potencijalima povećana stabilnost viših oksida rutenijuma uz istovremeno smanjenje stabilnosti nižih. Zavisnost potencijala prelaza od pH istovremeno ukazuje na to da je tačka prelaza sa manjeg na veći Tafelov nagib blizu granice stabilnosti RuO<sub>2</sub> (RuO<sub>2</sub> → RuO<sub>4</sub>). Imajući još u vidu da odnos  $j(\text{RuO}_2)/j(\text{O}_2)$  nije funkcija elektrodnog potencijala zaključeno je da se u mehanizmima reakcije rastvaranja RuO<sub>2</sub> i RIK najverovatnije pojavljuje isti intermedijar i isti spori stupanj, pri čemu su Tafelovi nagibi za ove dve paralelne reakcije isti (oko 120 mV).

Mehanizam za RIK bi mogao biti sledeći:<sup>69</sup>





U mehanizmu paralelne reakcije rastvaranja  $\text{RuO}_2$  se umesto stupnja (2-31) odigravaju sledeće elementarne reakcije:

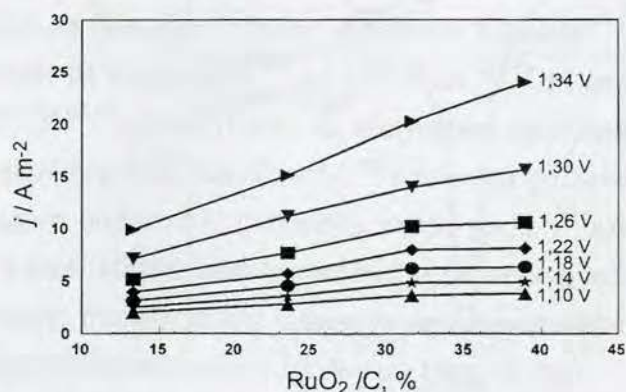


### 2.2.3.2.1. Oksid rutenijuma u katodnoj zaštiti

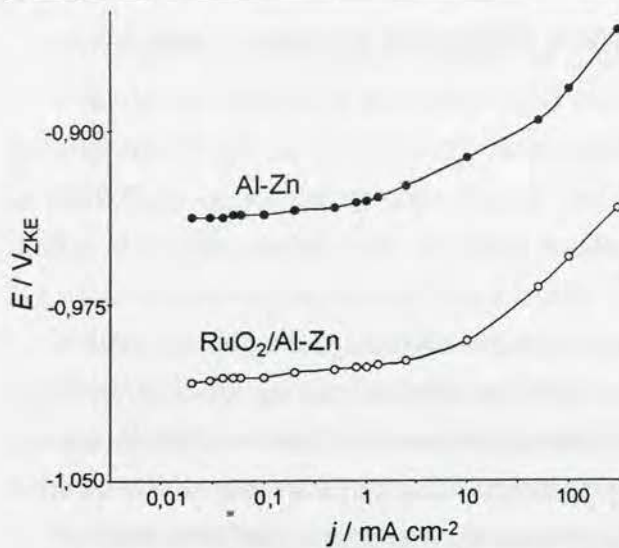
Dobra aktivnost anoda na bazi  $\text{RuO}_2$  za kiseoničnu reakciju otvorila je mogućnost njihove primene u katodnoj zaštiti. Za zaštitu metalnih i čeličnih konstrukcija u morskoj vodi, najčešće se praktično koristi elektrohemijski sistem zaštite koji se sastoji od nanošenja organske prevlake na predmet i dodatne katodne zaštite.<sup>90</sup> Katodna zaštita podrazumeva katodnu polarizaciju predmeta koji se štiti, spregnutim sa odgovarajućom anodom, spoljnim izvorom struje. Ovaj postupak zaštite je jedan od najefikasnijih, s obzirom na to da omogućava visoko automatizovanu kontrolu stepena zaštite od korozije. U cilju uštede energije, materijal koji čini anodu mora biti što aktivniji za anodnu reakciju koja može da se odigrava u datoj korozionoj sredini. Pri zaštiti od korozije čeličnih predmeta u morskoj vodi poželjno je da se katodnom zaštitom omogući i istovremena zaštita od obrastanja bio-materijalom, što se obezbeđuje primenom anoda aktivnih za reakciju izdvajanja hlora.<sup>90</sup>

Aktivirane titanske anode za katodnu zaštitu čeličnih konstrukcija u betonu, zemljištu i morskoj vodi, kao i transportnih cevovoda izloženih agresivnim sredinama komercijalno su dostupne od sedamdesetih godina prošlog veka.<sup>91</sup> Pored ovoga, istražuju se i alternativni načini primene oksida rutenijuma u zaštiti od korozije. Darowicki i Janicki<sup>92</sup> su dobili znatno poboljšane karakteristike polietilen-vinil acetat-ugljeničnog kompozitnog materijala u katodnoj zaštiti sa dodatkom oksida rutenijuma. Poboljšanje se svodi na povećanje aktivnosti materijala za RIK u 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Efekat povećanja aktivnosti na različitim potencijalima sa sadržajem  $\text{RuO}_2$  prikazan je na Sl. 2-13. Aktiviranjem površine Al i Al-Zn žrtvujućih anoda oksidom rutenijuma Shibli i saradnici<sup>93</sup> su dobili eroziono stabilne anode male površinske otpornosti i odličnih karakteristika u rastvoru NaCl (Sl. 2-14).

U katodnoj zaštiti čeličnih konstrukcija u morskoj vodi, pored komercijalnih aktiviranih titanskih anoda tipa LIDA<sup>®</sup>,<sup>91</sup> koriste se i platinizirane titanske anode (zaštita broskog trupa), anode od legure olova i srebra kao i ferosilicijumske anode (zaštita dokova).<sup>90</sup> Zbog visoke cene platine, Ti/Pt anode su veoma skupe, dok Pb-Ag i Fe-Si anode



Sl. 2-13. Zavisnost gustine stuje u 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  od odnosa masenih sadržaja  $\text{RuO}_2$  i grafita u polietilen-vinil acetat polimeru.<sup>92</sup>



Sl. 2-14. Polarizacione karakteristike Al-Zn i RuO<sub>2</sub>/Al-Zn anode u 3% NaCl.<sup>93</sup>

imaju veliku masu i ograničen vek trajanja zbog paralelne anodne reakcije rastvaranja legura.

### 2.2.3.3. Elektrohemijska oksidacija fenola i njegovih derivata

Elektrohemijski tretman otpadnih voda obuhvata niz različitih procesa,<sup>94</sup> u koje spada i direktna i indirektna oksidacija tragova metala, organskih zagađivača i uklanjanje mikroorganizama.<sup>94-96</sup> Fenol i njegovi derivati su neizbežni organski zagađivači industrijskih otpadnih voda, pa je tretman ovih voda

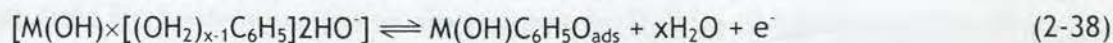
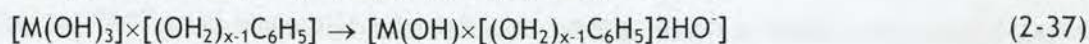
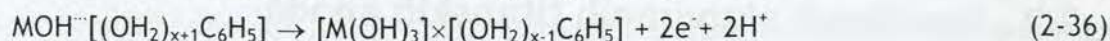
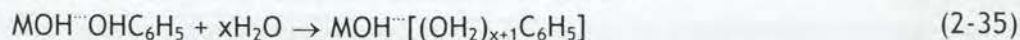
jedan od osnovnih pravaca razvoja tehnologije zaštite životne sredine.<sup>95</sup> Elektrooksidacija organskih zagađivača predstavlja jedan od najatraktivnijih procesa zbog jednostavnosti, mogućnosti automatske kontrole, a posebno zbog efikasnosti, pošto omogućuje potpunu karbonizaciju organskih nečistoća (oksidaciju do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O).<sup>97</sup> Elektrohemijske reakcije oksidacije organskih nečistoća postavljaju pred proces tretmana otpadnih voda koji ih sadrži dva ključna pitanja. Prvo, izbor anodnog materijala koji je zadovoljavajuće aktivan za elektrohemijsku reakciju kojom se nečistoće uklanjaju, i drugo, kontrola prenosa mase, s obzirom na to da su nečistoće po pravilu prisutne u malim koncentracijama, koja bitno ograničava brzinu procesa.

Kinetika oksidacije fenola i njegovih derivata ispitivana je na različitim metalima,<sup>98</sup> kao što su Pt,<sup>97-104</sup> Au<sup>102,103</sup> i Ag,<sup>105</sup> ali i legura Ni-Nb-Pt-Sn.<sup>106</sup> U skorije vreme ispituje se aktivnost i nemetalnih materijala za ovu reakciju,<sup>97,98,107-110</sup> posebno dijamanta dopovanog borom,<sup>107,108</sup> staklastog ugljenika<sup>109</sup> i tzv. kvazi-3D materijala: "ugljeničnog klupka"<sup>97,98</sup> i ugljeničnih crnih pasta<sup>110</sup>. Zbog dobre aktivnosti, i posebno mogućnosti potpune karbonizacije fenolskih nečistoća, anode od provodnih oksida metala, kao što su PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> i RuO<sub>2</sub>, su atraktivni sa aspekta praktične primene u industrijskom procesu prečišćavanja otpadnih voda.<sup>77-81,95,104</sup>

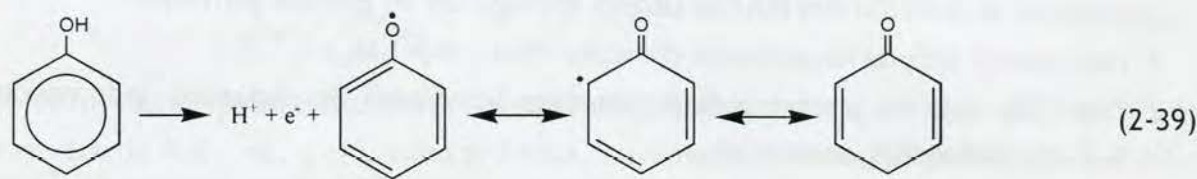
Prvi stupanj u reakciji elektrooksidacije fenola, bez obzira na vrstu anodnog materijala, jeste formiranje fenoksi radikala,<sup>97,102,109-111</sup> odnosno supstituisanih fenoksi radikala. Iotov i Kalcheva<sup>102</sup> su ispitivali elektrooksidaciju fenola na Pt, Pt/Au i Au elektrodi cikličnom voltametrijom. Sa cikliziranjem dolazi do promena prikazanih na Sl. 2-15. Suštinsku promenu predstavlja opadanje intenziteta strujnog vrha na potencijalu od oko 1,10 V<sub>RVE</sub>. Primenjujući IHOAM (*Incipient Hydrous Oxide/Adatom Mediator*) elektrokatalitički model ovi autori predlažu sledeći mehanizam za anodni proces na potencijalu od 1,10 V<sub>RVE</sub>:





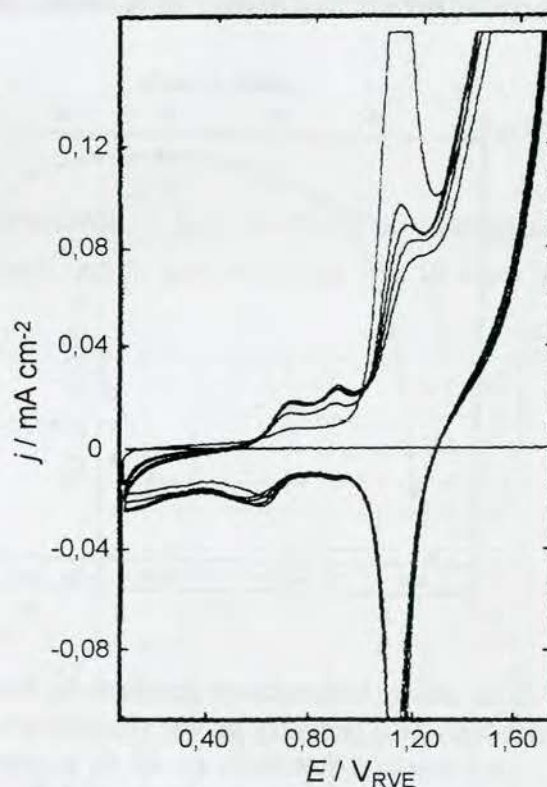


gde je MOH hidratizano aktivno mesto na elektrodoj površini. Primarni proizvod anodnog procesa je fenoksi radikal koji ostaje adsorbovan na elektrodoj površini (jednačina (2-38)). Formiranje fenoksi radikala može se predstaviti sledećom jednačinom:



Nastali fenoksi radikal može da inicira reakciju polimerizacije pri čemu nastaje polioksifenilen u formi lanca sačinjenog od benzolovih jezgara povezanih kiseoničnim mostovima.<sup>97,98,100</sup> Razgranati polimeri nastaju u slučaju oksidacije supstituisanih fenola.<sup>97</sup> Polioksifenilen je stabilan u vodenim rastvorima, te gradi film koji dobro prijanja za površinu elektrode. Film onemogućava pristup molekulima fenola, što prouzrokuje inhibiciju reakcije (2-39),<sup>97,103</sup> odnosno nagli pad intenziteta tokom cikliziranja strujnog vrha na potencijalu od oko 1,20 V (Sl. 2-15). Musiani i saradnici<sup>112,113</sup> su pokazali da elektrohemijski formirani polioksifenilenski film na čeliku predstavlja odličnu zaštitu od korozije.

Formiranje polioksifenilenskog filma predstavlja, međutim, krajnji proizvod oksidacije fenola samo pri malim gustinama struje i velikim koncentracijama fenola. Pri oksidaciji tragova fenola velikim gustinama struje umesto polimerizacije dolazi do oksidacije fenoksi radikala do hinonskih jedinjenja i dalje do aromatičnih kiselina i CO<sub>2</sub>.<sup>102,107,110</sup> Comninellis i saradnici<sup>77-79</sup> ispitivali su efekte potpunog uklanjanja fenola uz simultanu RIK na nekoliko vrsta anoda tipa DSA®. Utvrđeno je da je za potpunu mineralizaciju fenola neophodno prisustvo OH radikala na aktivnim mestima anode, što predviđa i mehanizam dat jednačinama (2-34)-(2-38). Međutim, radovi ove grupe autora se ne bave kinetikom oksidacije fenola na potencijalima u blizini formiranja fenoksi radikala, kada se ne odvija paralelna RIK.



Sl. 2-15. Prvih pet cikličnih voltamograma elektrode od zlata registrovanih u 0,1 M C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH.<sup>102</sup>

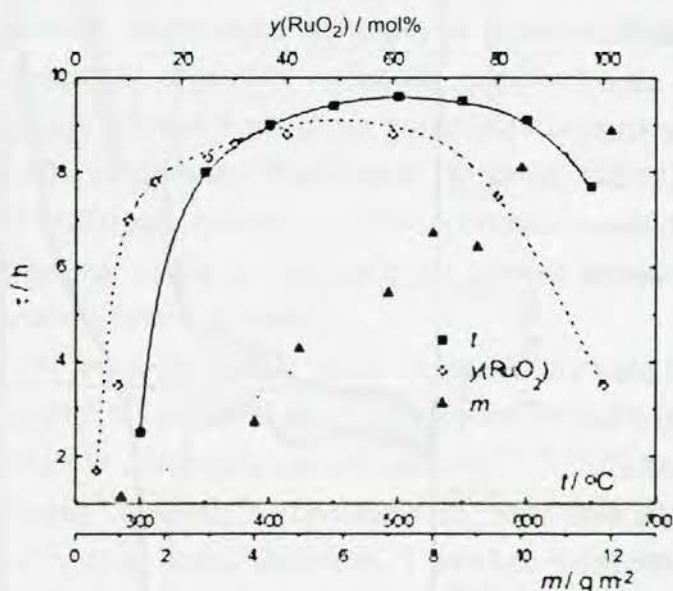
### 2.3. Stabilnost aktiviranih titanskih anoda

Stabilnost aktiviranih titanskih anoda, i uopšte oksidnih elektroda,<sup>114,115</sup> je, uz dobra elektrokatalitička svojstva, važna sa aspekta industrijske primene jer direktno određuje njihov vek trajanja. Pod stabilnošću se podrazumeva sposobnost anode da radi pod konstantnom prenapetošću tokom dužeg vremenskog perioda pri konstantnoj struji. Gubitak elektrokatalitičke aktivnosti određen je porastom prenapetosti pri određenom strujnom režimu rada.

U literaturi se pominju dva ključna uzroka koji dovode do gubitka aktivnosti:<sup>36,69,115</sup>

1. rastvaranje aktivne komponente prevlake - RuO<sub>2</sub> (odeljak 2.2.3.2) i
2. rast TiO<sub>2</sub> sloja na granici podloga/prevlaka što dovodi do dodatnog pada napona i porasta elektrodnog potencijala.

Stabilnost anoda zavisi kako od samih uslova formiranja prevlake (vrsta polaznog rastvara, temperatura i režim zagrevanja, atmosfera formiranja) tako i od karakteristika prevlake (sastav i debljina). Na Sl. 2-16 date su zavisnosti veka trajanja RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda od temperature formiranja, sastava i mase prevlake.<sup>88</sup> Najstabilnije anode su formirane u temperaturnom intervalu od 420 do 550 °C. Mala stabilnost anoda formiranih na temperaturama nižim



Sl. 2-16. Uticaj temperature formiranja, količine i sastava RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake na vek trajanja anode. Elektrolit: 0,5 M NaCl;  $t = 25$  °C; gustina struje testa:  $j = 30$  kA cm<sup>-2</sup>.<sup>88</sup>

od 400 °C objašnjava se nepotpunom konverzijom polaznog materijala u odgovarajuće okside, dok kod anoda formiranih na temperaturama većim od 550 °C dolazi do proširenja mikro- i nano-pora (prostor između kristalnih zrna), što znatno ubrzava proces oksidacije titanske podloge. Što se tiče uticaja sastava prevlake, najstabilnije su anode koje sadrže 30-60 mol% RuO<sub>2</sub>. Prevlake sa udelom RuO<sub>2</sub> manjim od 30 mol% sadrže TiO<sub>2</sub> kao posebnu fazu koja je smeštena uglavnom na granici podloga/prevlaka. Ovaj sloj dovodi do povećanja prenapetosti što ubrzava reakciju rastvaranja RuO<sub>2</sub>. Kod prevlaka sa sadržajem RuO<sub>2</sub> većim

od 60 mol% dolazi do povećanja parcijalne struje izdvajanja kiseonika, što opet ubrzava i reakciju rastvaranja RuO<sub>2</sub> (odeljak 2.2.3.2). Vek trajanja anode linearno raste sa porastom mase prevlake.

Ispitivanja brzine rastvaranja RuO<sub>2</sub> metodom radioaktivnih izotopa pokazuju da je brzina rastvaranja oko 10<sup>-7</sup> g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> u 5 M NaCl pri gustini struje od 0,2 A cm<sup>-2</sup> i temperaturi rastvora od 80 °C. Stacionarna brzina rastvaranja se uspostavlja posle približno 80 h rada anode,

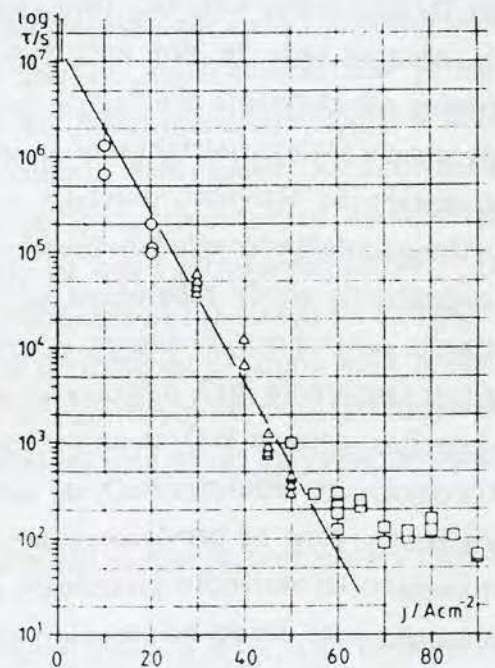
a svaki ponovni prekid procesa dovodi do znatno bržeg rastvaranja u početnom periodu rada.<sup>69</sup> Sličan oblik zavisnosti brzine rastvaranja  $\text{RuO}_2$  od vremena trajanja elektrolize dobija se spektrofotometrijskom metodom, kojom je utvrđeno da se stacionarna brzina rastvaranja uspostavlja utoliko brže što je veća gustina struje rastvaranja.<sup>69,116</sup> Do parcijalne gustine struje rastvaranja  $\text{RuO}_2$  može se doći i metodom ciklične voltametrije kombinovanjem zavisnosti anodne količine naelektrisanja od količine prevlake i vremena trajanja elektrolize (linearne zavisnosti). Kombinovanjem ovih zavisnosti dobija se za parcijalnu gustinu struje rastvaranja:<sup>69</sup>

$$j_{\text{RuO}_2} = nFv_{\text{RuO}_2} = -nF \frac{dm_c}{dt} = nF \frac{k'}{k} \quad (2-40)$$

gde je  $n$  broj razmenjenih elektrona pri elektrohemijском rastvaranju,  $v_{\text{RuO}_2}$ ,  $\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , brzina rastvaranja  $\text{RuO}_2$ ,  $m_c$ ,  $\text{g m}^{-2}$ , masa prevlake,  $t$  vreme, a  $k'$  i  $k$  nagibi zavisnosti anodne količine naelektrisanja od vremena trajanja elektrolize odnosno od mase prevlake. Određivanje brzine rastvaranja preko promene količine naelektrisanja može se primeniti na elektrodnim potencijalima pozitivnijim od 1,5 V. Na negativnijim potencijalima primena nije moguća zbog niske osetljivosti metode.<sup>69</sup> Beck<sup>115</sup> je ustanovio da vek trajanja  $\text{Ti/RuO}_2$  anode,  $\tau$ , zavisi eksponencijalno od mase prevlake, a obrnuto je proporcionalan radnoj gustini struje,  $j_{\text{UTS}}$ , prema empirijskoj jednačini:

$$\tau = K \frac{m_c^{1,55}}{j_{\text{UTS}}} \quad (2-41)$$

Jednačina (2-41) predviđa da protekla količina naelektrisanja,  $\tau \cdot j_{\text{UTS}}$ , ne zavisi od radne gustine struje, međutim ovo je tačno samo u slučaju niskih radnih gustina struje (do  $10 \text{ A cm}^{-2}$ ). Pri velikim gustinama struje utvrđeno je da vek trajanja eksponencijalno opada sa gustinom struje, Sl. 2-17.<sup>115</sup> Ovakvo ponašanje posledica je prisustva međusloja sa velikim sadržajem  $\text{TiO}_2$  koji je nastao pasivacijom  $\text{Ti}$  podloge tokom termičkog formiranja prevlake. Ovaj sloj ne bi trebalo da utiče na provodnost anode s obzirom na to da je dopovan određenom količinom  $\text{RuO}_2$  migracijom iz  $\text{RuO}_2$  prevlake. Pri velikim gustinama struje (preko  $10 \text{ A cm}^{-2}$ ), a zbog velike jačine električnog polja, dolazi do osiromašivanja međusloja u odnosu na rutenijum zbog migracije  $\text{Ru}^{4+}$  jona u pravcu međusloj  $\rightarrow$   $\text{RuO}_2$  prevlaka. Ovim se uspostavlja barijerni, izolatorski  $\text{TiO}_2$  međusloj koji prouzrokuje nagli porast otpornosti prevlake. Nagib zavisnosti sa Sl. 2-17 funkcija je provodnosti anode, koja iznosi  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , što je



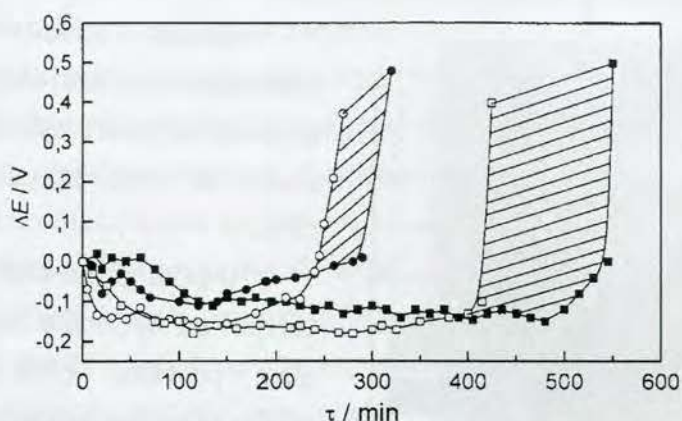
Sl. 2-17. Vek trajanja,  $\tau$ ,  $\text{Ti/RuO}_2$  anode pri visokim radnim gustinama struje.<sup>115</sup>

znatno manje od provodnosti  $\text{RuO}_2$  ( $10^4 \text{ S cm}^{-1}$ ), ali i više od provodnosti  $\text{TiO}_2$  ( $10^{10} \text{ S cm}^{-1}$ ). Ovo jasno ukazuje na to da je karakteristično ponašanje sa Sl. 2-17 posledica prisustva međusloja  $\text{TiO}_2$  dopovanog malom količinom  $\text{RuO}_2$ .<sup>115</sup>

Za razliku od procesa rastvaranja i migracije  $\text{RuO}_2$  pri velikim radnim gustinama struje kao uzroka za gubitak elektrokatalitičke aktivnosti koji je kvantitativno ispitan, drugi mogući proces - rast neprovodnog  $\text{TiO}_2$  na međufazi podloga/prevlaka razmotren je na nivou kvalitativnog opisa. Moguće posledice rasta  $\text{TiO}_2$  su difuzija kiseoničnih čestica kroz prevlaku i prodor elektrolita kroz pore prevlake. U ovom slučaju stabilnost anode zavisi od njene morfologije, a ne od brzine rastvaranja aktivne komponente, mada bi i brzina rastvaranja, na osnovu teorije o poroznim elektrodama (odjeljak 2.5.1) mogla da zavisi od morfologije prevlake. Proces rasta  $\text{TiO}_2$  postaje značajan tek kada dođe do naglog porasta elektrodnog potencijala pri galvanostatskom režimu rada - tada se paralelno odigravaju rastvaranje i migracija aktivne komponente i rast  $\text{TiO}_2$  velikom brzinom. Pored toga, smatra se da nastali  $\text{TiO}_2$  difunduje ka površini prevlake što izaziva promenu elektrokatalitičkih svojstava površine koja dovodi do porasta prenapetosti za reakciju izdvajanja kiseonika.<sup>69</sup> Prekidanjem rada  $\text{RuO}_2$  anode od trenutka kada potencijal počne da raste i snimanjem polarizacionih krivih (za RIK) utvrđeno je da dolazi do odstupanja od Tafelove zavisnosti, i to pri sve manjim gustinama struje kako se produžava rad anode. Ovo ukazuje na omski karakter porasta potencijala koji je direktna posledica rasta  $\text{TiO}_2$ .

Jovanović i saradnici<sup>4</sup> ispitivali su uticaj redosleda nanošenja  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  smeše na stabilnost anode. Utvrđeno je da je najstabilnija anoda sa redosledom nanošenja oksida  $\text{Ti/TiO}_2\|\text{RuO}_2\|\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  (dve uspravne crte označavaju granicu posebno nanetih slojeva), odnosno kada je sloj  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  smeše bio na površini. Merenjem količine voltaometrijskog naelektrisanja pre i posle brzog testa korozije (BTK) utvrđeno je da se ona bitno menja samo u slučaju najstabilnije anode. Na osnovu toga zaključeno je da je uzrok gubitka elektrokatalitičke aktivnosti prevlaka sa drugačijim redosledom od gore navedenog gubitak električnog kontakta između površinskih slojeva i unutrašnjih delova prevlake. S druge strane, kod najstabilnije anode zabeležena je i najveća količina naelektrisanja što ukazuje na najrazvijeniju elektrohemijski aktivnu površinu  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  smeše. Imajući u vidu pretpostavku da se proces rastvaranja  $\text{RuO}_2$  odigrava preko oksidacije  $\text{RuO}_2$  u  $\text{RuO}_3$ , pretpostavlja se da razvijena površina kontakta  $\text{RuO}_2$  sa nestehometrijskim  $\text{TiO}_2$  (titan je u nižem oksidacionom stanju od 4+) omogućuje redukciju  $\text{RuO}_3$  do aktivnog  $\text{RuO}_2$ , pomoću titanijumovih jona nižeg oksidacionog stanja, čime se prevlaka reaktivira i produžuje stabilni period rada anode. Gubitak elektrokatalitičke aktivnosti prouzrokovao je oksidacijom jona titana nižeg oksidacionog stanja kiseonikom što dovodi do prepokrićanja aktivnih  $\text{RuO}_2$  zrna neprovodnim  $\text{TiO}_2$  slojem, čime se blokiraju aktivna mesta. Ovaj proces je spremljen sa rastom neprovodnog  $\text{TiO}_2$  sloja na granici podloga/prevlaka.

Mala promena elektrokatalitičke aktivnosti pre i posle brzog testa korozije registrovana je i za anode dobijene sol-gel postupkom.<sup>2</sup> Istovremeno, utvrđeno je da sol-gel anode imaju značajno duži vek trajanja (Sl. 2-18).<sup>1,2</sup>



Sl. 2-18. Rezultati ubrzanog testa stabilnosti za anode dobijene (○) termičkim i (□) sol-gel postupkom sa najkraćim vekom trajanja, odnosno (●) i (■) sa najdužim vekom trajanja;  $\Delta E = (E_t - E_{t=0})$ .<sup>2</sup>

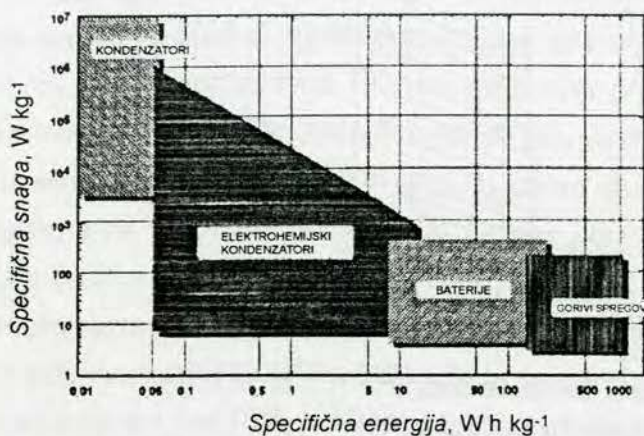
## 2.4. Elektrohemijski superkondenzatori

Za razliku od klasičnih električnih kondenzatora koji se sastoje od obloga razdvojenih dielektričnom sredinom, poreklo kapacitivnosti elektrohemijskih kondenzatora (EHK) je u karakterističnim fizičko-hemijskim svojstvima dvojnog sloja i procesima na granici faza elektroda/elektrolit.<sup>41,117</sup> 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 čine molekuli vode i joni elektrolita specifično i nespecifično adsorbovani na elektrodnoj površini. Kapacitivnost EHK je stoga funkcija realne površine elektrodnog materijala. Primenom novih (nano)tehnologija u sintezi materijala (odjeljak 2.1) otvorila se i mogućnost dobijanja EHK velikih kapacitivnosti i mogućnosti skladištenja električne energije i snage koje znatno prevazilaze karakteristike klasičnih kondenzatora (otuda naziv superkondenzatori, pa čak i ultrakondenzatori).<sup>41</sup> EHK skladište znatno veće količine energije nego klasični kondenzatori i u stanju su da isporuče veću električnu snagu nego baterije. 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 za različite uređaje za skladištenje električne energije (Sl. 2-19).

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

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

- ii. EHK čija se kapacitivnost većim delom zasniva na pseudokapacitivnosti (odjeljak 2.2.2.2.1), koja je posledica *prenosa naelektrisanja* kroz granicu faza elektroda/elektrolit usled odigravanja nekog *faradejskog* procesa.



Sl. 2-19. Ragonov dijagram različitih uređaja za skladištenje električne energije.<sup>41</sup>

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

U prvu grupu EHK spadaju razni materijali od ugljenika koji imaju veliku realnu površinu ( $100\text{--}2000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ),<sup>41,118-121</sup> mada nekoliko procenata od ukupne kapacitivnosti ovih EHK otpada na pseudokapacitivnost koja potiče od redoks procesa u kojima učestvuju površinske organske kiseonične grupe.

Drugu grupu EHK čine materijali koji se mogu podeliti prema vrsti procesa koji predstavljaju poreklo pseudokapacitivnog ponašanja. Postoje osnovne tri grupe ovih procesa:<sup>41</sup>

- i. Reverzibilni redoks procesi u kojem učestvuje materijal;
- ii. Elektrosorpcioni procesi;
- iii. Interkalacioni procesi.

U prvu grupu pseudokapacitivnih EHK spadaju oksidi provodnih metala, kao što su  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , itd. i elektroprovodni polimeri. Pseudokapacitivnost oksida plemenitih metala potiče od reverzibilnih redoks procesa u kojem 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  $750\text{ F g}^{-1}$ .

Međutim, zbog visoke cene  $\text{RuO}_2$  i teško dostupne porozne strukture ovog oksida, njegove kapacitivne karakteristike kombinuju se u kompozitima sa drugim materijalima velike realne površine, koji imaju veliku kapacitivnost dvojnog sloja i/ili mogućnost da fino rasporede oksidni materijal po svojoj površini, čime se poboljšavaju kapacitivna svojstva oksida.

#### 2.4.1. Ugljenično-oksidni kompoziti kao superkondenzatori

Osnovni materijal sa kojim se kombinuje rutenijum-oxid pri sintezi superkapacitivnih kompozitnih materijala jeste ugljenični prah relativno velike realne površine.<sup>122-135</sup> Međutim, postoje i radovi u koji se  $\text{RuO}_2$  kombinuje i sa drugim oksidima kao što su  $\text{PbO}_2$ <sup>136</sup> i  $\text{NiO}$ .<sup>137</sup>

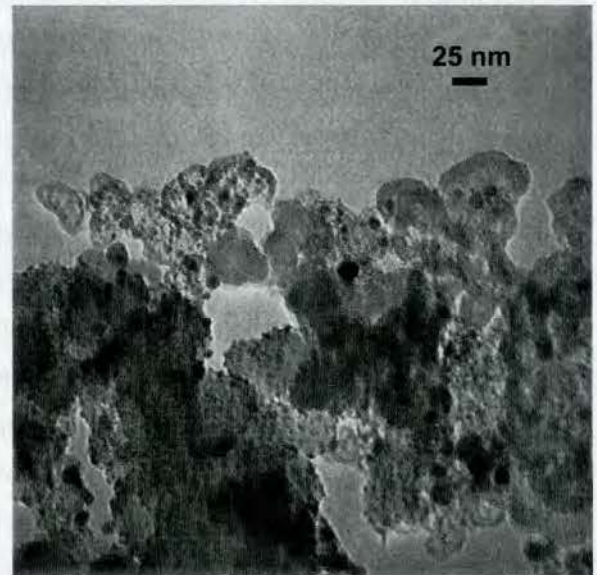
Dobijanje kompozita ugljenik/oxid rutenijuma svodi se na sintezu oksida nekim od *in situ* postupaka pomenutim u odeljku 2.1.1 u prisustvu ugljenika ili naknadnim mešanjem oksidnog prekursora sa ugljeničnim prahom. Takođe, kompozit se dobija i sintezom C/Ru kompo-

zita sol-gel postupkom, da bi se zatim Ru preveo u  $\text{RuO}_2$  elektrohemijском oksidacijom.<sup>41</sup> Pored toga, primenjuje se i postupak hemijskog naparavanja ugljenika polazeći od Ru-acetilacetonata.

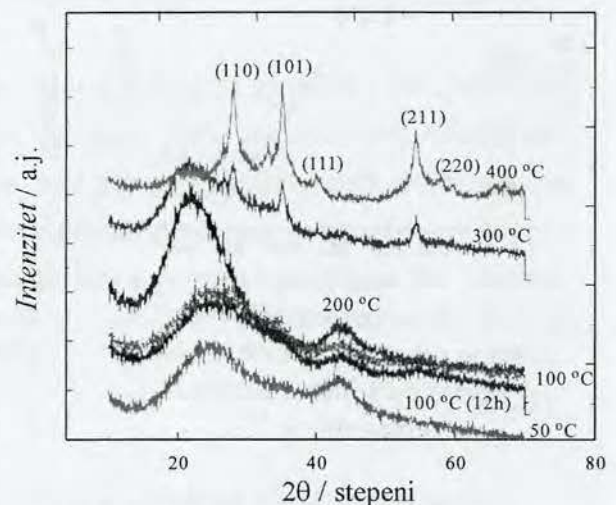
TEM mikrofotografija (Sl. 2-20) različito dobijenih kompozita ukazuju na prisustvo zasebnih faza oksida fino raspoređenog na ugljeničnom substratu. Veličina oksidnih čestica kreće se od nekoliko nanometara do 100 nm, u zavisnosti od postupka dobijanja. Na Sl. 2-20 prikazan je TEM snimak C/ $\text{RuO}_2$  kompozita koji su Kim i Popov<sup>127</sup> dobili iz koloidne disperzije  $\text{RuO}_2$ , na komercijalnom ugljeničnom prahu Vulcan XC-72®. Veličina sintetisanih oksidnih čestica iznosi nekoliko nanometara.

Ispitivanje hemijskog sastava C/ $\text{RuO}_2$  kompozita difrakcijom x-zraka pokazuje da se impregnirajuće oksidne čestice dobijaju u amorfnom obliku (Sl. 2-21).<sup>122</sup> Termogravimetrijska analiza kompozita ukazuje na prisustvo hidratisanog oksida. Na difraktogramu x-zraka (Sl. 2-21) uočavaju se 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 pri  $2\theta = 28,3^\circ$ , što odgovara kristalnoj fazi  $\text{RuO}_2$ . Široki maksimumi nestaju, a javljaju se oštrije izražene refleksije, što ukazuje na ukupnjavanje oksidnih čestica sa termičkim tretmanom.

Ovakva morfološka i hemijska svojstva kompozita odražavaju se na njegove kapacitivne karakteristike. Sato i saradnici<sup>129</sup> ispitivali su uticaj količine oksida impregniranog u nekoiko različitih vrsta ugljeničnog praha, kao i uticaj temperature termičkog tretmana kompozita na njegova morfološka i kapacitivna svojstva, Sl. 2-22. Zbog pseudokapacitivnog doprinosa  $\text{RuO}_2$  ukupna kapacitivnost kompozita raste sa sadržajem  $\text{RuO}_2$ , međutim realna površina opada, zato što oksidne čestice ispunjavaju prostor između ugljeničnih zrna.



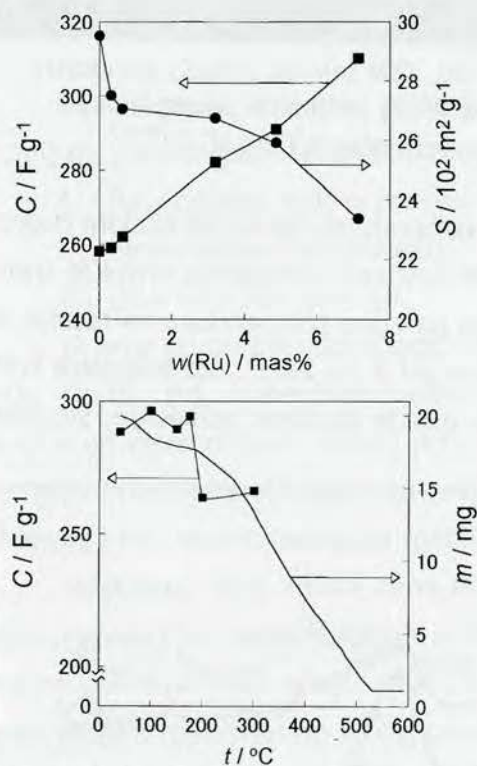
Sl. 2-20. TEM snimak C/ $\text{RuO}_2$  kompozita dobijenog koloidnim postupkom od ugljenika Vulcan XC-72®.<sup>127</sup>



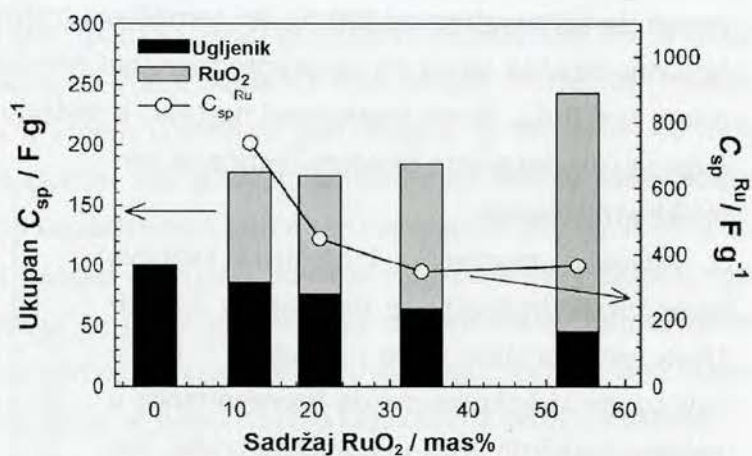
Sl. 2-21. Difraktogrami C/ $\text{RuO}_2$  kompozita termički tretiranog na različitim temperaturama.<sup>122</sup>

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<sup>21-23</sup> za pseudokapacitivnost hidratisanog oksida (odjeljak 2.2.2.2.1).

Jang i saradnici<sup>125</sup> su pratili kako se menja kapacitivnost kompozita, kao i udeo pseudokapacitivnosti oksida u ukupnoj kapacitivnosti kompozita sa sadržajem oksida, Sl. 2-23. Mezo-porozni ugljenik u ovom radu impregniran je oksidom pomoću hemijskog napanjanja. Dobi-jeni kompoziti imaju znatno veću kapacitivnost od ugljeničnog substrata. Kapacitivnost kompozita i udeo pseudokapacitivnosti rastu sa sadržajem oksida u kompozitu, međutim iskorišćenje kapacitivnih svojstava oksida opada. Ovo je posledica smanjenja realne površine kompozita u odnosu na ugljenik i teže dostupnosti oksida u unutrašnjosti kompozita usled sužavanja pora, što je, kao i u slučaju rezultata sa Sl. 2-22, posledica prisustva oksida u prostoru između ugljeničnih zrna.



Sl. 2-22. Zavisnost kapacitivnosti,  $C$ , i realne površine,  $S$ ,  $C/RuO_2$  kompozita od količine oksida i temperature.<sup>129</sup>



Sl. 2-23. Specifične kapacitivnosti po komponentama  $C/RuO_2$  kompozita u zavisnosti od sadržaja oksida.<sup>125</sup>



## 2.5. Osnovne karakteristike poroznih elektrodnih sistema

Zajednička karakteristika elektrodnih sistema koji se ispituju u ovoj disertaciji jeste, pored toga što se baziraju na rutenijum-oksidu kao elektrokatalitičkom materijalu, to što oni predstavljaju tzv. kvazi-trodimenzionalne sisteme. Elektrohemijski procesi se generalno odigravaju na graničnoj površini faza elektrodna površina/elektrolit koja predstavlja geometrijsku dvodimenzionu ravan, ali kod oksidnih prevlaka na titanu i ugljenično-oksidnih kompozita granica dodira faza se makroskopski prostire kroz porozni sloj. Zbog porozne strukture elektrode njena površina je znatno veća za istu geometrijsku površinu u odnosu na idealno ravnu elektrodu. Zahvaljujući ovoj činjenici kvazi-trodimenzionalne elektrode omogućavaju projektovanje elektrohemijskih sistema znatno manjih dimenzija,<sup>138</sup> s obzirom na to da su za istu vrednost gustine struje znatno aktivnije od odgovarajućih ravnih elektroda. Kapacitivnost dvojnog sloja poroznih elektroda je takođe znatno veća, što npr. ugljenične prahove čini superkondenzatorskim materijalima.<sup>41</sup> Porozne elektrode pokazuju i karakteristična elektrohemijska svojstva,<sup>139</sup> posebno pri brzim vremenski zavisnim elektrohemijskim perturbacijama. Iz tog razloga, merne metode sa vremenski zavisnim ulaznim signalima omogućuju da se na osnovu odziva sistema odrede neke od morfoloških karakteristika poroznih elektroda. U ovom odeljku biće iznete neke od osnovnih elektrohemijskih karakteristika poroznih elektrodnih sistema, kao i principi mernih metoda koje se koriste pri njihovoj karakterizaciji.

### 2.5.1. Porozni sistemi u elektrohemiji

Pod pojmom porozna sredina podrazumeva se čvrsta faza, matrica, koja sadrži dovoljno veliki broj šupljina, pora, čije su dimenzije male u poređenju sa dimenzijama porozne sredine.<sup>139</sup> Porozna sredina okarakterisana je dvema, međusobno povezanim veličinama: poroznošću, kao odnosom zapremine obuhvaćene porama i ukupne zapremine sredine, i specifičnom unutrašnjom površinom, koja se definiše kao odnos unutrašnje površine pora i ukupne zapremine sredine.

Ukoliko elektroda predstavlja porozni medijum, njena aktivnost zavisice i od specifične unutrašnje površine, uz ostale fizičko-hemijske veličine koje utiču na aktivnost dvodimenzionalnih, glatkih elektroda. Odnos realne gustine struje, kao parametra aktivnosti elektrode, na poroznoj elektrodi,  $j_p$ , uz pretpostavku potpune okvašenosti poroznog sloja elektrolitom, i gustine struje na glatkoj elektrodi,  $j_g$ , čija je površina jednaka geometrijskoj površini porozne elektrode, iznosiće:

$$\frac{j_p}{j_g} = A_U d \quad (2-42)$$

gde su  $A_U$ ,  $m^{-1}$ , površina jedinične zapremine i  $d$ , m, debljina poroznog elektrodnog sloja.

Osnovne zavisnosti elektrohemijske kinetike uzimaju u obzir veličine koje definišu porozni sloj. Dvofazni porozni elektrohemijski sistem, koji se sastoji od porozne elektrode u

kontakta sa  $n$ -komponentnim elektrolitom koji potpuno ispunjava pore i kada  $m \leq n$  komponenti učestvuje u elektrohemijskoj reakciji, može se opisati sledećim sistemom diferencijalnih jednačina:

$$\begin{aligned} \nabla j_i &= -A_U dj_g(\eta, c_i) \\ \nabla j_l &= 0, l = n - m \\ \sum_{i=1}^n c_i z_i &= 0 \end{aligned} \quad (2-43)$$

gde su  $j_i$  gustina struje na poroznoj elektrodi pri elektrohemijskoj reakciji u kojoj učestvuje  $i$ -ta komponenta elektrolita,  $j_g(\eta, c_i)$  gustina struje na glatkoj elektrodi iste prividne površine,  $\eta$  prenapetost,  $a^{\circ} c_i$  i  $z_i$  koncentracija, odnosno naelektrisanje  $i$ -te komponente elektrolita. Pri kvantitativnom opisu poroznog elektrohemijskog sistema definisanog jednačinama (2-43) potrebno je usvojiti model homogenog poroznog sloja, sa definisanim jednačinama za poroznost i specifičnu unutrašnju površinu. Uobičajeno je da se kinetički i difuzioni parametri u ovom modelu zamenjuju efektivnim, koji su funkcija parametara porozne strukture. U opštem slučaju, fluks reagujuće vrste  $m$  dat je jednačinom konvektivne difuzije u obliku:<sup>139</sup>

$$\frac{j_m}{z_m F} = -\bar{D}_m \nabla c_m - \bar{u}_m c_m \frac{|z_m|}{z_m} \nabla \eta + v c_m \quad (2-44)$$

gde su  $\bar{D}_m$  i  $\bar{u}_m$  efektivni koeficijent difuzije i efektivna pokretljivost komponente  $m$  u porama poroznog sloja, a  $v$  brzina kretanja elektrolita van poroznog sloja. Pošto je porozni sloj homogen, promene u jednačini (2-44) razmatraju se samo u pravcu debljine poroznog sloja  $z$ , pa će difuzioni fluks kroz porozni sloj debljine  $d$  biti jednak:

$$N_d = \bar{D}_m \frac{\partial c_m}{\partial z} = \bar{D}_m \frac{\Delta c_m}{d} \quad (2-45)$$

Ukoliko se porozni sloj sastoji od  $N$  uniformnih cilindričnih pora poprečnog preseka  $S = r_0^2 \pi$  i dužine  $l = \beta d$ , gde je  $\beta$  faktor izuvijanosti pora, definisana kao odnos stvarne dužine pore i njene projekcije u pravcu  $z$ , poroznost sloja,  $g$ , biće jednak:

$$g = \frac{SN\beta d}{d} = SN\beta \quad (2-46)$$

Difuzioni fluks kroz  $N$  pora može se definisati sledećom jednačinom:

$$N_d = D_m \frac{N}{\beta} \frac{\Delta c_m}{d} \quad (2-47)$$

gde je  $D_m$  koeficijent difuzije komponente  $m$  u masi elektrolita. Kombinovanjem jednačina (2-45)-(2-47) dobija se da efektivni i obični koeficijent difuzije stoje u sledećem odnosu:

$$\frac{\bar{D}_m}{D_m} = \frac{g}{\beta^2} \quad (2-48)$$

Da bi se zadržao osnovni oblik jednačine (2-44) koji odgovara obliku za glatku elektrodu, odnos bilo kog efektivnog parametra i odgovarajućeg klasičnog definiše se jednačinom (2-48). S obzirom na to da je po definiciji  $\beta > 1$  i  $g < 1$  na osnovu jednačine (2-48) sledi da će efektivni parametar biti uvek manji od vrednosti odgovarajućeg parametra u masi elektrolita. Oblik jednačine (2-48) zadržava se i prilikom definisanja realnih poroznih elektrodnih sistema, kod kojih pore po pravilu nisu cilindrične i potpuno ispunjene elektrolitom. U tom slučaju, parametar  $\beta$  prestaje da ima fizički smisao faktora izuvijanosti pora i postaje parametar numeričke analize.<sup>139</sup>

Analiza poroznog elektrohemijskog sistema podrazumeva rešavanje sistema jednačina (2-43) sa gustinom struje  $j_m$  definisanom jednačinom (2-44). Opšte rešenje ovog sistema je komplikovano, međutim znatno se uprošćava uzimajući u obzir određene pretpostavke u analizi pojedinih kinetičkih slučajeva. U narednom tekstu biće prikazana rešenja za slučaj elektrohemijske reakcije pod aktivacionom, odnosno difuzionom kontrolom.

#### Aktivaciona kontrola

Ukoliko je reakcija pod aktivacionom kontrolom važi da je  $\nabla c_m = 0$  i  $v = 0$ , pa jednačina (2-44) postaje:

$$j_m = -\bar{\kappa} \nabla \eta \quad (2-49)$$

gde je  $\bar{\kappa} = \kappa g / \beta^2$  efektivna provodljivost elektrolita. Ukoliko se posmatra promena prenapetosti u pravcu debljine poroznog sloja na potencijalima bliskim ravnotežnom, jednačina (2-49) postaje:

$$\bar{\kappa} \frac{d^2 \eta}{dz^2} = A_U j_{m,0} \frac{(\alpha_{ox} + \alpha_{red})F}{RT} \eta \quad (2-50)$$

gde je  $j_{m,0}$  gustina struje izmene, a  $\alpha_{ox}$  i  $\alpha_{red}$  koeficijenti prelaza u smeru oksidacije, odnosno redukcije. Jednačina (2-50) je obična diferencijalna jednačina koja razdvaja promenljive, čije se rešenje može prikazati u obliku:

$$\frac{\eta}{\eta_{z=0}} = \exp\left(-z \sqrt{\frac{A_U j_{m,0} (\alpha_{ox} + \alpha_{red}) F}{\bar{\kappa} RT}}\right) \quad (2-51)$$

iz kojeg sledi da prenapetost eksponencijalno opada kroz porozni sloj. Ovaj pad je izraženiji što je veća specifična unutrašnja površina poroznog sloja.

Unošenjem jednačine (2-51) u jednačinu:

$$j_m = j_{m,0} \frac{(\alpha_{ox} + \alpha_{red})F}{RT} \eta \quad (2-52)$$

dobija se da je gustina struje na poroznoj elektrodi proporcionalna veličini:

$$\bar{\chi} = \sqrt{\frac{\bar{\kappa} A_U j_{m,0} (\alpha_{ox} + \alpha_{red}) F}{RT}} \quad (2-53)$$

koja se definiše kao efektivna konstanta brzine. Pri većim prenapetostima, gustina struje zavisi eksponencijalno od prenapetosti:

$$j_m = \chi b \sinh \frac{\eta}{b} \quad (2-54)$$

gde je:

$$\chi = j_{m,0} \frac{(\alpha_{ox} + \alpha_{red})F}{RT} \quad \text{i} \quad b = \frac{2RT}{F} \quad (2-55)$$

pa se smenom jednačina (2-42) i (2-51) u jednačinu (2-54) dobija da je gustina struje na poroznoj elektrodi:

$$j_m = 2b \sqrt{\kappa} \chi A_U \sinh \frac{\eta_{z=0}}{2b} \quad (2-56)$$

Na osnovu jednačine (2-56) sledi da je efektivna konstanta brzine dvostruko veća nego u slučaju kada  $\eta \rightarrow 0$ .

### Difuziona kontrola

Kada je elektrohemijaska reakcija na poroznoj elektrodi difuziono kontrolisana i ako je  $c_m \ll c_n, n \neq m$ , jednačina (2-44) postaje:

$$\bar{D}_m \frac{d^2 c_m}{dz^2} = A_U j_m(\eta, c_m) \quad (2-57)$$

Za prenapetosti iz Tafelove oblasti važi da je:

$$j_m = \tau c_m \exp\left(\frac{\eta}{b}\right), \quad \tau = n_e F k^a \quad (2-58)$$

gde su  $k$  i  $a$  konstanta brzine i red reakcije,  $n_e$  broj razmenjenih elektrona. Smenom jednačine (2-58) u jednačinu (2-57) i rešavanjem diferencijalne jednačine uz uslov  $\eta = \text{const}$ . Dobija se:

$$c_m = c_{m,z=0} \exp\left(-\frac{z}{l_d}\right) \quad (2-59)$$

gde je

$$l_d = \exp\left(-\frac{\eta}{2b}\right) \sqrt{\frac{n_e F \bar{D}_m}{A_U \tau}} \quad (2-60)$$

karakteristična debljina poroznog sloja za koju važe difuziona ograničenja elektrohemijske reakcije. Gustina struje biće:

$$j_m = \exp\left(-\frac{\eta}{2b}\right) \sqrt{\frac{A_U n_e F \bar{D}_m}{\tau}} \quad (2-61)$$

Poređenjem jednačina (2-58) i (2-61) sledi da je efektivna konstanta brzine:

$$\bar{\tau} = \sqrt{\frac{A_U n_e F \bar{D}_m}{\tau}} \quad (2-62)$$

Odnosi efektivnih konstanti brzina i konstanti brzina odgovarajuće glatke elektrode,  $\bar{\chi}/\chi$  i  $\bar{\tau}/\tau$ , predstavljaju veličine koje ukazuju na to koliko je porozna elektroda kinetički efikasnija od odgovarajuće glatke elektrode. Ovaj odnos predstavlja *elektrohemijsku efikasnost* porozne elektrode, a na osnovu jednačina (2-53), (2-55), (2-58) i (2-62) sledi da je elektrohemijska efikasnost obrnuto proporcionalna konstanti brzine elektrohemijske reakcije i da raste sa povećanjem specifične unutrašnje površine porozne elektrode. Ovo znači da će se porozna elektroda u reakcijama sa visokim vrednostima gustine struje izmene ponašati kao glatka elektroda iste geometrijske površine.

## 2.5.2. Elektrohemijske metode za karakterizaciju poroznih elektrodnih sistema

Osnovna karakteristika relaksacionih metoda sa različitim ulaznim signalom (struje ili potencijala), vremenski prelaznih i onih koji se periodično ponavljaju u određenom vremenskom intervalu, jeste da prouzrokuju specifične karakteristike izlaznog signala (potencijala ili struje), kao što su, ekstremne vrednosti, prevojna tačka ili promena polariteta, koje su funkcija nekog karakterističnog svojstva ispitivanog sistema. Generalno, za elektrohemijsku karakterizaciju poroznih elektroda mogu da se primene metode sa ulaznim signalom koji uopšteno eksponencijalno zavisi od vremena<sup>140-142</sup>. Eksponencijalnu relaksacionu metodu, sa eksponencijalnim ulaznim signalom struje i registrovanjem relaksacije potencijala, za karakterizaciju poroznih elektroda prvi je primenio Rangarajan.<sup>141</sup> Poređenjem relaksacije potencijala poroznih i ravnih elektroda ovom metodom moguće je odrediti kapacitivnost dvojnog sloja, i posledično realnu površinu porozne elektrode uz simultano određivanje otpornosti prenosu naelektrisanja kroz granicu faza elektroda/elektrolit.<sup>142</sup>

Metode koje koriste periodično vremenski promenljiv ulazni signal, npr. naizmeničnu struju, generalno uzevši spadaju u eksponencijalne metode sa učestanošću signala kao ulaznom vremenskom konstantom.<sup>142</sup> Fernández i saradnici<sup>143</sup> primenili su stepenasti i trouglasti periodični ulazni signal struje za određivanje kapacitivnosti i realne površine Ti/RuO<sub>2</sub> elektrode. U spektroskopiji elektrohemijske impedancije, međutim, menja se učestanost sinusnog ulaznog signala i registruju karakteristični parametri odziva sistema. Kao rezultat dobija se «frekventni spektar» relaksacionih odziva.

Zahvaljujući mogućnosti podešavanja niza parametara ulaznog signala, savremena instrumentacija za spektroskopiju elektrohemijske impedancije omogućuje elektrohemijsku karakterizaciju elektrodnog materijala i određivanje kinetičkih parametara elektrohemijskih reakcija koje se odigravaju na granici faza elektroda/elektrolit. Zbog značaja spektroskopije elektrohemijske impedancije za karakterizaciju poroznih elektroda koje su predmet ove disertacije, u narednim odeljcima biće prikazani osnovni principi ove metode.

## 2.5.3. Porozne elektrode i spektroskopija elektrohemijske impedancije

### 2.5.3.1. Impedancija elektrohemijskih sistema

Elektrohemijski sistem može biti opisan elektronskim modelom, pošto je granica faza elektroda/elektrolit na kojoj se odigrava neka elektrohemijska reakcija analogna električnom kolu sa određenom vezom otpornika, kondenzatora i ne retko zavojnica. Poredak i broj elemenata kola usko su povezani sa karakterom elektrodne površine i procesa koji se odigravaju na njoj, tako da metoda spektroskopije elektrohemijske impedancije, zahvaljujući precizno definisanoj teoriji ponašanja električnih kola pri naizmeničnom strujnom ili naponskom ulaznom signalu, omogućuje detaljnu karakterizaciju elektrohemijskih sistema.

Impedancija je električna fizička veličina definisana za linearan sistem. Granica faza elektroda/elektrolit je sistem koji se najopštije ponaša nelinearno, ali se primenom teorije diferencijalnih jednačina može linearizovati, uz formiranje veze između ulaznog i izlaznog signala preko prenosne funkcije koja predstavlja impedanciju sistema.

U impedansnim metodama električnom kolu saopštava se struja ili napon koji su sinusna funkcija vremena,  $t$ . Kod ispitivanja elektrohemijskih sistema, granici faza elektroda/elektrolit saopštava se sinusni ulazni signal potencijala u širokom opsegu učestanosti,  $E(t)$ , oblika:

$$E(t) = E_0 + E_a \sin \omega t, \quad \omega = 2\pi f \quad (2-63)$$

gde su  $E_0$  - početna vrednost potencijala ( $t = 0$ ),  $E_a$  - amplituda potencijala,  $\omega$  - ugaona učestanost i  $f$  - učestanost. Karakteristike strujnog sinusnog izlaznog signala zavisice od električnih karakteristika sistema (oblika električnog kola). Strujni odzivi koji se dobijaju za najjednostavnije oblike električnih kola koja se sastoje od jednog elementa, otpornika ili kondenzatora, prikazani su na Sl. 2-24. Na osnovu Omovog (*Ohm*) zakona strujni odziv,  $I(t)$ , otpornika biće sinusna funkcija vremena oblika:

$$I(t) = \frac{E_0}{R} + \frac{E_a}{R} \sin \omega t \quad (2-64)$$

Početna vrednost i amplituda struje, koja je u fazi sa potencijalom, određeni su odnosom početnog potencijala, odnosno amplitude potencijala, i otpornosti otpornika,  $R$ . Strujni odziv kondenzatora je definisan jednačinom:

$$I(t) = C \frac{dE(t)}{dt} = \omega C E_a \sin(\omega t - \frac{\pi}{2}) \quad (2-65)$$

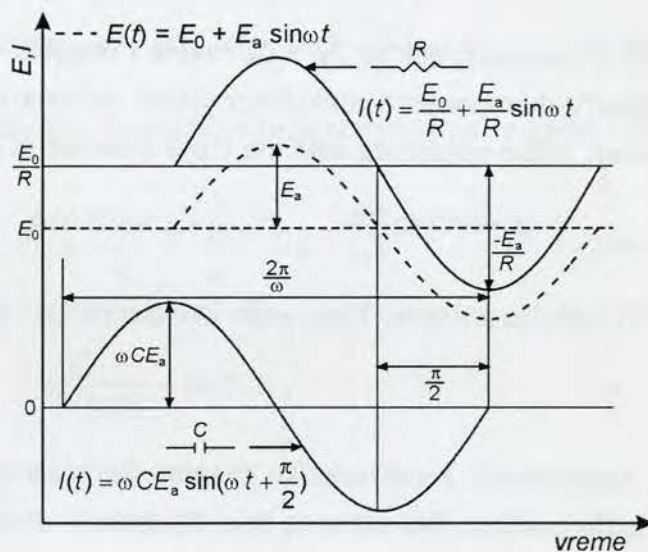
Amplituda struje koja prolazi kroz kondenzator definisana je proizvodom ugaone učestanosti, kapacitivnosti kondenzatora,  $C$ , i amplitudom potencijala. Strujni odziv je fazno pomeren u odnosu na ulazni signal potencijala za ugao od  $-90^\circ$ , pa struja prednjači potencijalu. Struja takođe naizmenično menja polaritet, pa se kondenzator, pri naizmeničnom naponskom ulaznom signalu, naizmenično puni i prazni učestanošću  $\omega$ .

Električni analozi realnih elektrohemijskih sistema dati su ekvivalentnim električnim kolima koja se sastoje iz većeg broja elemenata. Najjednostavnije kolo predstavlja rednu vezu otpornika i kondenzatora, koji odgovaraju otpornosti elektrolita i kapacitivnosti idealno ravne elektrode u odsustvu faradejskih procesa na granici faza elektroda/elektrolit.

Odgovor linearnog sistema,  $y(t)$ , pri izvođenju iz ravnoteže perturbacijom  $x(t)$  određen je diferencijalnom jednačinom  $n$ -tog reda:<sup>144</sup>

$$b_0 \frac{d^n y(t)}{dt^n} + b_1 \frac{d^{(n-1)} y(t)}{dt^{(n-1)}} + \dots + b_n y(t) = a_0 \frac{d^m x(t)}{dt^m} + a_1 \frac{d^{(m-1)} x(t)}{dt^{(m-1)}} + \dots + a_m x(t) \quad (2-66)$$

ili sistemom od  $n$  diferencijalnih jednačina prvog reda. Odgovor elektrohemijskih sistema pri faradejskom procesu uključuje i međusobno povezane fenomene prenosa naelektrisanja i mase, te je i dodatno definisan običnim, odnosno parcijalnim, diferencijalnim jednačinama koje opisuju ove procese. Ovakve karakteristike elektrohemijskih sistema znače da će koeficijenti  $b_i$  i  $a_i$  u jednačini (2-66) zavisiti od potencijala, što sistem čini nelinearnim. Međutim, ponašanje nelinearnog sistema može biti definisano u smislu linearnosti ukoliko su ekvivalentne linearne jednačine poznate u svakoj tački stacionarne  $I$ - $E$  krive.<sup>144</sup> Upravo iz tog razloga u spektroskopiji elektrohemijske impedancije koriste se ulazni signali male amplitude ( $2E_a$  je u opsegu od 5 do 10 mV). Kao odziv sistema u  $I$ - $E$  ravni se tada registruje Lizažova (*Lissajous*) elipsa.<sup>144</sup>



Sl. 2-24. Oblik strujnog izlaznog signala,  $I(t)$ , koji se dobija na otporniku  $R$ , odnosno kondenzatoru  $C$  pri sinusnom naponskom ulaznom signalu,  $E(t)$ .

Pri dovoljno malim amplitudama, ulazni signal potencijala ili struje,  $x(t)$ , povezan je u frekventnom domenu sa izlaznim signalom struje ili potencijala,  $y(t)$ , prenosnom funkcijom  $H(\omega)$  koja zadovoljava zavisnost:<sup>144</sup>

$$Y(\omega) = H(\omega)X(\omega) \quad (2-67)$$

gde su  $Y(\omega)$  i  $X(\omega)$  Furijeove (*Fourier*) transformacije  $y(t)$  i  $x(t)$  oblika:

$$Y(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} y(t) e^{-j\omega t} dt \quad (2-68)$$

gde je  $j = \sqrt{-1}$ . Ukoliko je  $x(t)$  strujni, a  $y(t)$  signal potencijala, onda prenosna funkcija  $H(\omega)$  predstavlja impedanciju; u obrnutom slučaju, kada je  $y(t)$  strujni, a  $x(t)$  signal potencijala,

prenosna funkcija  $H(\omega)$  predstavlja admitanciju. Uopšteno, kada se bilo kakav vremenski periodičan ulazni signal  $x(t)$  saopšti sistemu, na osnovu izlaznog signala  $y(t)$  može da se odredi prenosna funkcija  $H(\omega)$ , a zatim i impedancija.

Po definiciji (2-68), impedancija je odnos potencijala i struje pri bilo kojoj učestanosti signala i predstavlja kompleksan broj koji se prikazuje bilo u polarnim koordinatama:

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\phi} \quad (2-69)$$

bilo u pravolinijskim koordinatama:

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}} + jZ_{\text{Im}} \quad (2-70)$$

gde je  $|Z|$  modul impedancije definisan jednačinom:

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2} \quad (2-71)$$

a  $\phi$  fazni pomeraj, dok su  $Z_{\text{Re}}$  i  $Z_{\text{Im}}$  realna i imaginarna komponenta impedancije, respektivno. Imaginarna komponenta elektrohemijskih sistema uvek je negativna,<sup>145</sup> a samim tim i fazni pomeraj, pošto pomenute veličine stoje u sledećim odnosima:

$$\phi = \arctan \frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}} \quad Z_{\text{Re}} = |Z| \cos \phi \quad Z_{\text{Im}} = |Z| \sin \phi \quad (2-72)$$

Za admitanciju sistema,  $Y(\omega)$ , važe iste definicije i odnosi, imajući u vidu da je:

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (2-73)$$

Impedansne karakteristike sistema definisane jednačinama (2-69) do (2-73) grafički se prikazuju pomoću dva osnovna tipa dijagrama: dijagram u kompleksnoj ravni, koji daje zavisnost imaginarne od realne komponente impedancije, odnosno admitancije, i dijagrami zavisnosti modula impedancije i faznog pomeraja izlaznog signala od učestanosti ulaznog signala, koji se nazivaju Bodeovim (*Bode*) dijagramima.<sup>145</sup>

U najjednostavnijem slučaju električnog kola koje odgovara ponašanju elektrohemijskih sistema - rednoj vezi otpornosti elektrolita,  $R_{\Omega}$ , i kapacitivnosti dvojnog sloja na granici faza idealno ravna elektroda/elektrolit,  $C_{ds}$ , impedancija je data jednačinom:

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}} + jZ_{\text{Im}} = R_{\Omega} - \frac{j}{\omega C_{ds}} \quad (2-74)$$

a na osnovu jednačina (2-73) i (2-74) admitancija sistema iznosi:

$$Y(\omega) = Y_{\text{Re}} + jY_{\text{Im}} = \frac{R_{\Omega} \omega^2 C_{ds}^2}{R_{\Omega}^2 \omega^2 C_{ds}^2 + 1} + \frac{j\omega C_{ds}}{R_{\Omega}^2 \omega^2 C_{ds}^2 + 1} \quad (2-75)$$

Jednačine (2-71)-(2-75) ukazuju na to da će grafički prikazi impedansnih karakteristika redne  $R_{\Omega}C_{ds}$  veze, dati na Sl. 2-25, imati sledeće karakteristike u zavisnosti od učestanosti ulaznog signala potencijala:



- i.  $Z_{Re}$  ima konstantnu vrednost koja je jednaka vrednosti  $R_{\Omega}$  i ne zavisi od učestanosti. Zavisnost  $-Z_{Im} = f(Z_{Re})$  biće pravolinijska, sa jednačinom prave  $Z_{Re} = R_{\Omega}$ ;
- ii. Zavisnosti  $Y_{Im} = f(Y_{Re})$  i  $Y_{Im}\omega^{-1} = f(Y_{Re}\omega^{-1})$  su polukružne, s obzirom na to da važi:

$$\left(Y_{Re} - \frac{1}{2R_{\Omega}}\right)^2 + Y_{Im}^2 = \frac{1}{4R_{\Omega}^2} \quad (2-76)$$

i

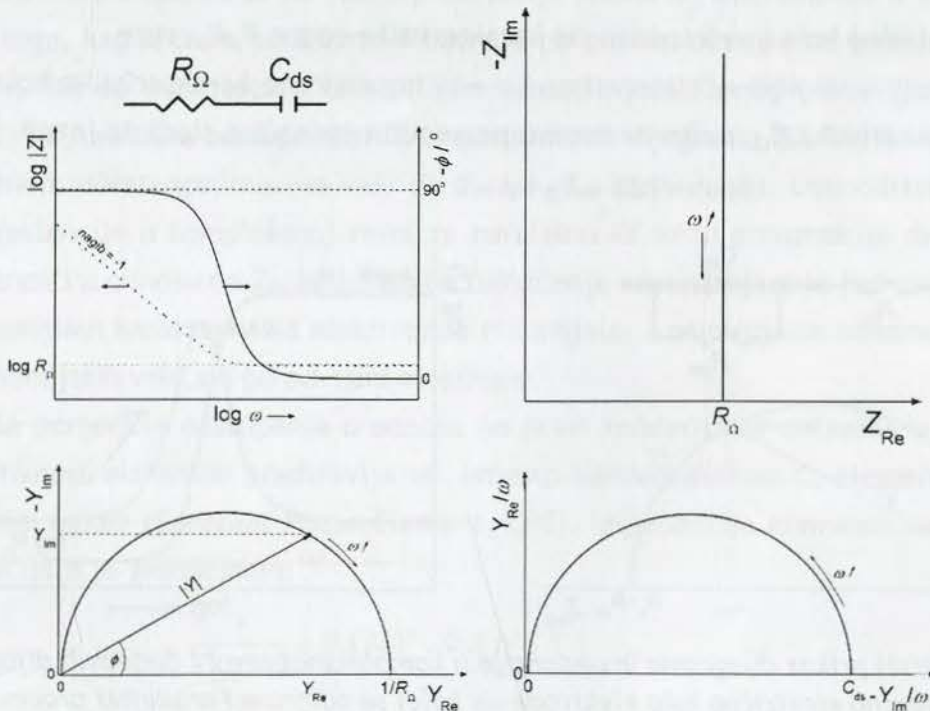
$$\left(\frac{Y_{Re}}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{Y_{Im}}{\omega} - \frac{C_{ds}}{2}\right)^2 = \frac{C_{ds}^2}{4} \quad (2-77)$$

- iii. Pri učestanostima manjim od vremenske konstante sistema ( $\omega < 2\pi R_{\Omega} C_{ds}$ ) u impedansnim karakteristikama serijske veze otpornika i kondenzatora preovlađuju karakteristike kondenzatora. U graničnom slučaju, kada  $\omega \rightarrow 0$ , tada:

$$Z(\omega) = (\omega C_{ds})^{-1}, \log|Z| = \log C_{ds} - \log \omega, \phi = -90^\circ, Y(\omega) \rightarrow 0 \text{ i } \frac{Y(\omega)}{\omega} \rightarrow C_{ds} \quad (2-78)$$

- iv. Pri  $\omega > 2\pi R_{\Omega} C_{ds}$  preovlađuju impedansne karakteristike otpornika, pa se kada  $\omega \rightarrow \infty$  ima:

$$Z(\omega) = R_{\Omega}, \log|Z| = \log R_{\Omega}, \phi = 0^\circ, Y(\omega) \rightarrow \frac{1}{R_{\Omega}} \text{ i } \frac{Y(\omega)}{\omega} \rightarrow 0 \quad (2-79)$$



Sl. 2-25. Shematski prikaz dijagrama impedancije i admitancije u kompleksnoj ravni i Bodeovih dijagrama za električno kolo sa serijskom vezom otpornosti elektrolita,  $R_{\Omega}$ , i kapacitivnosti dvojnog sloja,  $C_{ds}$ .

Ukoliko se na idealno ravnoj elektrodnoj površini odigrava faradejski proces sa prenosom naelektrisanja kao sporim stupnjem, ekvivalentno električno kolo u najjednostavnijem slučaju sadrži, pored elemenata  $R_{\Omega}$  i  $C_{ds}$ , i otpornost prenosu naelektrisanja kroz granicu faza elektroda/elektrolit,  $R_{pn}$ , u paralelnoj vezi sa  $C_{ds}$ . Impedancija sistema data je jednačinom:

$$Z(\omega) = R_{\Omega} + \frac{R_{pn}}{R_{pn}^2 \omega^2 C_{ds}^2 + 1} - j \frac{R_{pn}^2 \omega C_{ds}}{R_{pn}^2 \omega^2 C_{ds}^2 + 1} \quad (2-80)$$

dok izraz za admitanciju poprima znatno komplikovaniji izraz. Grafički prikaz impedansnih karakteristika u ovom slučaju uglavnom se svodi na dijagram impedancije u kompleksnoj ravni i Bodeove dijagrame, koji su prikazani na Sl. 2-26, pošto dijagrami admitancije suštinski ne daju dodatne informacije, za razliku od redne  $R_{\Omega}C_{ds}$  veze.

Grafički prikazi na Sl. 2-26 imaju sledeće karakteristike:

i. Zavisnost  $-Z_{Im} = f(Z_{Re})$  je polukružna sa jednačinom:

$$\left( Z_{Re} - R_{\Omega} - \frac{R_{pn}}{2} \right)^2 + Z_{Im}^2 = \frac{R_{pn}^2}{4} \quad (2-81)$$

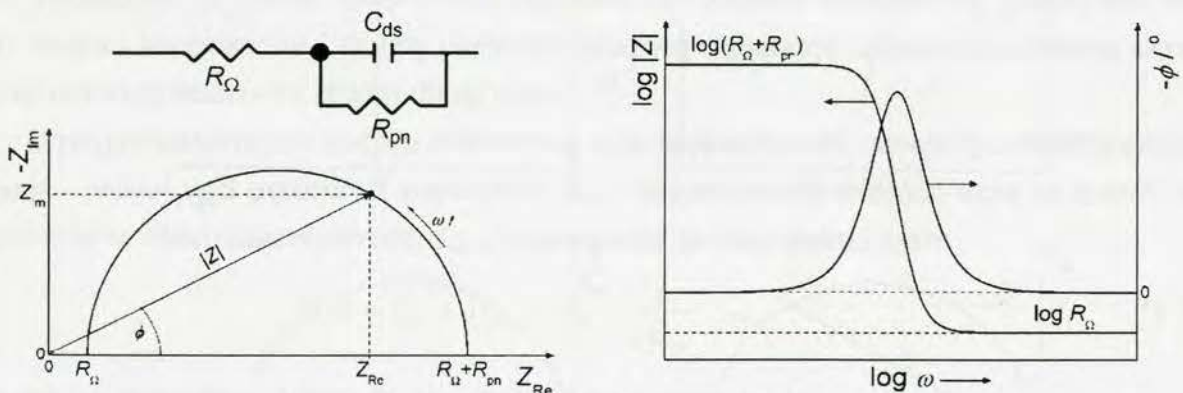
ii. Pri dovoljno niskim učestanostima ( $\omega \rightarrow 0$ ), na osnovu jednačina (2-71), (2-72) i (2-80) sledi da je:

$$Z(\omega) = |Z| = R_{\Omega} + R_{pn} \text{ i } \phi = 0 \quad (2-82)$$

pa električno kolo ima impedansne karakteristike redne  $R_{\Omega}R_{pn}$  veze.

iii. Pri dovoljno visokim učestanostima ( $\omega \rightarrow \infty$ ) impedansne karakteristike kola svode se na karakteristike  $R_{\Omega}$ , pošto na osnovu pomenutih jednačina sledi da je:

$$Z(\omega) = |Z| = R_{\Omega} \text{ i } \phi = 0 \quad (2-83)$$



Sl. 2-26. Shematski prikaz dijagrama impedancije u kompleksnoj ravni i Bodeovih dijagrama za ekvivalentno električno kolo elektrode na kojoj se odigrava Faradejski proces.

Matematičkom analizom kinetike kvazi-povratne elektrohemijske reakcije pri ulaznom signalu potencijala u obliku (2-68):



gde su  $k_{red}$  i  $k_{ox}$  elektrohemijske konstante brzine reakcije u smeru redukcije, odnosno oksidacije, dobija se da je otpornost prenosu naelektrisanja definisana jednačinom:<sup>144</sup>

$$R_{pn} = \frac{RT}{An_e^2 F^2 [-\alpha_{ox} k_{ox} c_M(Ox) - \alpha_{red} k_{red} c_M(Red)]} \quad (2-85)$$

gde su  $A$  površina elektrode,  $n_e$  broj razmenjenih elektrona u reakciji (2-84),  $\alpha_{ox}$  i  $\alpha_{red}$  koeficijenti prelaza u smeru oksidacije, odnosno redukcije, a  $c_M(Ox)$  i  $c_M(Red)$  koncentracije reagujućih vrsta na elektrodnoj površini. Jednačina (2-85) pokazuje da je određivanjem  $R_{pn}$  na osnovu impedansnih karakteristika moguće doći do kinetičkih parametara za reakciju (2-84).

### 2.5.3.1.1. Elementi ekvivalentnog električnog kola svojstveni elektrohemijskim sistemima

U predhodnom odeljku razmatani su najjednostavniji slučajevi impedansnog ponašanja idealizovanih elektrohemijskih sistema, međutim ponašanje realnih sistema odstupa od idealizovanih slučajeva i prouzrokuje pojavu dodatnih elemenata u ekvivalentnom električnom kolu od kojih su neki svojstveni isključivo sistemima u elektrohemiji.

Kapacitivno ponašanje elektrode može da obuhvata, pored kapacitivnosti dvojnog sloja i pseudokapacitivno ponašanje usled adsorpcije jona i molekula iz elektrolita kao i usled redoks prelaza vezanih za materijal elektrode, u slučaju elektroda od oksida plemenitih metala.<sup>41,146</sup> Pseudokapacitivno ponašanje se ne retko predstavlja posebnim elementima u ekvivalentnom kolu. Pored toga, kapacitivno ponašanje elektrode po pravilu odstupa od ponašanja idealnog kondenzatora, što se manifestuje konstantnim odstupanjem faznog pomeraja od teorijske vrednosti od  $-90^\circ$ , odnosno odstupanjem  $Y/\omega$  admitansnih dijagrama (Sl. 2-25) od polukružnog oblika pri niskim učestanostima (ne važi da  $Y_{im}/\omega \rightarrow C_{ds}$  kada  $\omega \rightarrow 0$ ). Ovo odstupanje u dijagramima impedancije u kompleksnoj ravni za paralelnu  $RC$  vezu prouzrokuje depresiju polukružnih zavisnosti u odnosu na  $Z_{Re}$  osu. Fizičko tumačenje odstupanja nije jednoznačno i zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika elektrodnog materijala, a pripisuje se nehomogenoj raspodeli fizičko-hemijskih veličina po površini elektrode.

Da bi se pomenuta odstupanja u odnosu na pravi kondenzator uključila u ekvivalentno kolo, kapacitivnost elektrode predstavlja se, umesto kondenzatorom  $C$ , elementom sa konstantnim faznim uglom (*Constant Phase Element*, CPE). Impedancija elementa sa konstantnim faznim uglom data je jednačinom:<sup>147</sup>

$$\frac{1}{Z_{CPE}(\omega)} = Y_0(j\omega)^n, \quad 0 \leq n \leq 1 \quad (2-86)$$

gde je  $Y_0$ ,  $\Omega^{-1} s^n$ , admitancija pri ugaonoj učestanosti od  $1 \text{ rad s}^{-1}$ . Ukoliko je vrednost eksponenta  $n$  jednaka jedinici, parametar  $Y_0$  postaje jednak kapacitivnosti, a element sa konstantnim faznim uglom predstavlja pravi kondenzator. Na osnovu jednačine (2-86) sledi da fazni

pomeraj elementa sa konstantnim faznim uglom iznosi  $-90 \cdot n$  i ne zavisi od učestanosti, po čemu je element i dobio ime.

U slučaju poroznih sistema ovaj element opisuje kapacitivno ponašanje kvazi-trodimenzijskih, hrapavih, odnosno "iskrivljenih" površina, u koju spada i površina porozne elektrode obuhvaćena porama. Fizičko značenje eksponenta  $n$  može se tada predstaviti empirijskom jednačinom:<sup>147</sup>

$$n = \frac{1}{D-1}, \quad 2 \leq D \leq 3 \quad (2-87)$$

gde je  $D$  tzv. fraktalna dimenzija (eng. *fractal dimension*). Za potpuno ravne, dvodimenzionalne površine parametru  $D$  se pripisuje vrednost 2, pa je, na osnovu jednačine (2-87)  $n = 1$ , a parametar  $Y_0$  se odnosi na kapacitivnost dvojnog sloja. Za izrazito razgranate, trodimenzionalne površine poroznog sloja parametar  $D$  ima vrednost 3, pa je  $n = 0,5$ .

U slučajevima kada je  $2 < D \leq 3$ , prava vrednost kapacitivnosti zavisi od vrednosti parametara  $Y_0$  i  $n$ , a oblik funkcionalne zavisnosti zavisi od ostalih elemenata električnog kola. Za rednu vezu otpornika  $R$  (otpornost elektrolita) i elementa sa konstantnim faznim uglom odgovarajuća kapacitivnost,  $C$ , može se izračunati iz jednačine:<sup>148,149</sup>

$$C = (Y_0 R^{(1-n)})^{\frac{1}{n}} \quad (2-88)$$

Ukoliko ekvivalentno električno kolo sadrži element sa konstantnim faznim uglom u paralelnoj vezi sa otpornikom (obično otpornost prenosu naelektrisanja kroz granicu faza elektroda/elektrolit), kapacitivnost se može izračunati iz jednačine:<sup>150</sup>

$$C = Y_0 (\omega_m)^{n-1} \quad (2-89)$$

gde je  $\omega_m$  ugaona učestanost pri kojoj imaginarna impedancija ima maksimalnu vrednost.

Električni ekvivalenti faradejske reakcije koja se odigrava na granici faza elektroda/elektrolit uvek se zbirno predstavljaju elementom u paralelnoj vezi sa kapacitivnošću dvojnog sloja, koji se naziva faradejska impedancija,  $Z_F$ .<sup>145</sup> U slučaju elektrohemijske reakcije kada je reaktant u spoljašnjoj Helmholtzovoj ravni i čiji je spori stupanj prenos naelektrisanja (Sl. 2-26), faradejska impedancija jednaka je otpornosti  $R_{pn}$  (jednačina (2-85)). Međutim, ukoliko je elektrohemijska reakcija kontrolisana transportom reagujućih vrsta ka elektrodnoj površini izraz za faradejsku impedanciju na potencijalima bliskim ravnotežnom postaje tangens hiperbolička funkcija parametara difuzije:<sup>144</sup>

$$Z_F(\omega) = R_{pn} + R_{pn} \left( \frac{k_{ox} \operatorname{tgh} \left( \delta_d \sqrt{\frac{j\omega}{D_{ox}}} \right)}{\sqrt{j\omega D_{ox}}} + \frac{k_{red} \operatorname{tgh} \left( \delta_d \sqrt{\frac{j\omega}{D_{red}}} \right)}{\sqrt{j\omega D_{red}}} \right) \quad (2-90)$$

gde je  $\delta_d$  debljina difuzionog sloja, a  $D_{ox}$  i  $D_{red}$  koeficijenti difuzije reagujućih vrsta Ox, odnosno Red, u jednačini (2-84). Izraz (2-90) pokazuje da je faradejska impedancija predstavljena rednom vezom otpornosti  $R_{pn}$  i elementa definisanog parametrima transporta reagujućih vrsta, u obliku koji odgovara elementu sa konstantnim faznim uglom za koji je eksponent  $n$  jednak 0,5 (jednačina (2-86)). Ovaj element naziva se generalizovanom Varburgovom impedancijom. U zavisnosti od karakteristika elektrodnog sistema i procesa difuzije definišu se dva različita tipa generalizovanog Varburgovog elementa.

Generalizovan Varburgov element sa završetkom tipa kratke veze,  $W_s$ ,<sup>151</sup> naziva se još i Nernstovim (*Nernst*) elementom pošto je njegova impedancija definisana na osnovu koncentracionog profila reagujućih vrsta  $i$  ( $i = Ox, Red$ ) po Nernstovoj pretpostavci:

$$C_i(z, t) = C_i(0, t) + \frac{z(C_i^* - C_i(0, t))}{\delta_d}, \text{ za } z < \delta_d \text{ i}$$

$$C_i(z, t) = C_i^*, \text{ za } z \geq \delta_d \quad (2-91)$$

gde je  $z$  odstojanje od elektrodne površine,  $t$  vreme, a  $C_i^*$  koncentracija reagujuće vrste u masi elektrolita. Element  $W_s$  opisuje i difuziju reagujućih vrsta kroz porozni sloj, kada  $\delta_d$  odgovara putu reagujućih vrsta kroz pore do mesta razmene naelektrisanja u unutrašnjosti poroznog sloja. Impedancija elementa  $W_s$  definiše se jednačinom:<sup>152</sup>

$$Z_{W_s} = \frac{1}{Y_{0,w}(i\omega)^n} \operatorname{tgh}(B(i\omega)^n) \quad (2-92)$$

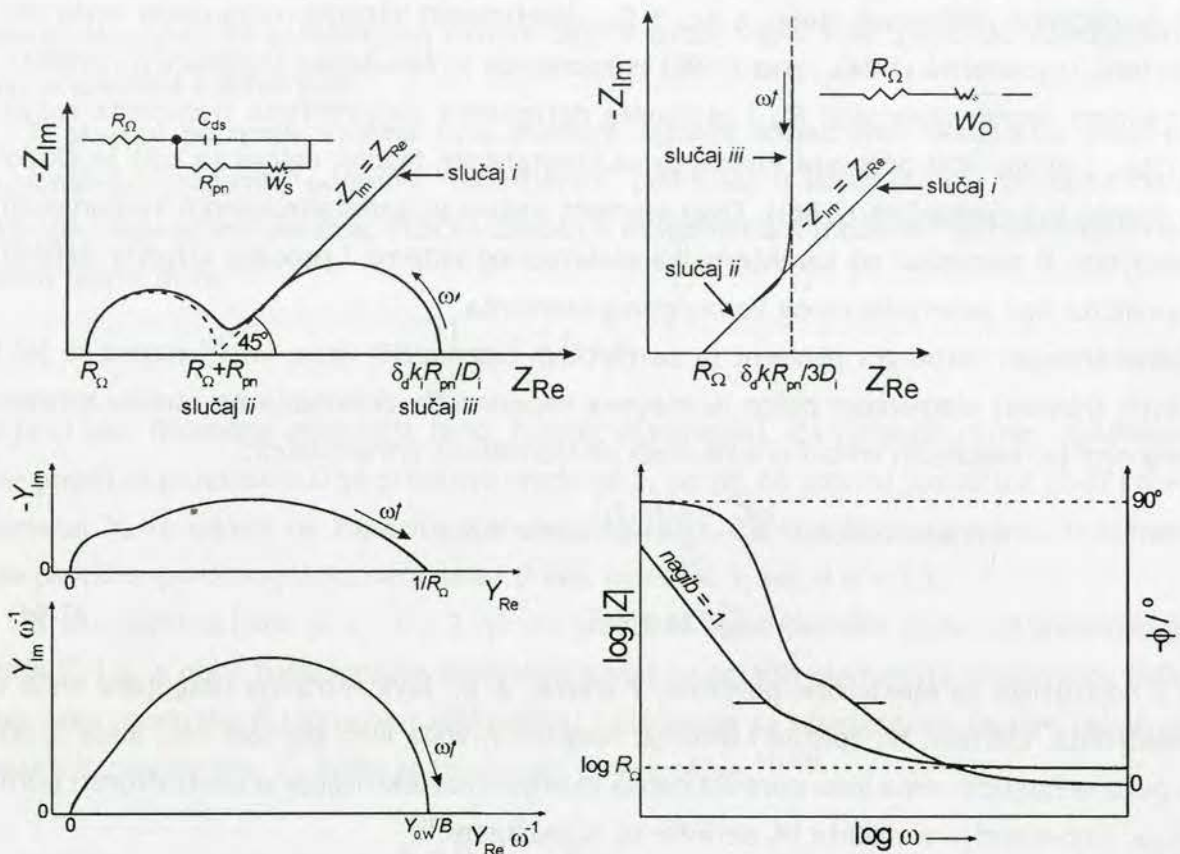
gde je  $Y_{0,w}$ ,  $\Omega^{-1} s^n$ , admitancija elementa  $W_s$  pri ugaonoj učestanosti od  $1 \text{ rad s}^{-1}$ ,  $B$ ,  $s^n$ , vremenska konstanta, a parametar  $n$  ima napred definisano značenje za slučaj poroznog sloja. Poređenjem jednačina (2-90) i (2-92) dobija se da su parametri u jednačini (2-92) povezani sa veličinama koje opisuju kinetiku i difuziju preko sledećih jednačina:

$$Y_{0,w} = \frac{\sqrt{D_i}}{k_i R_{pn}} \text{ i } B = \frac{\delta_d}{\sqrt{D_i}} \quad (2-93)$$

Generalizovan Varburgov element sa završetkom tipa otvorenog kola,  $W_o$ , opisuje difuziona ograničenja kod elektrodnih sistema sa tankim elektroaktivnim filmom koji sadrži definisanu količinu elektroaktivnog materijala koji može ireverzibilno da se troši tokom elektrohemijskog procesa.<sup>144</sup> U ovakvu vrstu elektrodnih sistema spadaju oksidni i superkondenzatorski elektrodni materijali. Impedancija  $W_o$  elementa data je jednačinom:

$$Z_{W_o} = \frac{1}{Y_{0,w}(i\omega)^n} \operatorname{ctgh}[B(i\omega)^n] \quad (2-94)$$

Shematski prikazi impedansnih i admitansnih dijagrama u kompleksnoj ravni kao i Bodeovih dijagrama za ekvivalentna kola sa generalizovanim Varburgovim elementima prikazani su na Sl. 2-27.



Sl. 2-27. Shematski prikaz dijagrama impedancije za električna kola u kojima se javljaju generalizovani Varburgovi elementi  $W_s$  i  $W_o$  ( $n = 0,5$ ) i dijagrami admitancije u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami  $R_\Omega W_o$  redne veze.

Na osnovu prikazanih dijagrama i jednačina (2-92)-(2-94) sledi da generalizovani Varburgovi elementi imaju sledeće karakteristike:<sup>152</sup>

- i. Ukoliko  $\delta_d \rightarrow \infty$ , što odgovara transportu reagujućih vrsta po modelu linearne polubeskonačne difuzije, sledi:

$$\operatorname{tgh}\left(\delta_d \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right) \rightarrow 1 \quad \text{i} \quad \operatorname{ctgh}\left(\delta_d \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right) \rightarrow 1 \quad (2-95)$$

pa izraz (2-90) postaje:

$$Z_F(\omega) = R_{pn} + \frac{R_{pn}}{\sqrt{2\omega}} \left( \frac{k_{ox}}{\sqrt{D_{ox}}} + \frac{k_{red}}{\sqrt{D_{red}}} \right) (1 - j) \quad (2-96)$$

što znači da izrazi za dva tipa generalizovanih Varburgovih impedancija (jednačine (2-92) i (2-94)) postaju identični i jednaki izrazu za impedanciju elementa sa konstantnim faznim uglom (jednačina (2-86)) za koji je  $n = 0,5$ . Pri tome važi još i:

$$Z_{W_s, Re} = Z_{W_o, Re} = -Z_{W_s, Im} = -Z_{W_o, Im} \quad \text{i} \quad \phi = -45^\circ \quad (2-97)$$

pa se impedansne karakteristike ovih elemenata u kompleksnoj ravni svode na pravolinijske zavisnosti sa nagibom od  $\pi/4$ , koje su prikazane linijama u sivoj boji na Sl.

2-27. Element sa ovakvim karakteristikama predstavlja Varburgovu impedanciju u klasičnom smislu, koja je data jednačinom:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - \frac{i\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (2-98)$$

gde je  $\sigma$ ,  $\Omega \text{ s}^{-1/2}$ , Varburgov koeficijent, koji je povezan sa parametrima elektrohemijskog procesa preko jednačine:

$$\sigma = \frac{RT}{C_i n_e^2 \alpha_i F^2 A \sqrt{2D_i}} \quad (2-99)$$

Na osnovu jednačina (2-86) i (2-98) Varburgov koeficijent se može izračunati iz dobijene vrednosti parametra  $Y_{0,w}$  elementa CPE ( $n = 0,5$ ) pomoću jednačine:

$$\sigma = \frac{\sqrt{2}}{2Y_{0,w}} \quad (2-100)$$

- ii. Kada  $\omega \rightarrow \infty$  takođe važi jednačina (2-95), ali se i impedansne karakteristike klasične Varburgove impedancije svode na ponašanje redne veze otpornika koji predhode ovim elementima ( $R_\Omega + R_{pn}$  ili  $R_\Omega$ ).
- iii. Kada  $\omega \rightarrow 0$  element  $W_s$  se impedansno ponaša kao otpornik, dok se element  $W_0$  svodi na serijsku vezu otpornika i kondenzatora (Sl. 2-27). Otpornosti ovih otpornika dati su jednačinama:

$$Z_{W_s,Re} = \frac{\delta_d k_i R_{pn}}{D_i} \quad i \quad Z_{W_0,Re} = \frac{\delta_d k_i R_{pn}}{3D_i} \quad (2-101)$$

Karakteristična učestanost,  $\omega_p$ , koja odgovara prelazu sa impedansnih karakteristika klasične Varburgove impedancije na karakteristike koje važe kada  $\omega \rightarrow 0$  data je jednačinom:

$$\omega_p = \frac{4\pi}{B^n} \quad (2-102)$$

### 2.5.3.2. Impedansni odziv poroznih elektroda

Električni ekvivalent provodnog poroznog elektrohemijskog kondenzatorskog materijala velike realne površine u kontaktu sa elektrolitom može se predstaviti tzv. RC mrežom, shematski prikazanoj na Sl. 2-28. Model RC mreže poroznih elektroda postavio je de Levie 1963. godine.<sup>153</sup> U modelu prikazane RC mreže pretpostavljena je uniformna raspodela otpornosti elektrolita i kapacitivnosti dvojnog sloja duž pore u pravcu  $z$ , pa se mreža sastoji od  $n$  paralelnih grana koje sadrže otpornik i kondenzator u serijskoj vezi, vezanih na red sa otpornošću elektrolita u masi rastvora.

Tokom procesa punjenja poroznog kondenzatora, prostorno-vremenske funkcije potencijala,  $E(z,t)$ , i struje,  $I(z,t)$ , mogu se definisati za diferencijalno odstojanje  $dz$  cilindrične

pore prečnika  $r$  i dužine  $\ell$  (Sl. 2-28) sledećim diferencijalnim jednačinama:

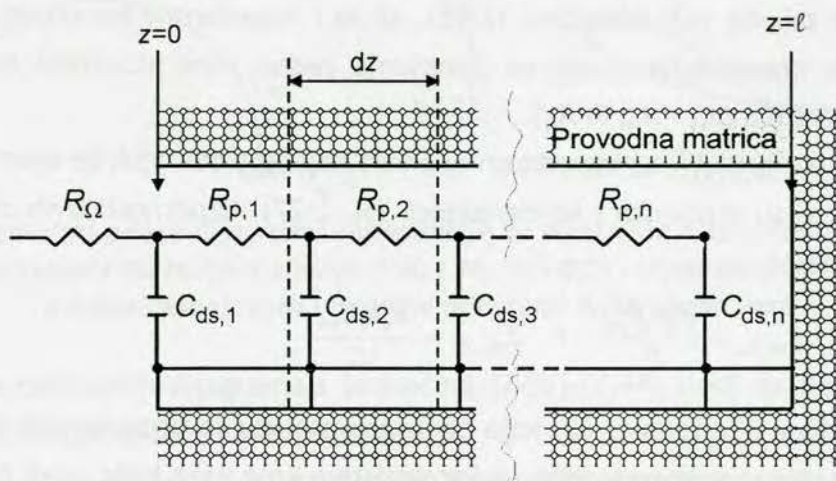
$$dE(z, t) = \frac{\partial E(z, t)}{\partial z} dz = -I(z, t)R_p dz \quad (2-103)$$

$$dI(z, t) = \frac{\partial I(z, t)}{\partial z} dz = -C_{ds} \frac{\partial E(z, t)}{\partial t} dz \quad (2-104)$$

gde su  $R_p$  i  $C_{ds}$  otpornost elektrolita i kapacitivnost dvojnog sloja duž pore počev od ulaska u poru ( $z = 0$ ) svedeni na jediničnu dužinu pore. Diferenciranjem jednačina (2-103) i (2-104) po  $z$  i  $t$  i kombinacijom rezultata dobijaju se osnovne diferencijalne jednačine koje opisuju  $E/I$  karakteristike poroznog sistema:

$$\frac{\partial^2 I(z, t)}{\partial z^2} - R_p C_{ds} \frac{\partial I(z, t)}{\partial t} = 0 \quad (2-105)$$

$$\frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial z^2} - R_p C_{ds} \frac{\partial E(z, t)}{\partial t} = 0 \quad (2-106)$$



Sl. 2-28. Shematski prikaz ekvivalentnog električnog kola po De Leviju za porozni kondenzatorski materijal sa uniformnom raspodelom cilindričnih pora po prečniku i dužini.

U slučaju potenciostatskog punjenja poroznog kondenzatorskog materijala, pri početnim i graničnim uslovima koji podrazumevaju polubeskonačnu dužinu pore:

$$E(z, 0) = E(\infty, t) = 0 \text{ i } E(0, t) = E \quad (2-107)$$

dobija se sledeće rešenje jednačine (2-105):

$$I(z, t) = \frac{1}{R_p} \frac{\partial E(z, t)}{\partial z} = \frac{E}{R_p} e^{-\frac{z^2 R_p C_{ds}}{4t}} \sqrt{\frac{R_p C_{ds}}{\pi t}} \quad (2-108)$$

dok je struja na ulasku u poru jednaka:

$$I(0, t) = \frac{E}{R_p} \sqrt{\frac{R_p C_{ds}}{\pi t}} \quad (2-109)$$

pa sledi da struja punjenja eksponencijalno opada sa rastojanjem  $z$  od ulaska u poru. Na os-



novu jednačine (2-108) sledi da je pretpostavka polubeskonačne dužine pore opravdana samo ukoliko je vreme punjenja dovoljno kratko da zadovolji nejednačinu:

$$t \leq \frac{R_p C_{ds} l^2}{16} \quad (2-110)$$

U slučaju naizmeničnog ulaznog signala potencijala punjenja/pražnjenja važe uslovi:

$$E(z,0) = E(\infty,t) = 0 \text{ i } E(0,t) = E_a \sin \omega t \quad (2-111)$$

pri čemu se dobija rešenje jednačine (2-105) kao struja u funkciji promenljivih  $z$  i  $t$ . Naizmenična struja punjenja/pražnjenja na ulasku u poru iznosi:

$$I(0,t) = \frac{E_a}{R_p} (\sin \omega t + \cos \omega t) \sqrt{\frac{1}{2\omega R_p C_{ds}}} \quad (2-112)$$

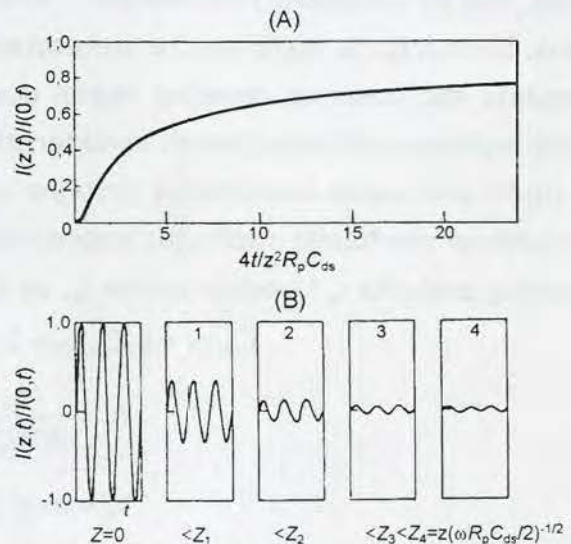
Na osnovu jednačina (2-111) i (2-112) sledi da će struja na ulasku u poru biti fazno pomerena u odnosu na ulazni signal potencijala za  $-45^\circ$  nezavisno od učestanosti. Pored toga, važi da će uslov polubeskonačne dužine pore biti ispunjen samo ukoliko učestanost ulaznog signala zadovoljava nejednakost:

$$\omega \geq \frac{64}{R_p C_{ds} l^2} \quad (2-113)$$

Na osnovu ovoga sledi da će se ekvivalentna  $RC$  mreža impedansno ponašati kao generalizovan Varburgov element  $W_0$  (jednačina (2-94) i Sl. 2-28) kada  $\omega \rightarrow 0$ .

Zaključci koji proističu iz modela po de Leviju mogu se prikazati pomoću dva dijagrama koja daju prostorno-vremensku zavisnost odnosa struja punjenja na ulasku u poru i u njenoj unutrašnjosti, koje su prikazane na Sl. 2-29. Na osnovu Sl. 2-29A sledi da će struja punjenja unutar poroznog sloja pri potenciostatskom pulsusporije da raste sa vremenom što je veća dužina pore. Drugim rečima, sposobnost poroznog kapacitivnog sloja za skladištenje/oslobađanje električne energije će rasti sa dužinom pora ispunjenih elektrolitom. Pri punjenju/pražnjenju periodičnim ulaznim signalom, učestanost signala kroz porozni sloj se ne menja, međutim amplituda opada duž pore da bi na određenom odstojanju od ulaska u poru postala jednaka nuli, ukoliko učestanost signala nije dovoljno niska (Sl. 2-29B, jednačina (2-113)).

Na osnovu izloženog može se definisati dubina prodora ulaznog signala u porozni kapaci-



Sl. 2-29. Raspodela struje punjenja/pražnjenja duž pore pri ulaznom signalu konstantnog potencijala (A) i periodično promenljivog potencijala (B).<sup>153</sup>

tivni sloj, odnosno dužina pore do koje ona efektivno učestvuje u procesu punjenja/pražnjenja. Na osnovu jednačina (2-108)-(2-113) sledi da dubina prodora pri potenciostatskom pulsu iznosi:

$$z_p = 2 \sqrt{\frac{t}{R_p C_{ds}}} \quad (2-114)$$

odnosno

$$z_p = z \sqrt{\frac{2}{\omega R_p C_{ds}}} \quad (2-115)$$

pri periodičnom ulaznom signalu. Dubina prodora raste sa vremenom trajanja potenciostatskog pulsa i opada sa učestanošću ulaznog signala. Drugim rečima, pri kratkotrajnom pulsu ( $t \rightarrow 0$ ), odnosno pri visokim učestanostima ( $\omega \rightarrow \infty$ ), registruje se kapacitivni odziv spoljašnje, elektrolitu direktno izložene, površine poroznog sloja, pošto unutrašnja površina, obuhvaćena porama, nije u stanju da dovoljno brzo prati nametnute promene potencijala. Konačno, ukoliko postoji raspodela pora po veličini, što odgovara realnim poroznim sistemima, kapacitivni odziv unutrašnje površine obuhvaćene užim porama registrovaće se nakon dužih vremena trajanja pulsa, odnosno pri nižim učestanostima.

#### 2.5.3.2.1. Veza između morfoloških i elektrohemijskih parametara porozne elektrode

Koristeći se de Levijevim modelom, Candy i saradnici<sup>154</sup> su postigli zadovoljavajuću simulaciju impedansnog ponašanja praškaste elektrode od zlata i Reni (Reney) zlatne elektrode, dok su Armstrong i Edmondson<sup>155</sup> simulirali ponašanje sinterovane elektrode od kadmijuma. Simulacija je zasnovana na pretpostavci da se pomenute porozne elektrode impedansno ponašaju kao ravne na dovoljno niskim učestanostima, postavljenoj na osnovu eksperimentalno registrovanih impedansnih karakteristika poroznih elektroda. Na osnovu ovoga sledi da se trodimenzionalna kombinacija dovoljno uskih, elektrolitom okvašenih grupa pora (grupe se međusobno morfološki razlikuju) impedansno ponaša kao elektroda sa cilindričnim porama srednjeg prečnika  $r_p$  i srednje dužine  $l_p$ , pa će važiti:<sup>156</sup>

$$C_{ds,3-D} = S_p C_{ds,2-D} = 2n\pi r_p l_p C_{ds,2-D}$$

$$R_r = \frac{\rho l_p}{3n\pi r_p^2} \quad (2-116)$$

$$V_e = n\pi r_p^2 l_p$$

gde su  $C_{ds,3-D}$  i  $C_{ds,2-D}$ , u  $F m^{-2}$ , specifične kapacitivnosti porozne i ravne elektrode iste geometrijske površine, respektivno,  $S_p$  realna površina porozne elektrode,  $n$  broj pora,  $R_r$  otpornost na red pri niskim učestanostima,  $\rho$ , u  $\Omega m^{-1}$ , otpornost elektrolita i  $V_e$  zapremina elektrolitom ispunjenih pora. Na osnovu jednačina (2-116) sledi da je moguće odrediti morfološke karak-

teristike ekvivalentne porozne elektrode ukoliko su eksperimentalno poznate veličine  $C_{ds,3-D}$  i  $R_r$  na osnovu impedansnih karakteristika pri  $\omega \rightarrow 0$  i  $V_e$ , pošto je:

$$r_p = \frac{2V_e}{S_p}, \quad l_p = \sqrt{\frac{3R_r V_e}{\rho}} \quad \text{i} \quad n = \frac{S_p}{2\pi r_p l_p} \quad (2-117)$$

Međutim, u slučaju Reni elektrode od zlata uočeno je da se impedansne karakteristike pri visokim učestanostima, kada je  $l_p \gg z_p$ , razlikuju za različite vrednosti  $r_p$ , pa je moguće odrediti  $r_p$  i  $l_p$  bez određivanja vrednosti  $V_e$ , pošto je:

$$Z(\omega) = \frac{1}{2n\pi r_p^2} \sqrt{\frac{\rho r_p}{C_{ds,3-D}}} (1-j) \quad \text{i} \quad |Z| = \frac{1}{2n\pi r_p^2} \sqrt{\frac{2\rho r_p}{\omega C_{ds,3-D}}} \quad (2-118)$$

pa je

$$r_p = \frac{2\alpha_p^2 \omega C_{ds,3-D} |Z|^2}{\rho} \quad (2-119)$$

gde je  $\alpha_p$  udeo šupljina u geometrijskoj površini porozne elektrode. Na osnovu jednačine (2-116) sledi da je:

$$l_p = \sqrt{\frac{3r_p R_r S_p}{2\rho}} \quad (2-120)$$

### 3. CILJ RADA

Osnovni cilj istraživanja u okviru ove disertacije je bio ispitivanje elektrohemijskih svojstava elektrokatalizatora na bazi  $\text{RuO}_2$ , dobijenih od koloidnih oksidnih disperzija.

U prvom delu istraživanja (odjelci 4.1.2 i 5.2) ispitivana su osnovna elektrohemijska svojstva  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  aktivne prevlake na titanu, koja je formirana sol-gel postupkom od oksidnih solova dobijenih forsiranom hidrolizom hlorida metala. Mehanizam gubitka aktivnosti anoda ima ključnu ulogu pri definisanju svojstava anode prilikom praktične primene u procesima proizvodnje hlora i katodne zaštite. S obzirom na to da u naučnoj literaturi i dalje postoje nepoznanice oko mehanizma gubitka elektrokatalitičke aktivnosti titanskih anoda (odjeljak 2.3), cilj ovog dela istraživanja je detaljno ispitivanje stabilnosti ovih anoda dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom hlorida, kao i ispitivanje razlika u mehanizmu gubitka aktivnosti u zavisnosti od postupka dobijanja aktivne prevlake. Ovim istraživanjima prethode morfološka i fizičko-hemijska ispitivanja koloidnih oksidnih disperzija dobijenih forsiranom hidrolizom (odjelci 4.1.1 i 5.1), koja se do sada ne sreću u literaturi.

U drugom delu istraživanja (odjeljak 5.2.2) ispitivana je elektrokatalitička aktivnost titanskih anoda za reakciju oksidacije fenola. Ova reakcija je od posebnog praktičnog značaja, s obzirom na to da su fenol i njegovi derivati osnovni sastojak industrijskih otpadnih voda i da se teško uklanjaju uobičajenim postupcima separacije. Kao što je pomenuto u teorijskom delu (odjeljak 2.2.3.3), provodni oksidi prelaznih metala su dobar elektrokatalizator za oksidaciju i mineralizaciju fenola i njegovih derivata. Međutim, početni stupnjevi ove reakcije na aktiviranim titanskim anodama su skromno obrađene u literaturi, pa je cilj istraživanja ovog dela disertacije detaljnija analiza oksidacije fenola na  $\text{RuO}_2$  titanskoj anodi dobijenoj sol-gel postupkom, uzimajući u obzir njena karakteristična fizičko-hemijska svojstva.

Konačno, treći deo istraživanja imao je za cilj dobijanje ugljenično-oksidnog kompozitnog materijala,  $\text{C/RuO}_2$ , i ispitivanje njegovih kapacitivnih svojstava (odjelci 4.1.3 i 5.3).  $\text{C/RuO}_2$  kompozit formiran je iz sola hidratisanog oksida rutenijuma dobijenog forsiranom hidrolizom, što predstavlja novu vrstu postupka u odnosu na postupke koji se sreću u literaturi. Očekuje se da ovi materijali mogu imati bolje elektrohemijske karakteristike od ekvivalentnih materijala dobijenih drugim postupcima, s obzirom na to da dobijena oksidna faza ima definisana i precizno kontrolisana morfološka i fizičko-hemijska svojstva.

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

Praktični deo rada zasnovan je na tri zasebna polja kojima je zajednička tačka karakterizacija rutenijum-oksidnih elektrodnih materijala. Najpre je obavljena morfološka i hemijska karakterizacija RuO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> solova dobijenih ranije postavljenim postupkom forsirane hidrolize hlorida metala,<sup>1</sup> sa osnovnim ciljem da se upotpune informacije do kojih se došlo u predhodnim istraživanjima.<sup>1,9,157</sup> U tu svrhu korišćene su metode transmisione elektronske mikroskopije visoke rezolucije (HRTEM), difrakcije x-zraka (*X-Ray Diffraction*, XRD), energetski dispergovane fluorescentne spektroskopije x-zraka (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy*, EDXRF) i termogravimetrijske analize (*Thermogravimetric Analysis*, TGA). Predmet detaljnije karakterizacije bio je RuO<sub>2</sub> sol, s obzirom na to da je bio osnovni materijal za impregnaciju ugljeničnog praha, odnosno dobijanje ugljenično-oksidnog superkapacitivnog kompozita i formiranje elektrokatalitičke prevlake na titanskom substratu. Takođe, postupak dobijanja ovog sola podvrgnut je modifikaciji u cilju skraćivanja trajanja procesa forsirane hidrolize, za koje je predhodnim istraživanjima ustanovljeno da iznosi preko 40 časova.<sup>1</sup>

Drugi deo eksperimentalnog rada imao je za cilj prikupljanje dodatnih informacija o stabilnosti Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> elektroda dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom hlorida metala i njihovom poređenju, s obzirom na to što je ustanovljeno da elektrode dobijene sol-gel postupkom imaju duži vek trajanja tokom eksploatacije u rastvoru NaCl.<sup>1,2</sup> Ovakve dodatne informacije su od posebnog značaja zato što stabilnost ATA predstavlja njihovo ključno svojstvo tokom eksploatacije u hlor-alkalnoj elektrolizi i katodnoj zaštiti. Sa ovim se vezuje i potencijalni aspekt primene ATA u oblasti prečišćavanja otpadnih voda koje sadrže fenol i njegove derivate, i eksperimentalno ispitivanje elektrokatalitičke aktivnosti ATA dobijenih sol-gel postupkom u oksidaciji fenola.

Za pomenuta ispitivanja odabrana je ona Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> elektroda dobijena sol-gel postupkom koja se pokazala najaktivnijom i najstabilnijom u reakciji izdvajanja hlora.

Najzad, poseban deo eksperimentalnog rada usmeren je ka dobijanju i karakterizaciji superkondenzatorskog ugljenično-oksidnog kompozita. Postupak dobijanja zasnovan je na impregnaciji komercijalnih ugljeničnih prahova polazeći od rutenijum-oksidnog sola dobijenog forsiranom hidrolizom.

Za elektrohemijska ispitivanja korišćene su metode ciklične voltametrije (CV), polarizacionih i hronoamperometrijskih merenja i spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI).

## 4.1. Dobijanje i karakterizacija materijala

### 4.1.1. Dobijanje i karakterizacija oksidnih solova

#### 4.1.1.1. *RuO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> sol za formiranje RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake na titanskom substratu*

U predhodnim istraživanjima,<sup>1,2,9,157</sup> za formiranje RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake sol-gel postupkom na titanu korišćeni su RuO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> solovi dobijani forsiranom hidrolizom hlorida metala pri trajanju procesa sinteze sola (starenje sola) od 10 do 94 časa za RuO<sub>2</sub>, i od 4 do 30 časova za TiO<sub>2</sub> sol. Pri tome, najveće promene u elektrohemijskim svojstvima elektroda registrovane su za elektrode sa prevlakama dobijenim od RuO<sub>2</sub> sola koji je stario 46 i 94 časa i od TiO<sub>2</sub> sola koji je formiran tokom 15, odnosno 30 časova. Stoga su solovi formirani tokom ovih vremena okarakterisani metodom HRTEM u ovom radu. Za ispitivanje stabilnosti i elektrokatalitičke aktivnosti za reakciju oksidacije fenola korišćena je Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> elektroda dobijena iz RuO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> sola koji su starili 46, odnosno 30 časova.

*Procedura dobijanja sola.*<sup>9</sup> U ključali vodeni rastvor HCl koncentracije od približno 5 mol dm<sup>-3</sup> dodavan je tokom 10 min, uz mešanje mehaničkom mešalicom, RuCl<sub>3</sub> u količini koja daje koncentraciju od 1,65 g dm<sup>-3</sup> RuCl<sub>3</sub>. Kao izvor RuCl<sub>3</sub> korišćen je RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (Merck) koji je sušen u atmosferi azota na temperaturi od 110 °C tokom 24 časa. Rastvor RuCl<sub>3</sub> u 5 mol dm<sup>-3</sup> HCl vodenom rastvoru održavan je uz mešanje na temperaturi ključanja u troglrom balonu, smeštenom u grejnu kalotu, pri čemu je obezbeđen refluks loptastim kondenzatorom. Proces formiranja sola trajao je 46, odnosno 94 časa. Na isti način dobijen je i TiO<sub>2</sub> sol polazeći od 15 mas% rastvora TiCl<sub>3</sub> u 10 mas% vodenom rastvoru HCl (Merck), s tim što je proces formiranja sola trajao 15, odnosno 30 časova. Dobijeni solovi su zatim upareni na peti deo zapremine i kao takvi korišćeni su za određivanje sadržaja čvrste faze i dalje za formiranje smeše solova i prevlake.

#### 4.1.1.2. *Dobijanje RuO<sub>2</sub> sola za impregnaciju ugljeničnog praha*

S obzirom na to da je neophodno vreme formiranja RuO<sub>2</sub> sola relativno dugo, i da daje malu koncentraciju oksidne faze u koloidnoj disperziji (oko 0,8 mas%), proces dobijanja sola modifikovan je za potrebe impregnacije ugljeničnog praha tako što je koncentracija HCl u reakcionoj smeši smanjena na 0,20 mol dm<sup>-3</sup>. Ova koncentracija je dovoljna da se održi stabilnost koloidne disperzije. Takođe, količina rastvorenog RuCl<sub>3</sub> je povećana na 12,5 g dm<sup>-3</sup>, a ubrzano je i mešanje reakcione smeše upotrebom magnetne mešalice. Modifikacija postupka znatno skraćuje vreme trajanja procesa formiranja sola, pa su vremena starenja sola,  $t_{th}$ , varirana u opsegu od 2,5 do 46 časova. Koncentracije oksidne faze,  $c_{of}$ , u dobijenim koloidnim disperzijama prikazane su u Tabl. 4-1. Koncentracija oksidne faze određena je na osnovu razlike u masama sola i suvog ostatka dobijenog uparavanjem sola i sušenjem nastalog ostatka na

temperaturi od 110 °C toko 24 časa. Na isti način određene su i koncentracije čvrste faze u solovima dobijenim prema proceduri iz odeljka 4.1.1.1. Kod sola koji je stario 2,5 časa dobijena je nešto manja koncentracija, dok koncentracija čvrste faze u ostalim solovima iznosi oko 11 g dm<sup>-3</sup>.

#### 4.1.1.3. Karakterizacija oksidnih solova

**HRTEM.** Mikroskopska morfološka analiza čvrste faze RuO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> solova, dobijenih po proceduri opisanoj u odeljku 4.1.1.1, obavljena je pomoću transmissionog 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.

**EDXRFS.** Kvalitativna analiza RuO<sub>2</sub> sola dobijenog po proceduri opisanoj u odeljku 4.1.1.2, a koji je stario 24 časa, obavljena je metodom energetski dispergovane fluorescentne spektroskopije x-zraka pomoću spektrometra CAMBERRA, opremljenog Si(Li) detektorom i <sup>109</sup>Cd izvorom zračenja.

**XRD.** Čvrsta faza RuO<sub>2</sub> sola dobijenog po proceduri opisanoj u odeljku 4.1.1.2, a koji je stario 24 časa, ispitivana je difrakcijom x-zraka pomoću SIEMENS D500 difraktometra sa CuKα izvorom zračenja u 2 θ opsegu upadnog ugla od 20 do 60°, pri brzini promene upadnog ugla od 0,04 ° s<sup>-1</sup>. 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.

**TGA.** Čvrsta faza RuO<sub>2</sub> sola koji je podvrgnut EDXRFS analizi ispitan je i termogravimetrijski pomoću instrumenta PERKIN-ELMER, MODEL TGS-2, u atmosferi azota pri protoku gasa od 25 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> i pri brzini promene temperature od 10 °C min<sup>-1</sup> u opsegu temperatura od sobne do 500 °C.

### 4.1.2. Formiranje RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake na titanskom substratu

U narednim odeljcima opisan je postupak formiranja binarne oksidne prevlake na titanskom substratu. Prevlaka je formirana premazivanjem titanske podloge smešom RuO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> sola napravljenom u odnosu zapremina pojedinačnih solova koji daje prevlaku sastava 40 mol% Ru - 60 mol% Ti.<sup>1</sup> U cilju ispitivanja uticaja koncentracije TiO<sub>2</sub> u prevlaci na elektrohemijske karakteristike Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda formirane su i prevlake sa različitom raspodelom TiO<sub>2</sub> kroz sloj prevlake. Ispod, odnosno preko binarne RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake, naneta je određena količina TiO<sub>2</sub>. Ovakve prevlake formirane su sa ciljem simuliranja mogućih sastava prevlaka

Tabl. 4-1. Koncentracije oksidne faze u RuO<sub>2</sub> solovima za različita vremena starenja.

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

koje su degradirane ubrzanim testom stabilnosti, imajući u vidu predložene uzroke gubitka stabilnosti anoda (odjeljak 2.3).

#### **4.1.2.1. Priprema titanske podloge**

Za potrebe ispitivanja stabilnosti Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda tokom elektrolize rastvora NaCl (odjeljak 4.2.2), kao podloga za nanošenje oksidne prevlake korišćene su titanske pločice dimenzija 2 cm × 2 cm × 1 mm. Elektrokatalitička aktivnost Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda za reakciju oksidacije fenola ispitivana je na prevlaci formiranoj sol-gel postupkom na titanskom disku prečnika 7,2 mm i debljine 1 mm. Pločice, odnosno disk, su najpre mehanički čišćeni peskanjem, a potom odmašćeni u zasićenom rastvoru NaOH u etanolu potapanjem u trajanju od 20 minuta. Nakon odmašćivanja pločice (disk) su nagrizane u vreloj 20 % HCl tokom 20 minuta i temeljno isprane vodom iz gradskog vodovoda, a zatim i destilovanom vodom. Posle sušenja na temperaturi od 60 °C, na ovako pripremljenoj površini titana formirana je oksidna prevlaka (odjeljak 4.1.2.2).

#### **4.1.2.2. Formiranje oksidne prevlake**

Na pripremljenu titansku podlogu naneta je određena količina smeše solova koja daje količinu prevlake od 0,3±0,02 mg cm<sup>-2</sup> računato kao ukupan oksid za potrebe ispitivanja stabilnosti, odnosno 1,5±0,1 mg cm<sup>-2</sup> za ispitivanje elektrokatalitičke aktivnosti. U slučaju anoda sa različitim raspodelom TiO<sub>2</sub> kroz sloj prevlake pre nanošenja RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake u količini od 0,5±0,2 mg cm<sup>-2</sup> na titanskoj osnovi je najpre formiran sloj TiO<sub>2</sub> nanošenjem TiO<sub>2</sub> sola u količini koja daje 0,3±0,02 mg cm<sup>-2</sup> TiO<sub>2</sub> (Ti/TiO<sub>2</sub>/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]). Slično, TiO<sub>2</sub> sloj je nanet u istoj (Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub>), odnosno dvostruko većoj količini u dva sloja (Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) nakon nanošenja RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake.

Nakon nanošenja predviđene količine sola, disperzna sredina je otparavana na temperaturi od 70 °C, čime se formira gel faza na podlozi. Pomoću poslednje kapi sola od potrebne količine, gel je razmazan po celoj površini podloge, pa je formiranje gela ponovljeno na temperaturi od 70 °C tokom 15 minuta.

Formirani sloj gela je zagrevan u pećnici kontinualno od 270 °C do 450 °C, držan na poslednjoj temperaturi tokom 30 minuta i potom postepeno ohlađen do sobne temperature.

U slučaju višeslojnih Ti/TiO<sub>2</sub>/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>], Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub> i Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> elektroda, svaki sloj gela je zagrevan u pećnici kontinualno od 270 °C do 385 °C i držan na poslednjoj temperaturi tokom 10 minuta. Nakon nanošenja poslednjeg sloja prevlaka je zagrevana do 450 °C umesto do 385 °C i držana na ovoj temperaturi tokom 30 minuta.

U cilju poređenja stabilnosti Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom hlorida metala, formirane su prevlake istih karakteristika (40 mol% Ru - 60 mol% Ti, 0,3±0,02 mg cm<sup>-2</sup> MeO<sub>2</sub>) premazivanjem titanske podloge rastvorom



$\text{RuCl}_3$  i  $\text{TiCl}_3$  u 2-propanolu. Termički tretman premaza bio je isti kao i u slučaju  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$  anode dobijene sol-gel postupkom.

### 4.1.3. Dobijanje i karakterizacija ugljenično-oksidnih kompozita

#### 4.1.3.1. Priprema ugljeničnog substrata za impregnaciju

Kao ugljenični substrati odabrani su komercijalni ugljenični prahovi Black Pearls 2000<sup>®</sup> (BP) i Vulcan<sup>®</sup>, tip XC-72 R, (XC), proizvođača CABOT Corp., koji nisu tretirani pre upotrebe. Prema literaturi,<sup>158</sup> 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).

Pre impregnacije ugljeničnog substrata 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  $3,0 \text{ g dm}^{-3}$ .

#### 4.1.3.2. Impregnacija ugljeničnog substrata

Impregnacija ugljeničnih prahova hidratizanim rutenijum-oksidom iz  $\text{RuO}_2$  solova pripremljenih prema proceduri opisanoj u odeljku 4.1.1.2, obavljena je tretiranjem smeša, različitog sastava, predhodno formirane suspenzije ugljeničnog praha i  $\text{RuO}_2$  solova različitog vremena starenja (odeljak 4.1.1.2) u ultrazvučnom kupatilu (El 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,  $c_{\text{IS}}$ , 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  $8,8 \text{ g dm}^{-3}$ .

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  $t_{\text{th}}$  vreme starenja  $\text{RuO}_2$  sola korišćenog za impregnaciju, u časovima (za  $t_{\text{th}} = 2,5 \text{ h}$  korišćena je oznaka 2).

#### 4.1.3.3. 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  $c_{15}$  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.

#### **4.1.3.4. Morfološka i fizičko-hemijska karakterizacija kompozita**

**SEM.** Izgled površine kompozitnih i ugljeničnih slojeva (sušenih i termički netretiranih), formiranih na mesinganoj podlozi prema proceduri za pripremu elektrodnog sloja (odjeljak 4.2.1), ispitivan je skenirajućim elektronskim mikroskopom marke JEOL, model JSM-T20, pri naponu ubrzanja elektrona od 20 kV.

**XRD i TGA.** BP/R 24 kompozit koji je dobijen pri  $c_{15}$  koncentraciji od  $5,5 \text{ g dm}^{-3}$  i termički tretiran na različitim temperaturama ispitivan je difrakcijom x-zraka na način koji je opisan u odeljku 4.1.1.3 za XRD analizu oksidnog sola (bez naknadnog rastvaranja u etanolu). TGA analiza ovog kompozita (termički netretiranog) takođe je obavljena prema proceduri opisanoj u istom odeljku.

## **4.2. Elektrohemijaska ispitivanja**

Sva elektrohemijaska merenja obavljena su u jednodelnoj ili dvodelnoj elektrohemijaskoj ćeliji. U posebnom odeljku dvodelne ćelije koja je korišćena za neke od eksperimenata bila je smeštena pomoćna elektroda. Potencijal radne elektrode uvek je registrovan prema zasićenoj kalomelovoj elektrodi (ZKE) i svi potencijali u radu iskazani su na ZKE skali. Pomoćna elektroda bila je od platine, u obliku pločice, folije ili mrežice. Za eksperimente u kojima je elektrolit deaerisan ćelija je bila opremljena i staklenom fritom za uvođenje azota u elektrolit. Svi eksperimenti obavljeni su na sobnoj temperaturi ( $20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), osim ubrzanog testa stabilnosti (UTS) kada je temperatura elektrolita iznosila  $33 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **4.2.1. Radne elektrode**

- I.* U eksperimentima ispitivanja stabilnosti i uticaja degradacije na elektrohemijaska svojstva  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$  anode, radna elektroda bila je oblika pločice koja je postavljena u metilmetakrilatni nosač. Nosač je obezbeđivao radnu površinu anode od  $0,785 \text{ cm}^2$ . Pločica je bila izložena elektrolitu samo sa jedne strane, a strujni kontakt je uspostavljen preko titanskog vrata pločice koji je kroz nosač izlazio iznad površine elektrolita.
- II.* Elektrokatalitička aktivnost ATA za reakciju oksidacije fenola ispitivana je na elektrodi oblika diska u formi rotirajuće disk elektrode. Nakon formiranja  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  prevlake na titanskom disku, ovaj je utisnut u politetrafluoretilenski nosač, koji je potom postavljen na rotator marke *Tacussel*.
- III.* Kompozitni elektrodni sloj formiran je na rotirajućim disk elektrodama od zlata i staklastog ugljenika, koji su služili kao strujni konektori. Utvrđeno je da materijal strujnog konektora ne utiče na svojstva kompozitnog elektrodnog sloja formiranog nanošenjem

vodene suspenzije kompozita. Koncentracija čvrste faze u suspenziji iznosila je  $3,0 \text{ g dm}^{-3}$ , a suspenzija je formirana u ultrazvučnom kupatilu korišćenom za impregnaciju ugljeničnog substrata (odeljak 4.1.3.1) tokom jednog časa. Naneta je količina suspenzije koja odgovara količini kompozita od  $0,233 \text{ mg cm}^{-2}$ . Nanešena suspenzija je sušena na sobnoj temperaturi. Na osušeni kompozitni sloj potom je nanet rasvor dobijen mešanjem alkoholnog rastvora Nafiona® (5 mas%, 1100 E.W., Aldrich) i vode u zapreminskom odnosu 1:10. Rastvor nafiona je sušen na sobnoj temperaturi tokom 12 časova, čime je formiran sloj Nafiona® preko kompozitnog sloja, koji obezbeđuje prijanjanje kompozitnog sloja za strujni konektor.

#### 4.2.2. Merne tehnike, elektroliti i instrumenti

*UTS.* Stabilnost Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda ispitivana je ubrzanim testom stabilnosti, koji podrazumeva galvanostatsku elektrolizu  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl, pH 2, pri gustini struje od  $0,70 \text{ A cm}^{-2}$ . Tokom UTS na anodi se izdvajaju kiseonik i hlor uz paralelnu degradaciju anode, pa se kraj radnog veka anode na kraju UTS registruje kao nagli porast anodnog potencijala. Kao izvor struje korišćen je ispravljač UNIS TOS, model RLU 01-30/10. Promene u elektrohemijским svojstvima anode, koje su rezultat UTS, registrovane su povremenim prekidanjem UTS, ispiranjem i ispitivanjem elektrode metodama navedenim u daljem tekstu ovog odeljka. Test je prekidan nakon svakog dodatnog povišenja anodnog potencijala za 20 %.

*CV.* Sveže pripremljene i degradirane Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anode, kao i anode sa različitim raspodelom TiO<sub>2</sub> kroz anodnu prevlaku, ispitivane su metodom ciklične voltametrije u  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  HClO<sub>4</sub> i  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl, pH 2, pri različitim brzinama promene potencijala. Ciklični voltamogrami su registrovani u petom voltametrijskom ciklusu, koji je odgovarao stacionarnom voltametrijskom odzivu.

Elektrokatalitička aktivnost Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anode za reakciju oksidacije fenola ispitivana je cikličnom voltametrijom u rastvoru  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH.

Karakteristike kompozita i ugljeničnih materijala ispitivane su metodom CV u deaerisanim rastvorima  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  HClO<sub>4</sub> i  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Sva ispitivanja metodom CV obavljena su na sobnoj temperaturi.

*Polarizaciona merenja.* Aktivnost Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda i anoda sa različitim raspodelom TiO<sub>2</sub> kroz anodnu prevlaku, za reakcije izdvajanja hlora (RIH) i kiseonika (RIK), kao i oksidacije fenola, ispitivana je polarizacionim merenjima u  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl, pH 2 (RIH),  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  HClO<sub>4</sub> i  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (RIK), odnosno  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH (oksidacija fenola). Merenja su obavljena kvazistacionarno, anodnom linearnom promenom potencijala brzinom od  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

*Hronoamperometrija.* Hronoamperometrijskim merenjima ispitivana je reakcija oksidacije fenola i proces kapacitivnog punjenja Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anode na potencijalu od  $1,0 \text{ V}$  u  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, odnosno  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Neposredno pre polarizacionih i hronoamperometrijskih merenja anode su držane na potencijalu od 0,85 V (RIH, RIK) i 0,70 V (oksidacija fenola) tokom 15 minuta.

Ispitivanja metodom CV, kao i polarizaciona i hronoamperometrijska merenja, obavljena su na potenciostatima AG&G PAR, model 273A; PINE, model RDE4; i BAS, model CV-27. Odzivi elektroda beleženi su na x-y pisaču.

*SEI*. Kapacitivno impedansno ponašanje Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda i kompozita, kao i Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anode nakon ciklično-voltametrijskih i hronoamperometrijskih merenja u rastvoru fenola, ispitivano je metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije na potencijalu od 0,55 V, u 0,50 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 0,50 mol dm<sup>-3</sup> NaCl, pH 2. Impedansno ponašanje Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda i anoda sa različitom raspodelom TiO<sub>2</sub> kroz anodnu prevlaku pri RIH i RIK ispitivano je na potencijalima od 1,15 i 1,25 V u 1,0 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> i 0,50 mol dm<sup>-3</sup> NaCl, pH 2, respektivno.

SEI merenja obavljena su pomoću potenciostata/galvanostata AG&G PAR, model 273A, povezanog sa *lock-in* 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 ±10 mV, u opsegu učestanosti između 100 kHz i 3,0 mHz. Podaci su prikupljeni i obrađivani pomoću odgovarajućih računarskih programa.

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati istraživanja prikazani su u okviru tri zasebne celine. Najpre su dati rezultati karakterizacije RuO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> solova korišćenih za dobijanje ispitivanih elektrodnih materijala, zatim rezultati istraživanja elektrohemijskih svojstava RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> aktivne prevlake na titanu, a na kraju kapacitivnih karakteristika ugljenično-oksidge kompozita.

### 5.1. Karakterizacija oksidnih solova

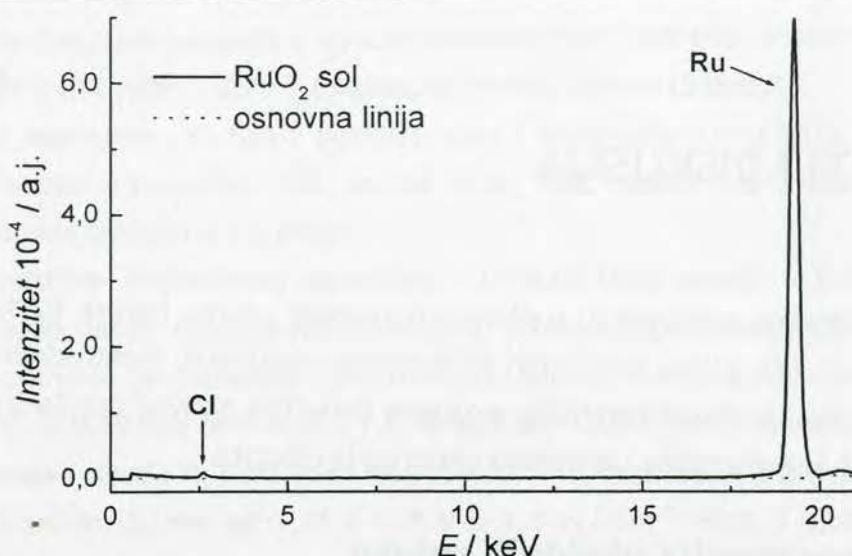
Uticao vremena starenja solova na morfologiju čvrste faze RuO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> solova ispitivan je metodom HRTEM. RuO<sub>2</sub> sol, formiran modifikovanim postupkom forsirane hidrolize, ispitivan je i metodama EDXRF, XRD i TGA.

#### 5.1.1. Karakterizacija RuO<sub>2</sub> sola

Tokom procesa forsirane hidrolize hloridi metala se postepeno prevode u čvrstu oksidnu fazu. Proces formiranja nove faze počinje formiranjem nukleusa, oko kojih se zatim nagomilavaju oksidni proizvodi hidrolize. Proces formiranja nukleusa odigrava se tokom početnog, tzv. indukcionog vremena. Vreme neophodno za formiranje nukleusa zavisi od uslova pod kojima se odigrava proces forsirane hidrolize, kao što su kiselost disperzne sredine, koncentracija polaznog materijala, temperatura i brzina mešanja reakcione smeše.<sup>8,9</sup> Ispitivanjem elektrokatalitičke aktivnosti i stabilnosti, kao kapacitivnih karakteristika RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlaka dobijenih od RuO<sub>2</sub> solova različitog vremena starenja, pokazano je da indukciono vreme za formiranje RuO<sub>2</sub> sola iz rastvora hlorida velike kiselosti (~ 5 mol dm<sup>-3</sup> HCl) iznosi oko 45 h.<sup>1,157</sup> Pri formiranju RuO<sub>2</sub> sola iz rastvora višestruko manje kiselosti znatno se skraćuje indukciono vreme, zbog bržeg rasta nukleusa.

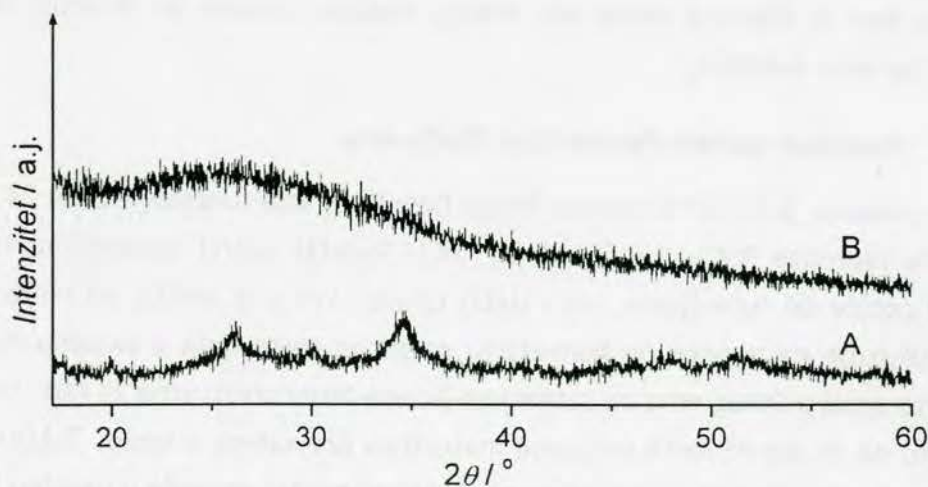
##### 5.1.1.1. *Hemijski sastav čvrste faze RuO<sub>2</sub> sola*

Na Sl. 5-1 prikazan je EDXRF spektar čvrste faze RuO<sub>2</sub> sola nastalog nakon 24 h trajanja procesa forsirane hidrolize RuCl<sub>3</sub> u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> HCl. Spektar sadži 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. Zaključuje se da je 24 h starenja sola dovoljno da se gotovo sav polazni materijal prevedu u oksidnu fazu.



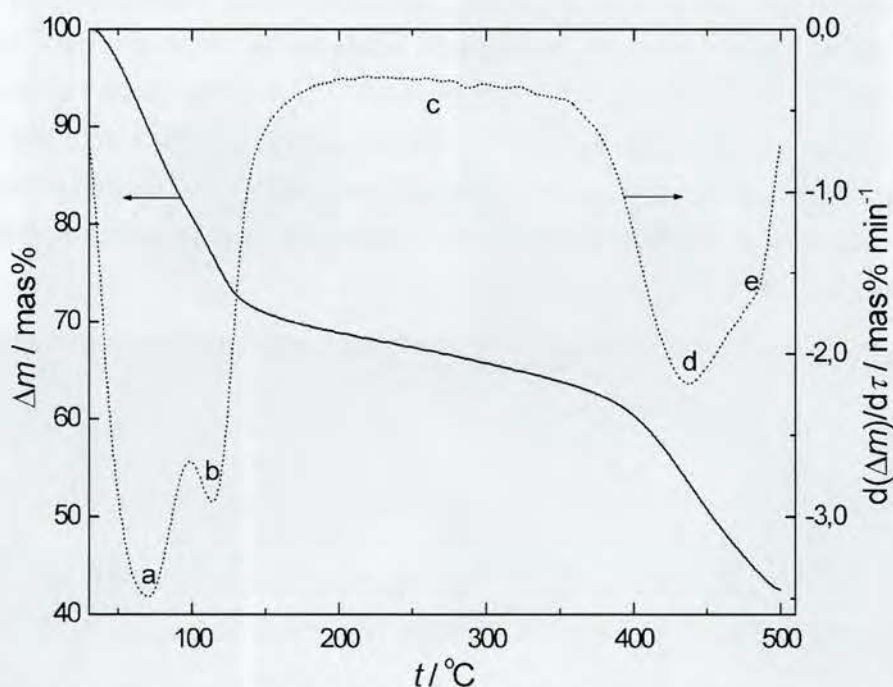
Sl. 5-1. EDXRFs spektar čvrste faze  $\text{RuO}_2$  sola koji je stario 24 h. Izvor zračenja:  $^{109}\text{Cd}$ . Vreme izlaganja: 700 s.

XRD dijagrami čvrste faze istog sola, čiji je EDXRFs spektar dat na Sl. 5-1, prikazani su na Sl. 5-2. Na difraktogramu čvrste faze sola dobijene uparavanjem pripremljenog sola do suva, a potom sušene na temperaturi od  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , uočavaju se slabo izraženi, široki difrakcioni maksimumi sa najintenzivnijom linijom pri  $2\theta$  od oko  $34^\circ$  (Sl. 5-2-A). Ovi difrakcioni maksimumi odgovaraju  $\alpha\text{-RuCl}_3$ ,<sup>159</sup> što ukazuje na prisustvo polaznog materijala u pripremljenom solu. Difraktogram ne ukazuje na prisustvo kristalnog rutenijum-oksida. Naknadnim rastvaranjem čvrste faze u etanolu i otparavanjem rastvarača, dobija se čvrsta faza koja ne pokazuje navedene difrakcione maksimume (Sl. 5-2-B). Ovo pokazuje 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 pri  $2\theta$  od oko  $26^\circ$ , što ukazuje na prisustvo sitnih, hidratiranih oksidnih čestica.



Sl. 5-2. Difraktogrami X-zraka za čvrstu fazu nastalu uparavanjem do suva  $\text{RuO}_2$  sola koji je stario 24 h (A) i čvrstu fazu rastvorenu u etanolu nakon uparavanja (B).

Termogravimetrijski dijagram čvrste faze sola prikazan je na Sl. 5-3. 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<sub>2</sub> sola, sušena na temperaturi od 130 °C tokom 24 h, pri stajanju na vazduhu lako apsorbira vodu iz atmosfere i ponovo prelazi u sol fazu, što znači da je gel faza pripremljenog sola nestabilna na ovoj temperaturi, tj. reverzibilno prelazi u sol fazu. Ovo ukazuje na visoku hidratisanost oksidne faze pripremljenog sola. Na diferencijalnoj TGA krivoj u pomenutom temperaturnom intervalu uočavaju se dva minimuma (tačke *a* i *b* na Sl. 5-3), 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*).



Sl. 5-3. TGA i diferencijalna TGA kriva za čvrstu fazu RuO<sub>2</sub> sola koji je stario 24 h.

Pri daljem povišenju temperature otpočinje veoma spor proces koji se odigrava u širokom temperaturnom opsegu od 130 do 380 °C (plato *c* na Sl. 5-3). 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 ne iznosi više od 10 %, što bi moglo da odgovara gubitku jednog molekula vode iz dihidrata (7,5 %) ali i iz monohidrata (8,0 %).

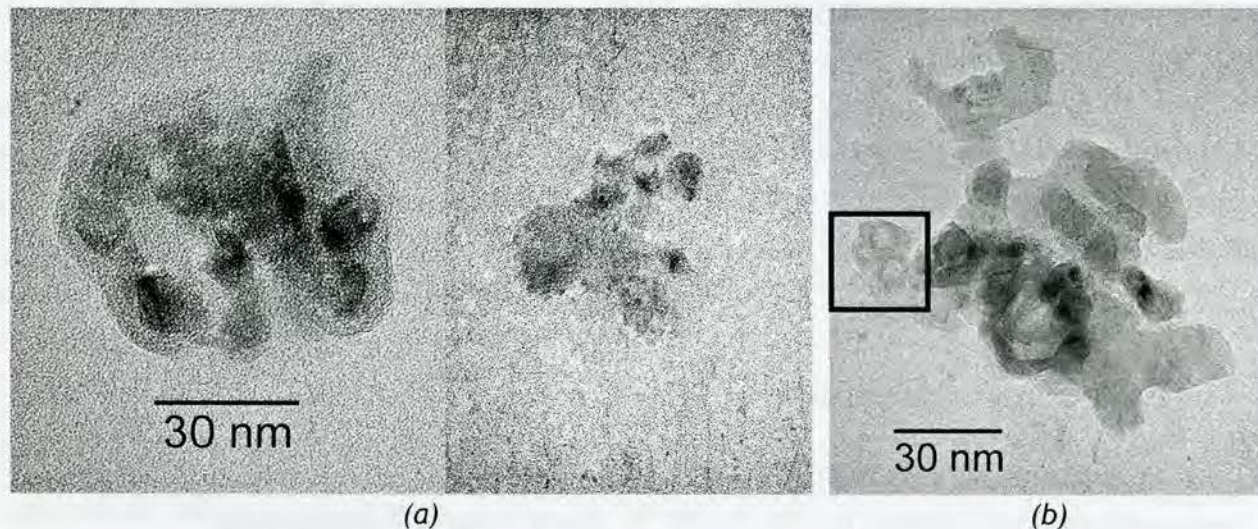
Znatno brži procesi u odnosu na proces gubitka kristalne vode otpočinju na temperaturama višim od 400 °C. Relativno brz proces, koji se završava na temperaturi od oko 450 °C,

dovodi do gubitka mase od oko 8 % (minimum *d*), dok nešto sporiji proces na temperaturi od 485 °C prouzrokuje gubitak mase od oko 11 % (interval *d-e*). Prvi proces odgovara gubitku jednog molekula vode iz monohidrata, dok bi drugi mogao da se pripíše 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  $\text{RuO}_2$  solu. Ovo je nešto veći sadržaj od onog procenjenog na osnovu EDXRFS spektra čvrste faze sola (Sl. 5-1). Razlika je razumljiva ukoliko se uzme u obzir da je apsorpcioni maksimum za hlor slabo izražen na spektru sa Sl. 5-1.

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

### 5.1.1.2. Morfologija čestica $\text{RuO}_2$ sola

S obzirom da se proces formiranja  $\text{RuO}_2$  sola iz rastvora manje kiselosti relativno brzo završava, za HRTEM karakterizaciju čestica sola odabrani su solovi dobijeni iz rastvora veće kiselosti ( $\sim 5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ ). U ranijim istraživanjima<sup>1,9,157</sup> utvrđeno je da najveću realnu i elektrohemijski aktivnu površinu ima  $\text{RuO}_2$ - $\text{TiO}_2$  prevlaka dobijena iz  $\text{RuO}_2$  sola koji je stario 46 h. Površina prevlake opada za vremena starenja duža od 46 h, a najmanja je za prevlaku dobijenu iz  $\text{RuO}_2$  sola koji je najduže stario - 94 h. HRTEM fotografije solova koji su starili 46 h i 94 h prikazane su na Sl. 5-4.



Sl. 5-4. HRTEM fotografije  $\text{RuO}_2$  sola koji je stario 46 h (a) i 94 h (b).

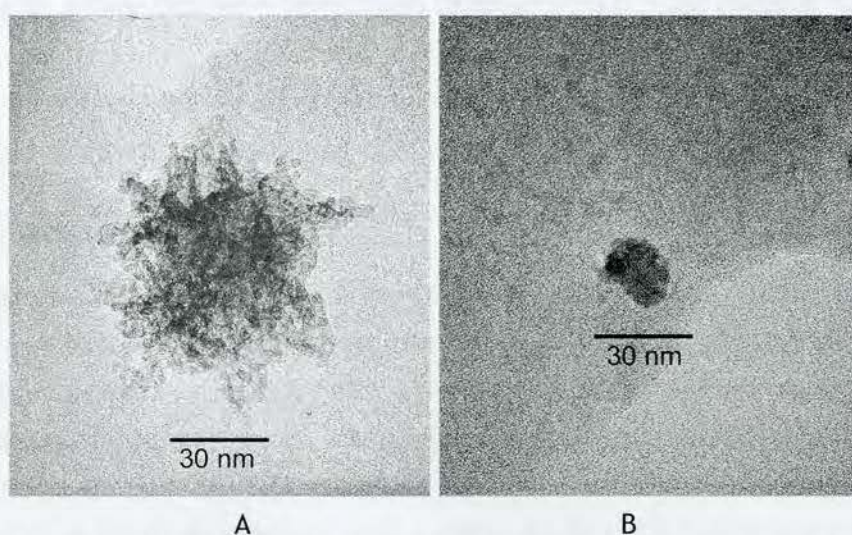
Čestice su grupisane u aglomerate nepravilnog oblika. Za kraće vreme starenja najveći je udeo čestica približno sfernog oblika veličine oko 10 nm, dok se za duže vreme starenja registruje najviše čestica nepravilnog oblika, veličine od oko 20 nm. Kod ovih poslednjih uočljiv je i viši stepen kristaliničnosti, kao i finija struktura. Naime, u volumenu čestice uočavaju se delovi različite osvetljenosti (deo Sl. 5-4b uokviren pravougaonikom), sa jasnom granicom između centralnog dela i dela čestice koji je bliže obodu. Centralni deo je veličine oko 10 nm,



što odgovara veličini čestice dobijene pri kraćem vremenu starenja (Sl. 5-4a). Idući ka obodu, uočavaju se delovi čestice nastali nagomilavanjem materijala tokom produžene forsirane hidrolize, u vremenu od 46 do 94 h.

### 5.1.2. Mikroskopska karakterizacija $\text{TiO}_2$ sola

Na osnovu elektrohemijskih svojstava  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  prevlaka dobijenih iz  $\text{TiO}_2$  solova različitog vremena starenja i  $\text{RuO}_2$  sola koji je stario 46 h, zaključeno je da najmanju realnu i elektrohemijski aktivnu površinu ima prevlaka dobijena od  $\text{TiO}_2$  sola koji je stario 15 h.<sup>1,9,157</sup> Sa produženjem vremena starenja dobijaju se prevlake veće realne površine. Najveću površinu imaju prevlake dobijene iz  $\text{TiO}_2$  sola koji je najduže stario - 30 h. HRTEM fotografije  $\text{TiO}_2$  solova koji su starili 15 i 30 h prikazane su na Sl. 5-5.



Sl. 5-5. HRTEM fotografije  $\text{TiO}_2$  sola koji je stario 15 (A) i 30 h (B).

HRTEM fotografija sola koji je stario 15 h prikazuje aglomerat u kome preovladava veliki broj sfernih čestica veličine od oko 5 nm. Nakon 30 h starenja uočava se čestica veličine oko 25 nm (Sl. 5-5B).

Na osnovu predhodnih ispitivanja elektrohemijskih svojstava  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  prevlake na titanu dobijenih sol-gel postupkom<sup>1,9,157</sup> i ovde prikazane HRTEM karakterizacije solova zaključuje se da se najaktivnije i najstabilnije prevlake dobijaju od  $\text{RuO}_2$  sola što sitnijih i  $\text{TiO}_2$  sola što krupnijih čestica. Iz tog razloga za dalja istraživanja formirane su prevlake od  $\text{RuO}_2$  sola koji je stario 46 h i  $\text{TiO}_2$  sola koji je stario 30 h.

## 5.2. Neke elektrohemijske karakteristike Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda

U ovom odeljku prikazani su rezultati ispitivanja nekih elektrohemijskih svojstava ATA, pre svega stabilnosti anode tokom elektrolize rastvora NaCl, što uslovljava njihov ograničen vek trajanja. U zasebnom delu prikazani su rezultati ispitivanja elektrokatalitičke aktivnosti ATA dobijene sol-gel postupkom za reakciju oksidacije fenola.

### 5.2.1. Ispitivanje stabilnosti anode

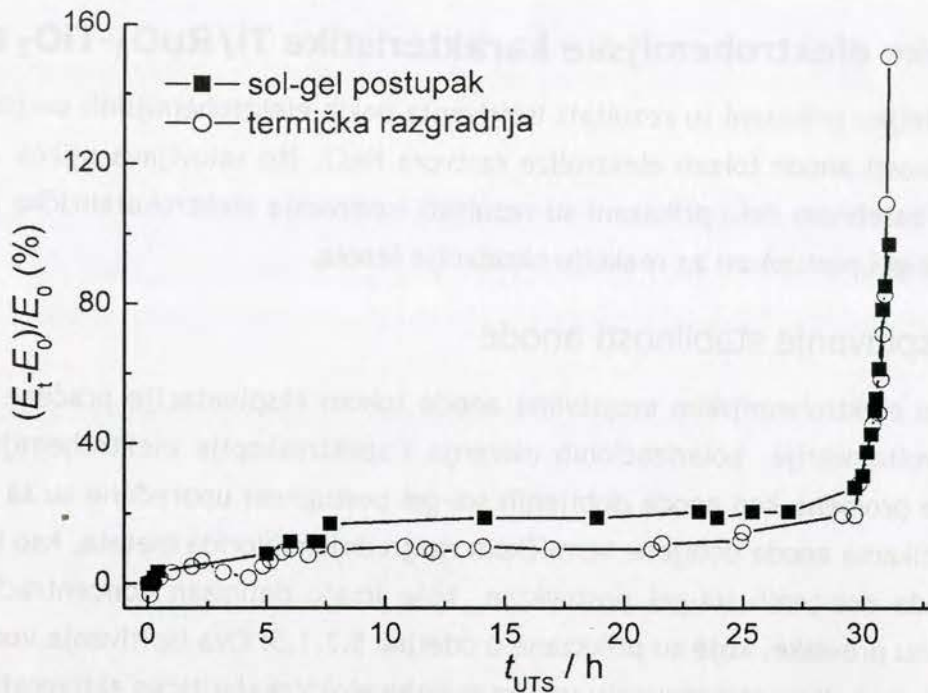
Promene u elektrohemijskim svojstvima anode tokom eksploatacije praćene su metodama ciklične voltometrije, polarizacionih merenja i spektroskopije elektrohemijske impedancije. Uočene promene kod anoda dobijenih sol-gel postupkom upoređene su sa promenama u karakteristikama anode dobijene termičkom razgradnjom hlorida metala, kao i sa karakteristikama anoda dobijenih sol-gel postupkom, koje imaju definisan koncentracioni profil TiO<sub>2</sub> kroz debljinu prevlake, koje su prikazane u odeljku 5.2.1.5. Ova ispitivanja vođena su sa ciljem da doprinesu boljem razumevanju uzroka gubitka elektrokatalitičke aktivnosti ATA.

#### 5.2.1.1. Ubrzani test stabilnosti

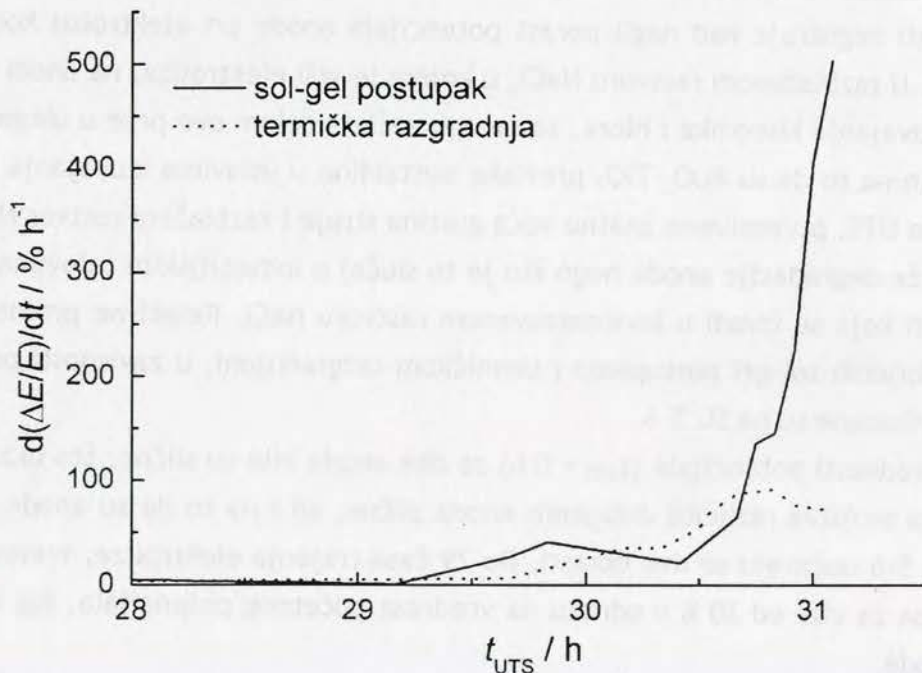
Ubrzanim testom stabilnosti vršena je kontrolisana degradacija anoda, tokom koje se gubitak aktivnosti registruje kao nagli porast potencijala anode pri elektrolizi konstantnom gustinom struje. U razblaženom rastvoru NaCl, u kojem se vrši elektroliza, na anodi se odigravaju reakcije izdvajanja kiseonika i hlora, sa mnogo većim udelom ove prve u ukupnoj gustini struje. S obzirom na to da su RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake nestabilne u uslovima izdvajanja kiseonika, uslovi elektrolize UTS, prvenstveno znatno veća gustina struje i razblaženi rastvor NaCl, dovode do znatno brže degradacije anoda nego što je to slučaj u industrijskim uslovima u hlor-alkalnoj elektrolizi koja se izvodi u koncentrovanom rastvoru NaCl. Relativne promene potencijala anoda dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom, u zavisnosti od vremena trajanja UTS, prikazane su na Sl. 5-6.

Početne vrednosti potencijala ( $t_{UTS} = 0$  h) za obe anode bile su slične, što ukazuje na to da su katalitička svojstva različito dobijenih anoda slične, ali i na to da su anode sličnih otpornosti. Na Sl. 5-6 uočavaju se dve oblasti. Do 29 časa trajanja elektrolize, vrednost potencijala ne odstupa za više od 20 % u odnosu na vrednost početnog potencijala, što ukazuje na stabilan rad anode.

Degradacija anoda koja se manifestuje kao nagli porast potencijala posle 30 časova trajanja elektrolize, prouzrokovana je značajnim povećanjem otpornosti anode. Na samom kraju elektrolize, posle 30,5 h, potencijal anode dobijene sol-gel postupkom znatno brže raste, što se vidi iz zavisnosti diferencijalnih promena relativne vrednosti potencijala sa vremenom, Sl. 5-7. Brzina promene potencijala anode dobijene termičkom razgradnjom je približno konstantna u istom periodu. Ovo ukazuje na različite mehanizme degradacije dveju anoda.



Sl. 5-6. *Relative promene u anodnom potencijalu tokom ubrzanog testa stabilnosti za anode dobijene sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom. Elektrolit:  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ , pH 2,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Gustina struje:  $0,70 \text{ A cm}^{-2}$ .*



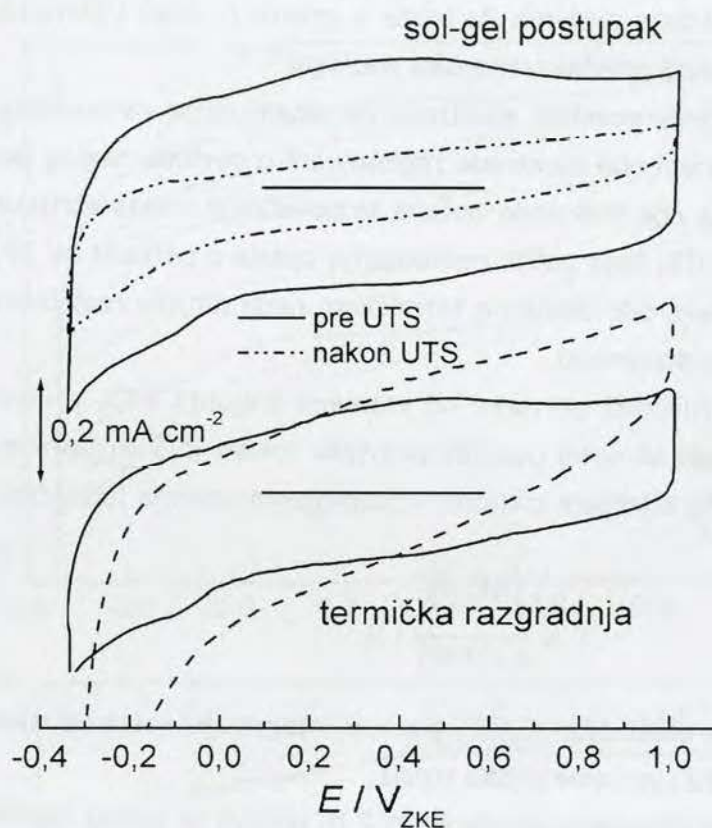
Sl. 5-7. *Diferencijalna vremenska promena relativne vrednosti anodnog potencijala u zavisnosti od vremena trajanja elektrolize tokom UTS.*

Ključne promene tokom UTS, kao i razlike u ponašanju anoda dobijenih različitim postupcima događaju se nakon 29 časova trajanja UTS. Iz tog razloga relevantna elektrohemijiska svojstva anoda su vezana za početak UTS i interval od 29 časova do potpunog kraja radnog veka anode.

### 5.2.1.2. Ispitivanje karakteristika elektrode tokom ubrzanog testa stabilnosti cikličnom voltametrijom

Ciklični voltamogrami anoda dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom, koji su registrovani u 1,0 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> pre i nakon UTS ( $t_{\text{UTS}} = 31$  h), prikazani su na Sl. 5-8.

Ciklični voltamogrami obe anode za stanje pre testa imaju uobičajen oblik koji se registruje za elektrode na bazi RuO<sub>2</sub>,<sup>3,5,36,41</sup> karakterističan za pseudokapacitivno ponašanje u oblasti potencijala stabilnosti elektrolita (odeljak 2.2.2.2.1).



Sl. 5-8. Ciklični voltamogrami registrovani pre i nakon ubrzanog testa stabilnosti u 1,0 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> na sobnoj temperaturi za anode dobijene sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom. Brzina promene potencijala: 20 mV s<sup>-1</sup>.

Na Sl. 5-8 se uočavaju veće gustine struje pre UTS za elektrodu dobijenu sol-gel postupkom nego za elektrodu dobijenu termičkom razgradnjom. Pored toga voltamogram ove prve je simetričniji u odnosu na x-osu. Ovo znači da elektroda dobijena sol-gel postupkom poseduje veću elektrohemijski aktivnu površinu zbog veće realne površine, odnosno sitnozrnije strukture. S druge strane, manja simetričnost u odnosu na x-osu ukazuje na veću otpornost elektrode dobijene termičkom razgradnjom.

Kao rezultat degradacije tokom UTS, voltametrijska struja za elektrodu dobijenu sol-gel postupkom značajno se smanjuje, uz narušavanje simetrije voltamograma, odnosno značajno se smanjuje elektrohemijski aktivna površina i povećava omska otpornost elektrode. Takođe, široki reverzibilni vrh u oblasti potencijala od 0,20 do 0,50 V, koji je posledica redoks prelaza

rutenijuma kao aktivne komponente prevlake,<sup>3,48</sup> je manje izražen, što je posledica smanjenja sadržaja rutenijuma u prevlaci tokom elektrolize rastvora NaCl. Prevlaka postaje bogatija titan-oksikom koji je neprovodan, što dovodi do porasta omske otpornosti prevlake.

Promene u elektrohemijски aktivnoj površini izazvane degradacijom elektrode dobijene termičkom razgradnjom nisu toliko očigledne pošto voltamogram ove elektrode registrovan nakon UTS ima veoma narušenu simetriju. Očigledno je da ova anoda nakon degradacije ima veću otpornost nego anoda dobijena sol-gel postupkom. Razlog povećane otpornosti verovatno nije samo smanjenje sadržaja aktivnih Ru vrsta u prevlaci, nego i formiranje neprovodnog sloja titan-oksida u međufazi prevlaka/titanska podloga.<sup>4,115</sup>

Elektrohemijски aktivna površina elektrode ne smanjuje se ravnomerno tokom eksploatacije. Ciklični voltamogrami obe elektrode registrovani u periodu naglog porasta potencijala prikazani su na Sl. 5-9. Za obe elektrode uočava se povećanje voltametrijske struje u periodu od 0 do 29,7 h trajanja UTS, koja zatim ravnomerno opada u periodu od 29,7 do 31,1 h. Izuzetak je voltamogram elektrode dobijene termičkom razgradnjom registrovan na kraju testa ( $t_{UTS} = 31,1$  h) zbog velike otpornosti.

Iz zavisnosti kapacitivnosti prevlake od vremena trajanja UTS, prikazanih na Sl. 5-10, promene u elektrohemijски aktivnoj površini prevlaka tokom UTS su jasnije uočljive. Kapacitivnost je izračunata integraljenjem cikličnih voltamograma prema jednačini:

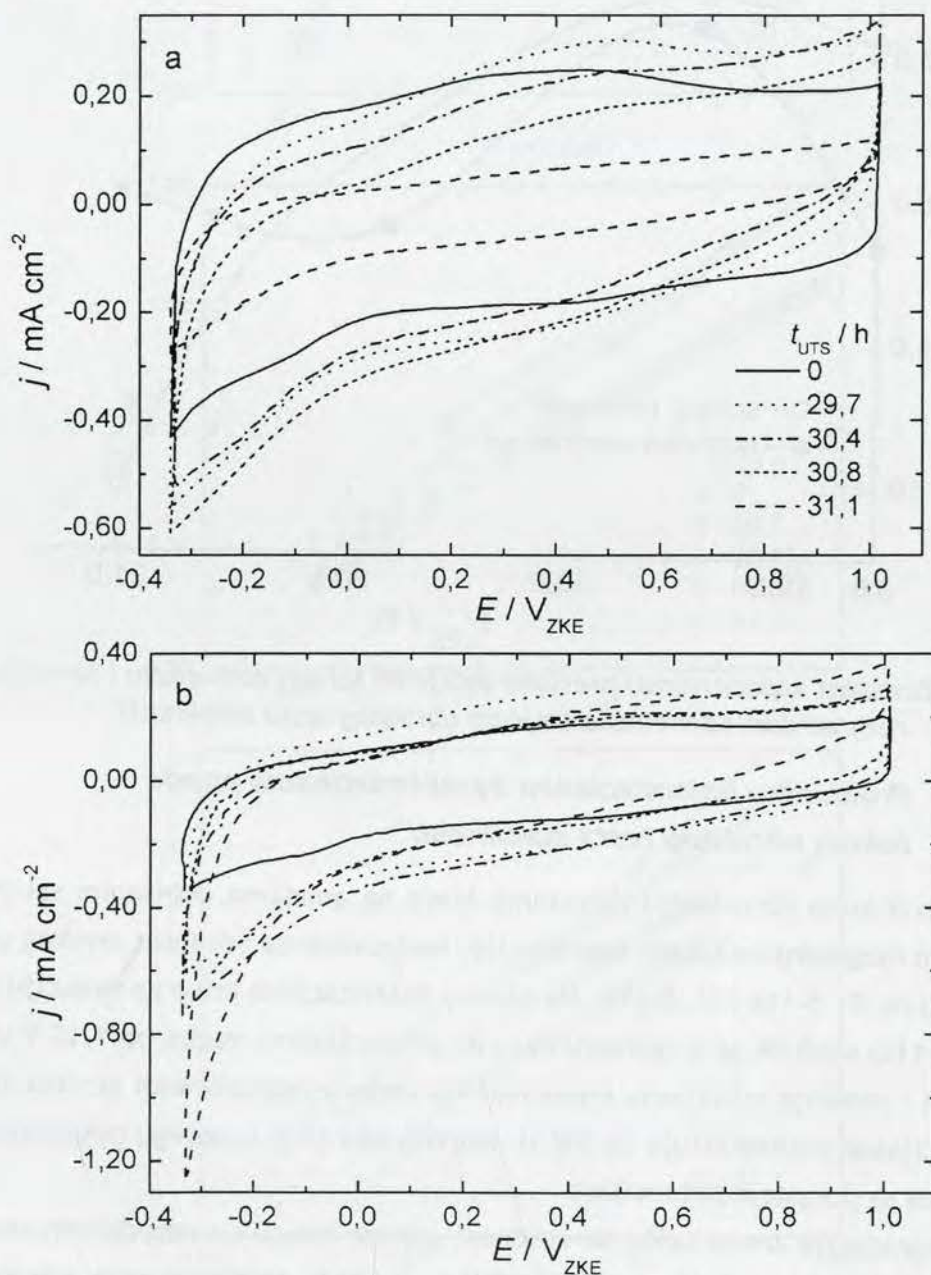
$$C = \frac{\int_{E'}^E I(E) dE}{Av(E-E')} \quad (5-1)$$

gde je  $A$  radna površina elektrode,  $E$  i  $E'$  granice integracije voltametrijske krive,  $v$  brzina promene potencijala, a  $I(E)$  voltametrijska struja.

U periodu stabilnog ponašanja anode (0-29,7 h) uočava se porast kapacitivnosti obe prevlake u odnosu na kapacitivnost pre početka UTS. Porast je izraženiji za elektrodu dobijenu termičkom razgradnjom. U periodu od 29,7 do 30,5 h kapacitivnost obe elektrode opada. Nakon 30,5 h kapacitivnost elektrode dobijene sol-gel postupkom i dalje opada, dok stvarna vrednost kapacitivnosti određena iz razmenjene količine naelektrisanja u voltamogramu elektrode dobijene termičkom razgradnjom zbog narušene simetrije voltamograma, odnosno velike otpornosti ove elektrode, nije sigurna. Vrednosti prividne kapacitivnosti u periodu od 30,5 do 31,1 h imaju približno iste vrednosti kao i kapacitivnost registrovana za 30,5 h.

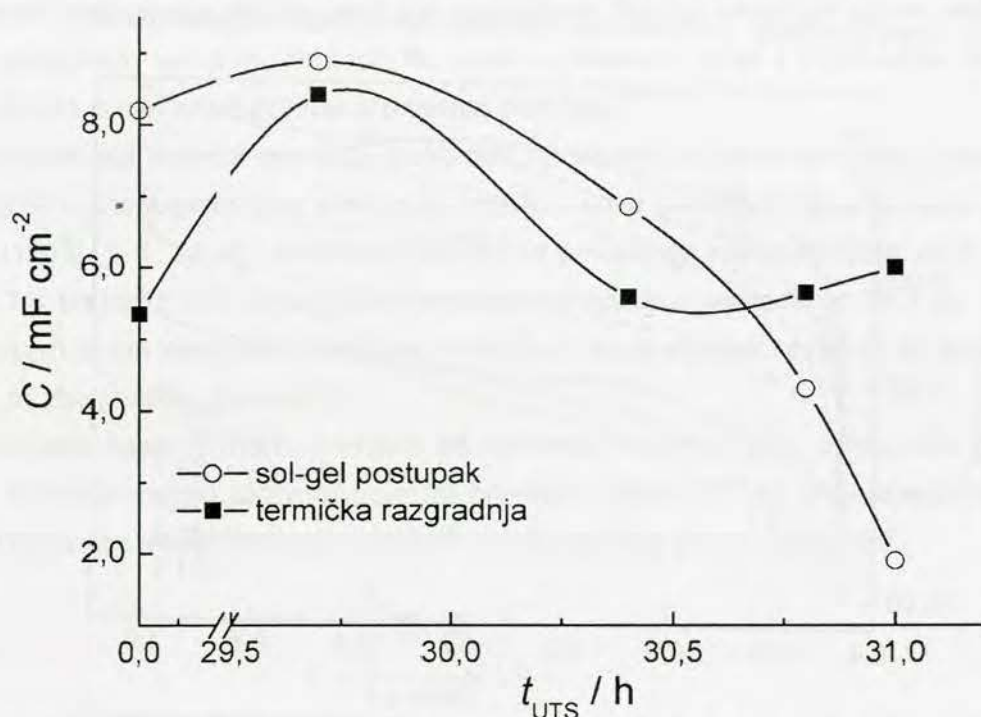
Razvijanje elektrohemijски aktivne površine u periodu stabilnog ponašanja anode može se objasniti povećanjem realne površine anode, usled rastvaranja aktivnih Ru mesta sa površine prevlake i povećanja hrapavosti prevlake. Pored toga, rastvaranje aktivnih mesta na ulazu u pore i pukotine dovodi do proširivanja ulaza, što olakšava prodor elektrolita u dubinu prevlake, u kojoj još uvek ima dovoljno aktivnih Ru mesta. Na ovaj način degradacija anode doprinosi povećanju elektrohemijски aktivne površine pri određenoj brzini promene poten-

cijala, u poređenju sa površinom pre degradacije. Dalje, raspodela aktivnih mesta po dubini prevlake nije ravnomerna. Sadržaj aktivne RuO<sub>2</sub> komponente u delovima prevlake koji su bliže površini je manji od nominalnog, a povećava se idući od površine ka dubini prevlake, zbog difuzije TiO<sub>2</sub> u čvrstoj fazi ka površini prevlake tokom njenog termičkog formiranja.<sup>4,36</sup> Sastav RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> binarnog oksida kroz zapreminu je ravnomerniji za sol-gel dobijene okside.<sup>12</sup> Zbog krupnozrnije strukture, a samim tim i širih pora i pukotina, kao i zbog većeg sadržaja aktivne komponente u unutrašnjosti prevlake, efekat razvijanja elektrohemijski aktivne površine degradacijom je stoga izraženiji za elektrodu dobijenu termičkom razgradnjom.



Sl. 5-9. Ciklični voltamogrami elektroda dobijenih sol-gel postupkom (a) i termičkom razgradnjom (b) registrovani u karakterističnim vremenima tokom UTS. Elektrolit:  $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ , sobna temperatura. Brzina promene potencijala:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Nakon razvijanja elektrohemijski aktivne površine tokom perioda stabilnog ponašanja anode, elektrohemijski aktivna površina se smanjuje (Sl. 5-10) u periodu naglog porasta potencijala (Sl. 5-6) pri samom kraju radnog veka anode (29,7-31,1 h). U ovom periodu dolazi do značajnog rastvaranja aktivne komponente kroz dubinu prevlake i erozije prevlake, ali i do znatnog porasta otpornosti anode dobijene termičkom razgradnjom u odnosu na anodu dobijenu sol-gel postupkom, što ukazuje na razliku u mehanizmu degradacije.

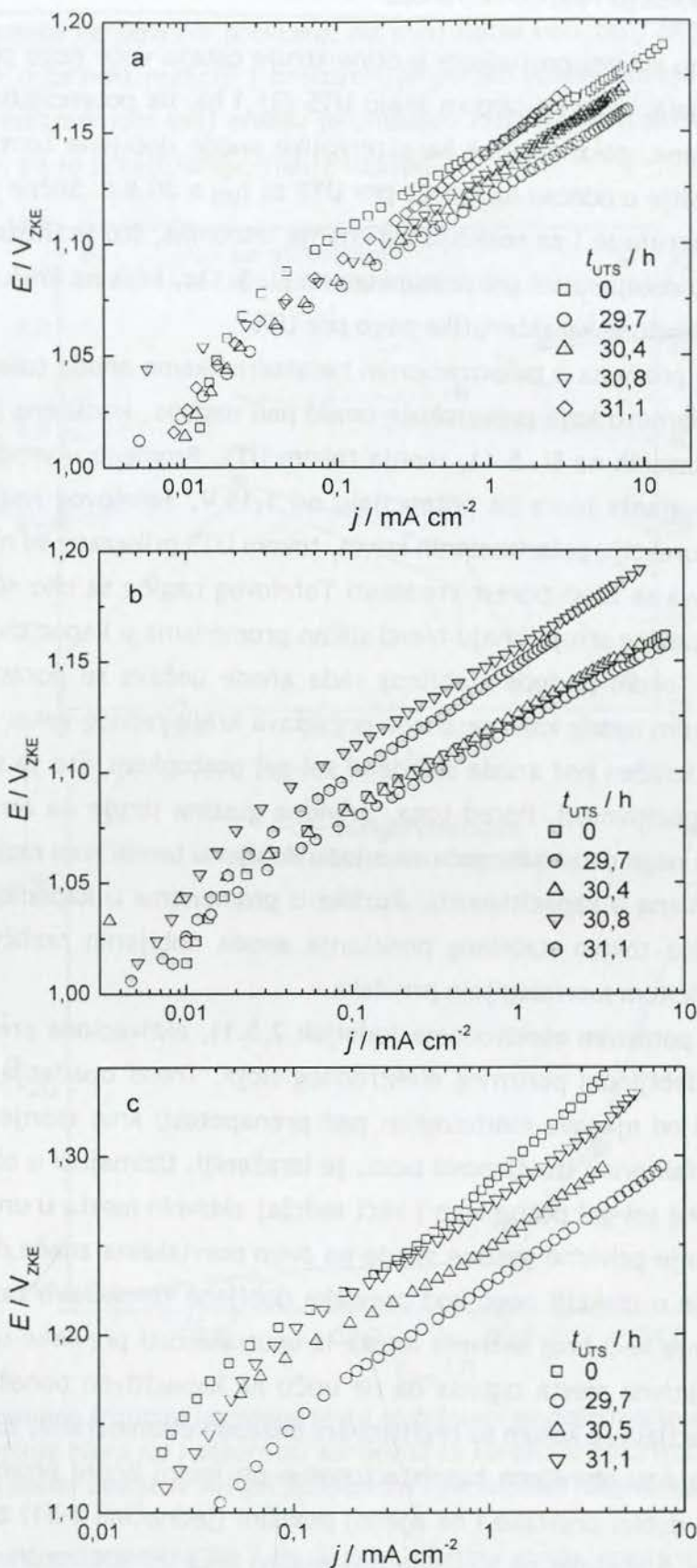


Sl. 5-10. Zavisnost kapacitivnosti prevlaka dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom od vremena trajanja ubrzanog testa stabilnosti.

### 5.2.1.3. Promene u polarizacionim karakteristikama anode tokom ubrzanog testa stabilnosti

Polarizacione krive za reakciju izdvajanja hlora na anodama dobijenim sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom tokom degradacije, korigovane za vrednost omskog pada napona, prikazane su na Sl. 5-11a i Sl. 5-11b. Na osnovu polarizacione krive za reakciju izdvajanja kiseonika (Sl. 5-11c) sledi da se u rastvoru NaCl na potencijalima većim od 1,10 V u stvari paralelno odigrava i reakcija izdvajanja kiseonika. Na osnovu registrovanih gustina struje sledi da je udeo parcijalne gustine struje za RIK u ukupnoj oko 10 % u opsegu potencijala od 1,10 do 1,15 V i opada sa porastom potencijala.

Stepen degradacije anode utiče na vrednost gustine struje na određenom anodnom potencijalu, ali i na vrednost Tafelovog nagiba. Tokom perioda stabilnog rada anode (0-29,7 h) registruju se veće gustine struje u ispitivanom opsegu potencijala nego za anodu pre UTS. Ovo povećanje gustine struje izraženije je za anodu dobijenu sol-gel postupkom. Tokom dalje degradacije anode gustina struje opada.



Sl. 5-11. Polarizacije krive registrirane u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl, pH 2, pri različitim vremenima trajanja UTS za anode dobijene sol-gel postupkom (a) i termičkom razgradnjom (b) i u 1,0 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> za anodu dobijenu sol-gel postupkom (c).



Za anodu dobijenu sol-gel postupkom gustine struje ostaju veće nego pre UTS u ispitivanom opsegu potencijala, osim na samom kraju UTS (31,1 h), na potencijalima pozitivnijim od 1,15 V. S druge strane, polarizacione karakteristike anode dobijene termičkom razgradnjom postaju znatno lošije u odnosu na stanje pre UTS za  $t_{UTS} \geq 30,8$  h. Slične promene sa degradacijom anode registruju se i za reakciju izdvajanja kiseonika, što je ilustrovano polarizacionim krivim za anodu dobijenu sol-gel postupkom na Sl. 5-11c, koja na kraju procesa degradacije ima bolje polarizacione karakteristike nego pre UTS.

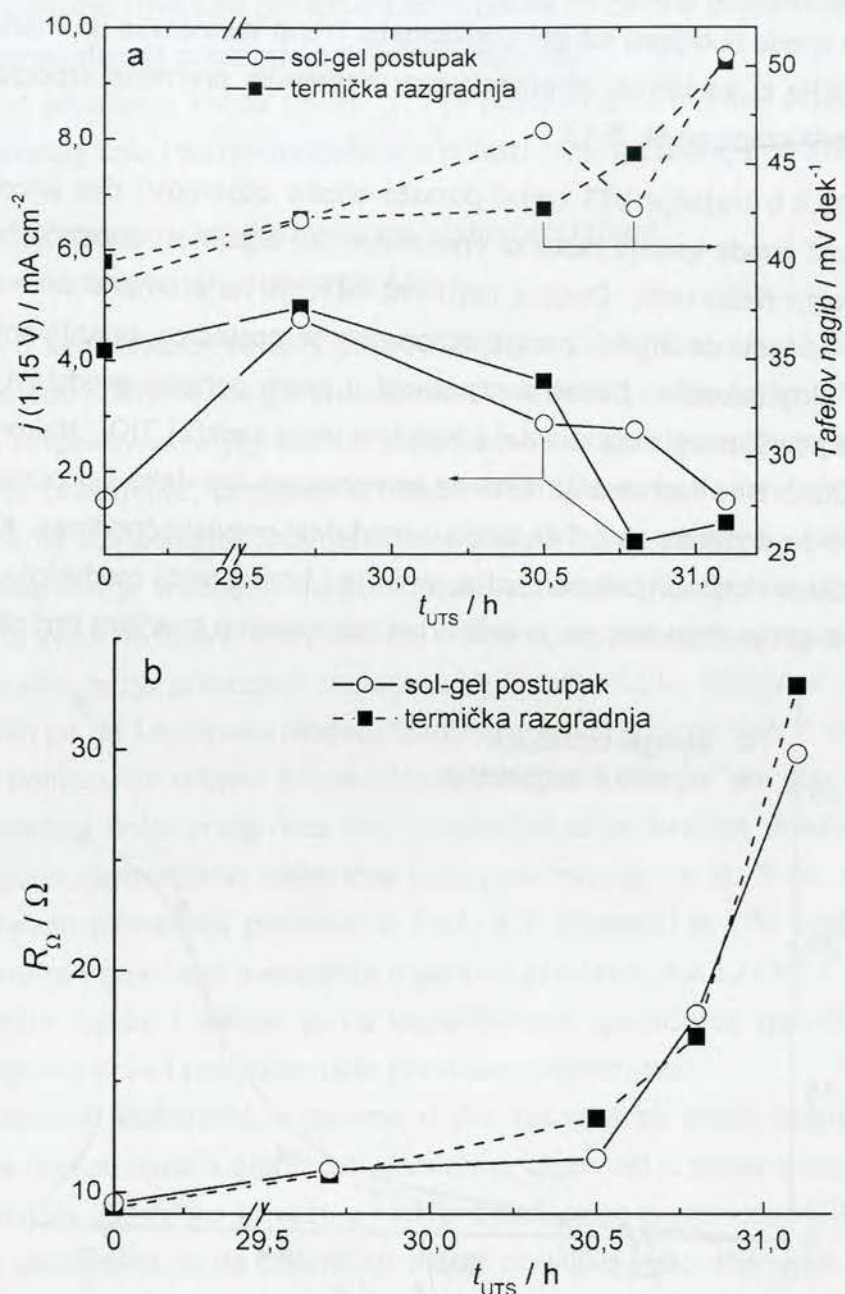
Pored prikazanih promena u polarizacionim karakteristikama anoda tokom UTS, uočeno je da se i vrednost otpornosti koja prouzrokuje omski pad napona, korišćena za korekciju polarizacionih krivih prikazanih na Sl. 5-11, menja tokom UTS. Promene u vrednostima gustine struje za reakciju izdvajanja hlora na potencijalu od 1,15 V, Tafelovog nagiba i otpornosti anoda, korišćenih za korekciju polarizacionih krivih, tokom UTS prikazane su na Sl. 5-12.

Tokom UTS uočava se blagi porast vrednosti Tafelovog nagiba sa oko 40 na oko 50 mV. Promene u vrednosti gustine struje imaju trend sličan promenama u kapacitivnosti anoda prikazanim na Sl. 5-10. Tokom perioda stabilnog rada anode uočava se porast gustine struje ( $t_{UTS} < 29,7$  h), koja zatim opada kako se anoda približava kraju radnog veka. Prvobitni porast gustine struje je više izražen kod anode dobijene sol-gel postupkom, što je suprotno promenama uočeni kod kapacitivnosti. Pored toga, prividna gustina struje na anodi u stanju pre UTS ( $t_{UTS} = 0$  h) je više nego dvostruko veća za anodu dobijenu termičkom razgradnjom, što je opet suprotno promenama u kapacitivnosti. Razlike u promenama u kapacitivnim i polarizacionim karakteristikama tokom stabilnog ponašanja anoda dobijenih različitim postupcima mogu se objasniti različitom morfologijom prevlaka.

Prema teoriji o poroznim elektrodama (odeljak 2.5.1), aktivaciona prenapetost eksponencijalno opada sa debljinom poroznog elektrodnog sloja. Trend opadanja prenapetosti sa debljinom sloja zavisi od njegove morfologije: pad prenapetosti kroz manje porozni sloj, sa uži porama i većim faktorom izuvijanosti pora, je izraženiji. Uzimajući u obzir manju poroznost prevlake dobijene sol-gel postupkom i veći sadržaj aktivnih mesta u unutrašnjosti prevlake, registrovane manje prividne gustine struje na ovim prevlakama znače da manji broj aktivnih mesta učestvuje u reakciji nego kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom. Zbog širih pora ove poslednje veći broj aktivnih mesta iz unutrašnjosti prevlake učestvuje u reakciji. Medjutim, ova aktivna mesta izgleda da ne utiču na kapacitivno ponašanje zbog velike brzine promene potencijala sa kojom su registrovani ciklični voltamogrami, za razliku od polarizacionih merenja koja su obavljena kvazistacionarno pri maloj brzini promene potencijala. Odnos prenapetosti u dubini prevlake i na njenoj površini (jednačina 2-51) zavisi takođe i od gustine struje izmene. S obzirom na to da je RIH znatno brža od RIK, razlike u aktivnosti tokom degradacije su više izražene za RIK (Sl. 5-11a i Sl. 5-11c).

Nakon završetka perioda stabilnog rada ( $t_{UTS} = 29,7$  h), pristup unutrašnjim aktivnim mestima prevlake dobijene sol-gel postupkom je olakšan, zbog proširenja pora usled rastvaranja

aktivne Ru komponente na površini prevlake. Na ovaj način veći broj aktivnih mesta iz unutrašnjosti prevlake doprinosi reakciji i prouzrokuje porast gustine struje. Kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom ovaj efekat je umanjen rastvaranjem aktivnih mesta i iz unutrašnjosti prevlake, pa je porast struje manje izražen.

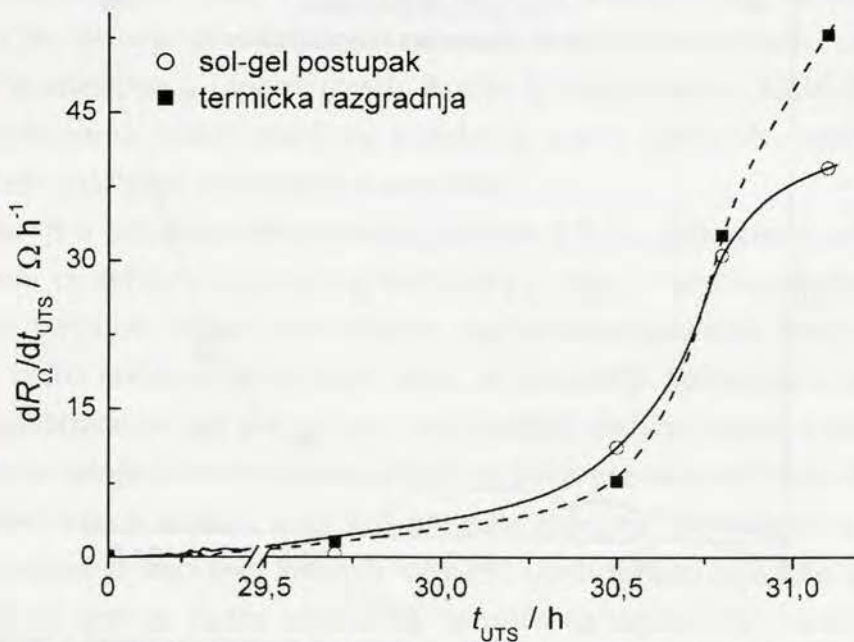


Sl. 5-12. Uticaj vremena trajanja ubrzanog testa stabilnosti na polarizacione karakteristike za reakciju izdvajanja hlora (a) i otpornost korišćenu za korekciju polarizacionih krivih (b) za anode dobijene sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom.

Tokom dalje degradacije (od 29,7 do 30,5 h), gustina struje opada usled intenzivnog rastvaranja oksida rutenijuma i erozije prevlake. Pad je nešto više izražen za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom. Nakon ovog perioda, gustina struje naglo opada, što označava kraj radnog veka anode.

Otpornost anoda, korišćena za korekciju polarizacionih krivih za vrednost omskog pada napona, kontinualno raste tokom UTS (Sl. 5-12b). Otpornosti dve vrste prevlaka imaju slične vrednosti, osim na samom kraju radnog veka. Pored toga, otpornost anode dobijene termičkom razgradnjom brže raste sa vremenom počev od 30,8 h, što ukazuje na pojavu dodatne otpornosti u odnosu na anodu dobijenu sol-gel postupkom. Trend vremenske promene otpornosti anode jasnije je uočljiv iz zavisnosti diferencijalne vremenske promene otpornosti od vremena trajanja UTS, prikazane na Sl. 5-13.

U periodu do 30,8 h trajanja UTS trend porasta omske otpornosti dve anode je sličan. Nakon 30,8 h otpornost anoda sporije raste sa vremenom, ali otpornost anode dobijene termičkom razgradnjom raste nešto brže. Ovakva zavisnost ukazuje na promene u mehanizmu degradacije anode. U periodu do 30,8 h porast otpornosti je posledica smanjivanja broja aktivnih mesta tokom eksploatacije. Dodatna otpornost u ovom periodu predstavlja otpornost elektrolita u porama površinskog sloja prevlake koji ima visok sadržaj  $TiO_2$ . Nakon 30,8 h dostignuta je maksimalna brzina rastvaranja aktivne komponente prevlake i procesom degradacije prevlake počinje da dominira rast  $TiO_2$  sloja u međufazi prevlaka/podloga. Kako je prevlaka dobijena termičkom razgradnjom poroznija, veća je i brzina rasta međusloja u odnosu na prevlaku dobijenu sol-gel postupkom, pa je brži i rast otpornosti u završnoj fazi degradacije.



Sl. 5-13. Diferencijalna vremenska promena otpornosti anoda dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom tokom ubrzanog testa stabilnosti.

#### 5.2.1.4. Impedansna ispitivanja degradacije anode

Na osnovu ciklično-voltametrijskih i polarizacionih merenja tokom UTS (odeljci 5.2.1.2 i 5.2.1.3) očigledno je da svojstva anode koja se registruju zavise od brzine promene potencijala. Ova karakteristika je posledica porozne strukture oksidne prevlake, a detaljno su je

razmatrali karakterističnim semi-analitičkim pristupom koji su dali Trasatti i saradnici.<sup>65,160</sup> Ovaj pristup uspešno je primenjen za analizu elektrohemijskog ponašanja porozne strukture Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> i Ti/RuO<sub>2</sub> anoda u predhodnim istraživanjima.<sup>1,9,157</sup> U ovom radu, metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije prikupljene su dodatne informacije o elektrohemijskom ponašanju porozne strukture prevlake s obzirom na to da ona pruža mogućnost promene učestanosti sinusnog signala potencijala u širokom opsegu.

Impedansno ponašanje anoda tokom UTS je praćeno u rastvorima HClO<sub>4</sub> i NaCl, na potencijalima otvorenog kola i na potencijalima u oblasti reakcija izdvajanja kiseonika i hlora.

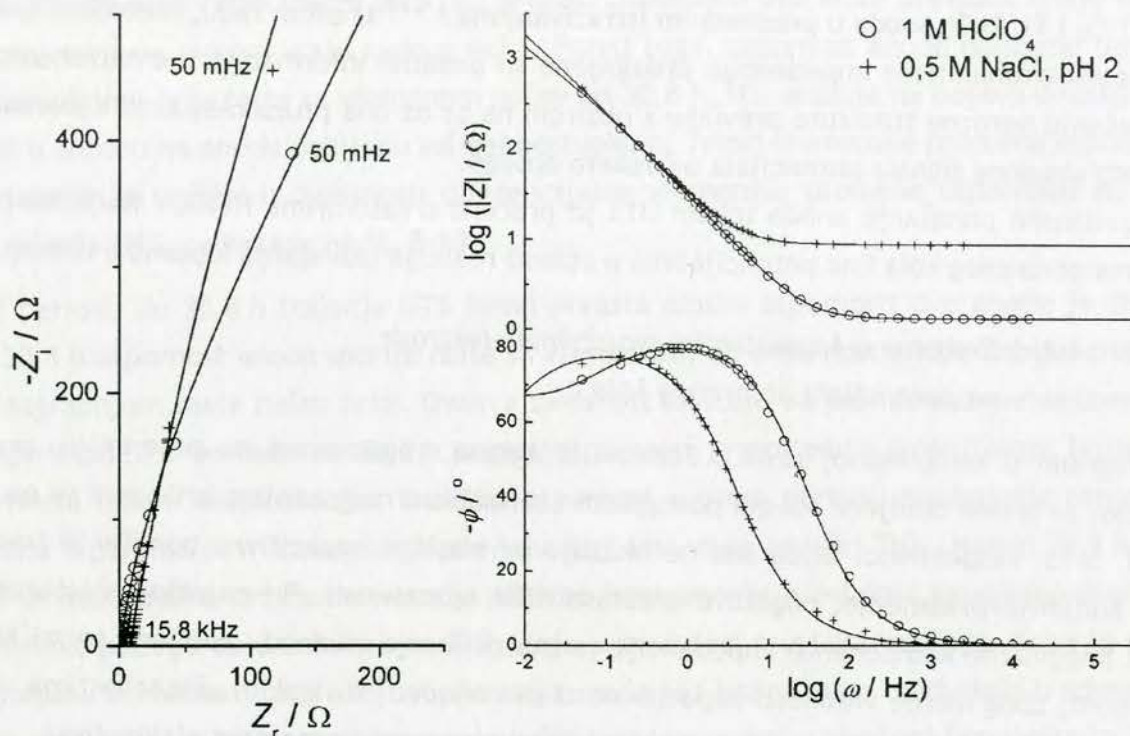
#### 5.2.1.4.1. Promene u kapacitivnim svojstvima elektrode na potencijalu otvorenog kola

Dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami, registrovani na potencijalu otvorenog kola, za anode dobijene sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom prikazani su na Sl. 5-14 i Sl. 5-15, respektivno. Dijagrami ne ukazuju na klasično kapacitivno ponašanje tokom procesa punjenje/praznjenje, pogotovo u oblasti nižih učestanosti. Pri najnižoj učestanosti, vrednost imaginarne komponente impedancije je znatno manja za anodu dobijenu termičkom razgradnjom, zbog manje vrednosti kapacitivnosti ove anode. Pri visokim učestanostima, impedansni odziv se svodi na realnu komponentu, odnosno na omsku otpornost elektrolita.

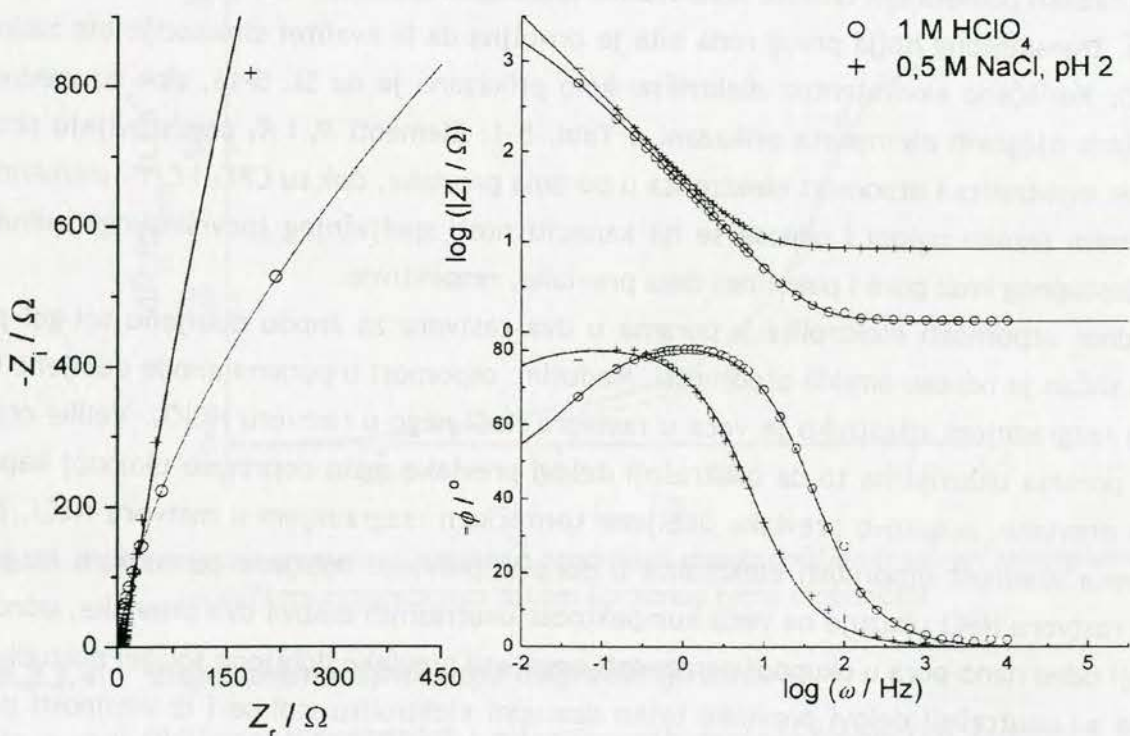
Optimalna simulacija prikazanih impedansnih karakteristika dobija se sa ekvivalentnim električnim kolom po De Levijevom modelu transmisione linije, koje sadrži elemente sa konstantnim faznim pomerajem umesto kondenzatora (odeljak 2.5.3.2).<sup>41</sup> Za obe elektrode, u oba rastvora, transmisiona linija prvog reda bila je dovoljna da bi kvalitet simulacije bio zadovoljavajući. Korišćeno ekvivalentno električno kolo prikazano je na Sl. 5-16, dok su vrednosti parametara njegovih elemenata prikazani u Tabl. 5-1. Elementi  $R_s$  i  $R_1$  predstavljaju omsku otpornost elektrolita i otpornost elektrolita u porama prevlake, dok su  $CPE_1$  i  $CPE_2$  elementi sa konstantnim faznim uglom i odnose se na kapacitivnosti spoljašnjeg (površinskog) i unutrašnjeg (dostupnog kroz pore i pukotine) dela prevlake, respektivno.

Odnos otpornosti elektrolita u porama u dva rastvora za anodu dobijenu sol-gel postupkom sličan je odnosu omskih otpornosti. Međutim, otpornost u porama anode dobijene termičkom razgradnjom višestruko je veća u rastvoru NaCl nego u rastvoru HClO<sub>4</sub>. Velike otpornosti u porama ukazuju na to da unutrašnji delovi prevlake malo doprinose ukupnoj kapacitivnosti prevlake, pogotovo prevlake dobijene termičkom razgradnjom u rastvoru NaCl. Značajno veća vrednost otpornosti elektrolita u porama prevlake dobijene termičkom razgradnjom u rastvoru NaCl ukazuje na veću kompaktnost unutrašnjih delova ove prevlake, odnosno na manji udeo nano-pora u ukupnoj poroznosti nego kod prevlake dobijene sol-gel postupkom.

Da su unutrašnji delovi prevlake teško dostupni elektrolitu vidi se i iz vrednosti parametra  $n$  za element  $CPE_2$ . Njegove vrednosti su bliske 0,5, što ukazuje na visok faktor izvijanosti pora prevlake.



Sl. 5-14. Dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami za anodu dobijenu sol-gel postupkom u rastvorima  $HClO_4$  i  $NaCl$ . Simulacije ekvivalentnim električnim kolom prikazane su linijom. Površina elektrode:  $0,785 \text{ cm}^2$ .



Sl. 5-15. Dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami za anodu dobijenu termičkom razgradnjom u rastvorima  $HClO_4$  i  $NaCl$ . Simulacije ekvivalentnim električnim kolom prikazane su linijom. Površina elektrode:  $0,785 \text{ cm}^2$ .

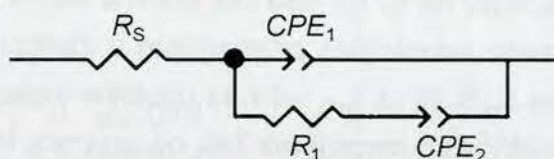
Imajući u vidu ekvivalentno električno kolo (Sl. 5-16) koje najbolje simulira impedanciju prevlaka, kapacitivnost prevlaka se može izračunati iz vrednosti parametara  $Y_0$  za elemente CPE<sub>1</sub> i CPE<sub>2</sub> pomoću jednačine (2-88), uz pretpostavku da na vrednost kapacitivnosti elementa CPE<sub>1</sub> ne utiču parametri elementa CPE<sub>2</sub> u paralelnoj vezi, i obrnuto. U tom slučaju, kapacitivnost spoljašnje površine prevlaka,  $C_s$ , može se izračunati iz vrednosti parametra  $Y_{0,1}$  elementa CPE<sub>1</sub> i otpornosti  $R_s$ :

$$C_s = \frac{(Y_{0,1}(R_s)^{1-n_1})^{\frac{1}{n_1}}}{A} \quad (5-2)$$

dok se kapacitivnost unutrašnje površine prevlaka može izračunati iz vrednosti parametra  $Y_{0,2}$  elementa CPE<sub>2</sub> i zbira otpornosti  $R_s$  i  $R_1$ , pošto se ove otpornosti u rednoj vezi:

$$C_u = \frac{(Y_{0,2}(R_s + R_1)^{1-n_2})^{\frac{1}{n_2}}}{A} \quad (5-3)$$

mada treba imati u vidu da su vrednosti parametra  $n_2$  na granici primene jednačine (5-3).



Sl. 5-16. Ekvivalentno električno kolo korišćeno za opis impedansnog ponašanja anoda na potencijalu otvorenog kola.

Tabl. 5-1. Vrednosti parametara elemenata ekvivalentnog električnog kola prikazanog na Sl. 5-16 za anode dobijene sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom.

Postupak dobijanja anode:		Sol-gel postupak		Termička razgradnja	
Parametar		HClO <sub>4</sub>	NaCl	HClO <sub>4</sub>	NaCl
$R_s / \Omega$		1,3	8,4	1,3	8,4
CPE <sub>1</sub>	$Y_{0,1} / 10^{-3} \Omega^{-1} s^n$	6,04	6,14	4,27	3,66
	$n_1$	0,93	0,90	0,93	0,91
$R_1 / \Omega$		1054	8800	1081	29258
CPE <sub>2</sub>	$Y_{0,2} / 10^{-3} \Omega^{-1} s^n$	2,74	3,07	1,97	1,06
	$n_2$	0,68	0,75	0,49	0,65

Kako su elementi sa konstantnim faznim uglom koji se odnose na kapacitivno ponašanje prevlaka u paralelnoj vezi, ukupna kapacitivnost prevlaka,  $C$ , predstavlja zbir kapacitivnosti spoljašnje i unutrašnje površine prevlaka:

$$C = C_s + C_u \quad (5-4)$$

Vrednosti kapacitivnosti,  $C_s$  i  $C_u$ , kao i ukupne kapacitivnosti,  $C$ , izračunatih pomoću jednačina (5-2) do (5-4) i podataka prikazanih u Tabl. 5-1, prikazane su u Tabl. 5-2.

Tabl. 5-2. Vrednosti kapacitivnosti spoljašnjeg ( $C_S$ ) i unutrašnjeg ( $C_U$ ) dela površine prevlake, kao i ukupna kapacitivnost ( $C$ ) prevlaka dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom.

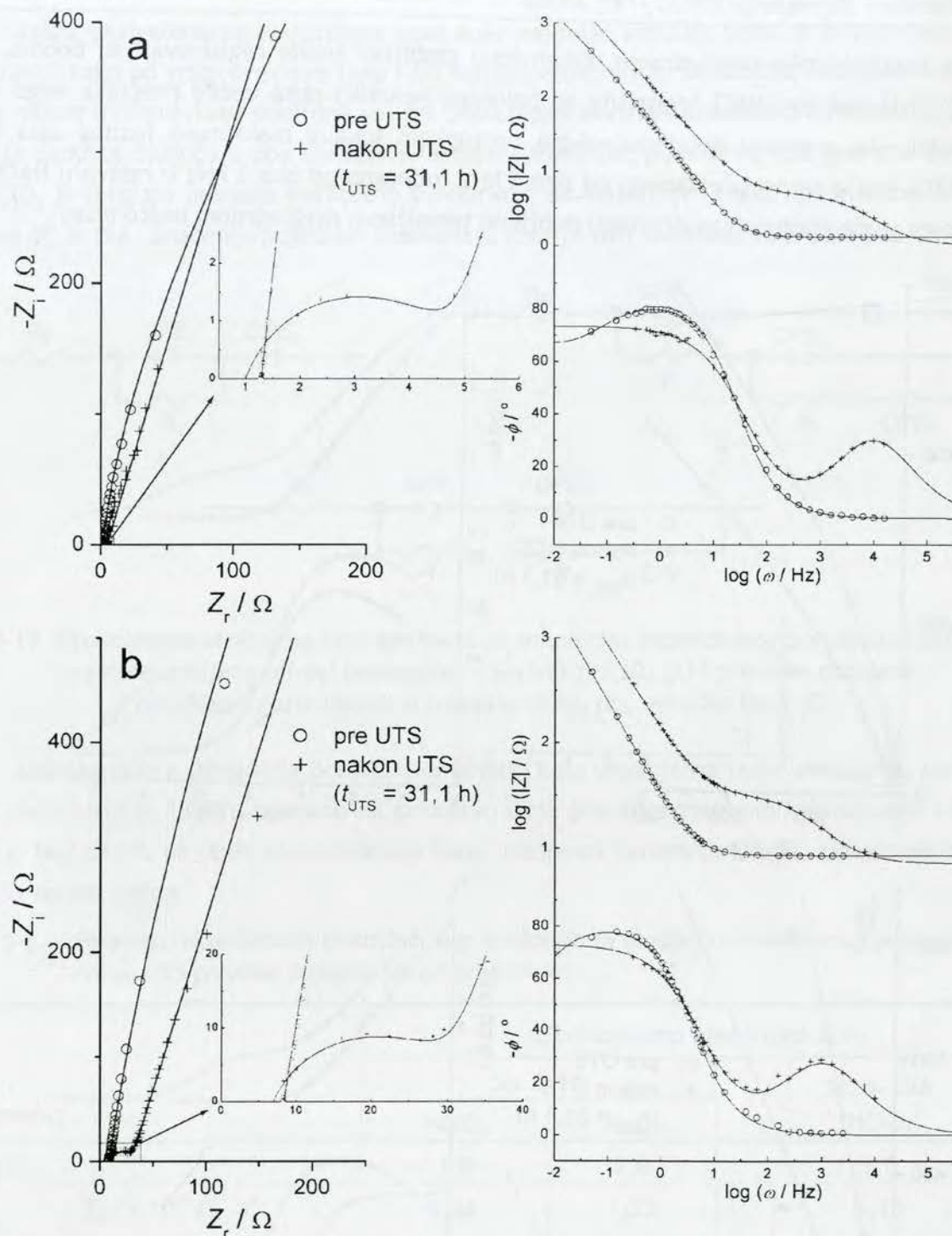
Postupak dobijanja anode	Sol-gel postupak		Termička razgradnja	
	HClO <sub>4</sub>	NaCl	HClO <sub>4</sub>	NaCl
Kapacitivnost / mF cm <sup>-2</sup>				
$C_S$	5,3	5,6	3,7	3,3
$C_U$	5,8	11,4	5,5	7,8
$C$	11,1	17,0	9,2	11,1

U oba elektrolita, kapacitivnosti pojedinih površina prevlake, kao i ukupna kapacitivnost prevlake dobijene sol-gel postupkom su veće od odgovarajućih kapacitivnosti prevlake dobijene termičkom razgradnjom zbog sitnozrnije strukture, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim cikličnom voltametrijom (odeljak 5.2.1.2).

Ukupne kapacitivnosti prevlaka registrovane metodom SEI su veće od kapacitivnosti registrovanih cikličnom voltametrijom, koje su pak veće od kapacitivnosti spoljašnje površine prevlaka,  $C_S$ . Ove vrednosti ukazuju na to da nisu sva aktivna mesta uključena u kapacitivni odziv prevlake pri brzini promene potencijala primenjenoj u cikličnoj voltametrijom. Poređenjem kapacitivnosti prevlaka sa Sl. 5-10 za  $t_{UTS} = 0$  h sa ukupnim kapacitivnostima iz Tabl. 5-2 dobija se da u ciklično-voltametrijskim merenjima 74% od ukupnog broja aktivnih mesta doprinosi kapacitivnosti prevlake dobijene sol-gel postupkom, dok je taj udeo za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom 58%. Ovo znači da su unutrašnji delovi prevlake dobijene termičkom razgradnjom kompaktniji. Na veću kompaktnost ukazuje i podatak da je udeo unutrašnje kapacitivnosti u ukupnoj veći od 60% u rastvoru HClO<sub>4</sub>, odnosno od 70% u rastvoru NaCl. Kod prevlake dobijene sol-gel postupkom, ukupna kapacitivnost u rastvoru HClO<sub>4</sub> je približno podjednako raspoređena na unutrašnju i spoljašnju, dok je u rastvoru NaCl odnos spoljašnje i unutrašnje kapacitivnosti približno isti kao i kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom.

U rastvoru NaCl su registrovane nešto veće ukupne kapacitivnosti nego u rastvoru HClO<sub>4</sub>, a ova razlika je izraženija kod prevlake dobijene sol-gel postupkom. Razlika potiče od većih kapacitivnosti unutrašnjih delova prevlake u rastvoru NaCl, pošto su vrednosti kapacitivnosti spoljašnjeg dela površine prevlake slične u oba rastvora. Ovo je posledica različite raspodele otpornosti elektrolita u porama prevlake za različite rastvore, što se vidi iz podataka u Tabl. 5-1. Međutim, ovaj komentar treba uzeti sa izvesnom nepouzdanošću, zbog vrednosti parametra  $n_2$ .

Degradacija prevlaka ubrzanim testom stabilnosti dovodi do promena u impedansnim karakteristikama prevlaka na potencijalu otvorenog kola u oba elektrolita. Impedansni dijagrami, registrovani pre i nakon UTS, prikazani su na Sl. 5-17 za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom, odnosno na Sl. 5-18 za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom. U oba elektrolita nakon UTS registruje se porast impedancije prevlaka za oko pola reda veličine (Bodeov dijagram modula), što ukazuje na značajno smanjenje kapacitivnosti.

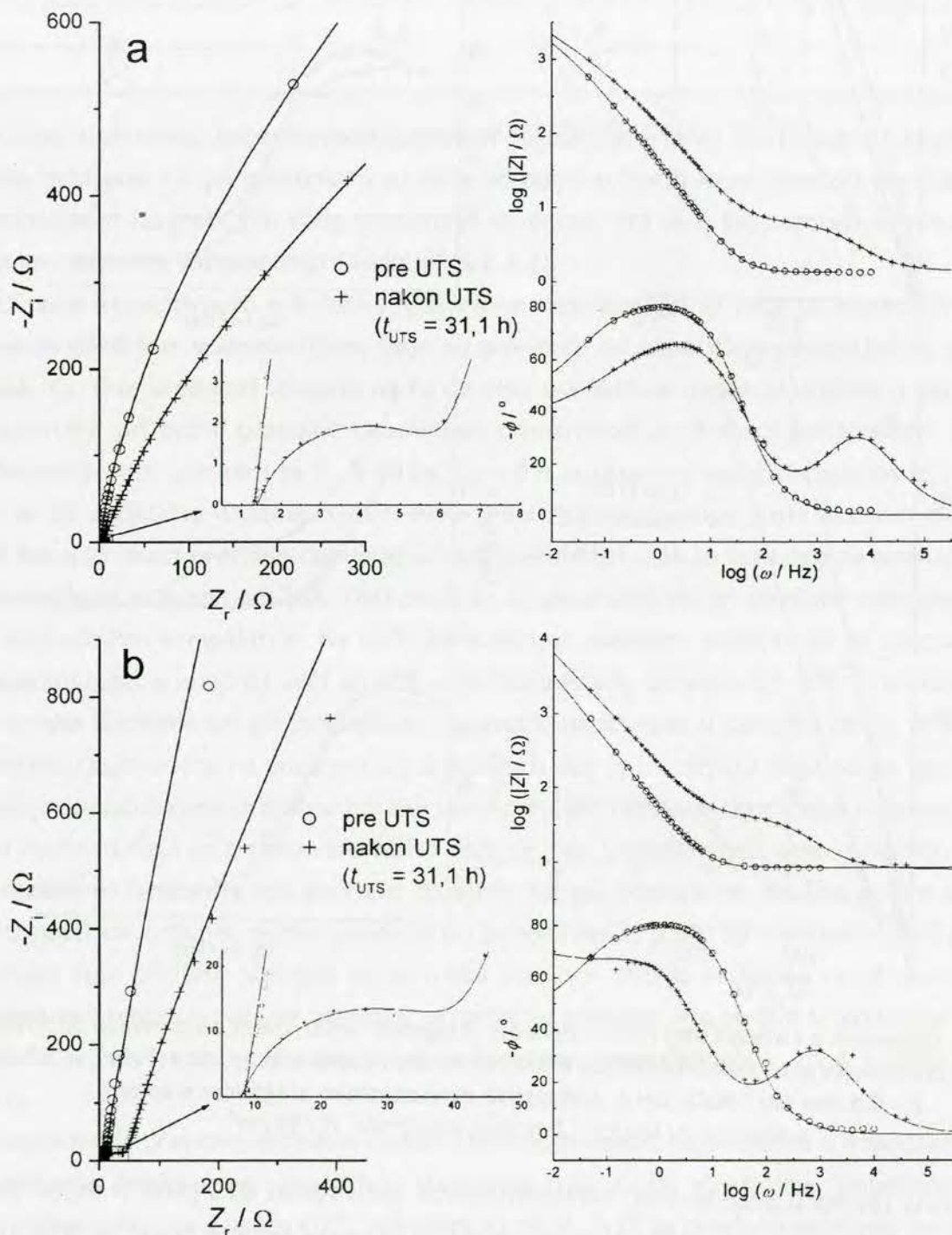


Sl. 5-17. Dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami registrovani za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom pre i nakon ubrzanog testa stabilnosti. Elektrolit: a - 1 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>, i b - 0,5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl, pH 2. Simulacije ekvivalentnim električnim kolom prikazane su linijom. Površina elektrode: 0,785 cm<sup>2</sup>.

Osnovna razlika u impedansnim karakteristikama pre i nakon UTS jeste u pojavi jasno definisane paralelne veze otpornosti i kapacitivnosti, koja se uočava kao polukrug pri velikim učestanostima u dijagramima u kompleksnoj ravni. U Bodeovim dijagramima uočava se dodatni plato otpornosti, odnosno lokalni maksimum faznog ugla pri visokim učestanostima. Slične

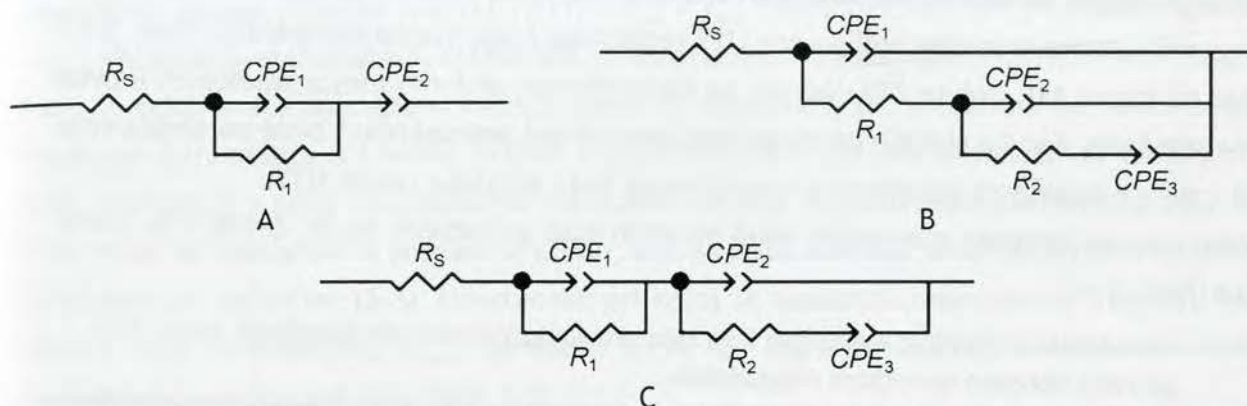


impedansne karakteristike degradiranih dimenziono stabilnih anoda registrovali su Boodts i saradnici.<sup>161-163</sup> U rastvoru NaCl registruje se polukrug nekoliko puta većeg prečnika nego u rastvoru HClO<sub>4</sub>. Za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom lokalni maksimum faznog ugla u rastvoru HClO<sub>4</sub> javlja se pri učestanosti od oko 4 kHz, odnosno od oko 3 kHz u rastvoru NaCl, dok su odgovarajuće vrednosti za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom nešto niže.



Sl. 5-18. Dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami registrovani za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom pre i nakon ubrzanog testa stabilnosti. Elektrolit: a - 1 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>, i b - 0,5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl, pH 2. Simulacije ekvivalentnim električnim kolom prikazane su linijom. Površina elektrode: 0,785 cm<sup>2</sup>.

Izgled ekvivalentnog električnog kola koje najbolje simulira ponašanje prevlaka nakon UTS zavisi kako od vrste prevlake tako i od sastava elektrolita. Simulacija impedansnog ponašanja nakon UTS prevlake dobijene sol-gel postupkom ekvivalentnim kolom prikazanim na Sl. 5-16 je zadovoljavajuća u oba korišćena rastvora. Međutim, ponašanje ove prevlake u rastvoru HClO<sub>4</sub> je moguće jednako kvalitetno simulirati i ekvivalentnim električnim kolom prikazanim na Sl. 5-19A. Značenje pojedinih elemenata kola je isto kao i kod kola datog na Sl. 5-16.



Sl. 5-19. Ekvivalentna električna kola korišćena za simulaciju impedansnog ponašanja nakon UTS prevlake dobijene sol-gel postupkom u rastvoru HClO<sub>4</sub> (A) i prevlake dobijene termičkom razgradnjom u rastvoru HClO<sub>4</sub> (B), odnosno NaCl (C).

Jednako dobra simulacija pomoću pomenutih kola ukazuje na jasno definisanu paralelnu vezu elemenata R<sub>1</sub> i CPE<sub>1</sub>, odnosno na prisustvo sloja prevlake zasebnih kapacitivnih karakteristika. Bez obzira na oblik ekvivalentnog kola, vrednosti parametara kola, prikazanih u Tabl. 5-3, su veoma slične.

Tabl. 5-3. Parametri ekvivalentnih električnih kola korišćenih za simulaciju impedansnog ponašanja nakon UTS prevlake dobijene sol-gel postupkom.

Parametar		Ekvivalentno električno kolo		
		Sl. 5-16		Sl. 5-19A (HClO <sub>4</sub> )
		HClO <sub>4</sub>	NaCl	
R <sub>s</sub> / Ω		1,0	7,0	1,0
CPE <sub>1</sub>	Y <sub>0,1</sub> / 10 <sup>-4</sup> Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup>	1,11	1,22	1,10
	n <sub>1</sub>	0,77	0,74	0,78
R <sub>1</sub> / Ω		4,0	25,6	3,7
CPE <sub>2</sub>	Y <sub>0,2</sub> / 10 <sup>-3</sup> Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup>	2,14	1,62	2,23
	n <sub>2</sub>	0,82	0,82	0,82

Za razliku od prevlake dobijene sol-gel postupkom, čije je ponašanje pre i nakon UTS simulirano istim ekvivalentnim električnim kolom, impedansno ponašanje prevlake dobijene termičkom razgradnjom u rastvoru HClO<sub>4</sub> nakon UTS, najbolje se simulira ekvivalentnim

kolom prikazanim na Sl. 5-19B, odnosno kolom prikazanim na Sl. 5-19C u rastvoru NaCl.

Ekvivalentno kolo na Sl. 5-19B predstavlja transmisionu liniju drugog reda, dok kolo na Sl. 5-19C sadrži transmisionu liniju prvog reda vezanu na red sa  $R_1$  i  $CPE_1$  u paralelnoj vezi. U oba slučaja, ekvivalentna kola sadrže dodatne elemente,  $R_2$  i  $CPE_3$ , u odnosu na kolo koje opisuje ponašanje pre UTS (Sl. 5-16). Ovi elementi ukazuju na to da komplikovaniji impedansni odgovor unutrašnjeg dela prevlake nakon UTS. Otpornost  $R_2$  se odnosi na otpornost elektrolita u porama onih delova prevlake koji su pre UTS registrovani kao visoko kompaktni (Tabl. 5-1 i komentar na strani 43), dok se  $CPE_3$  odnosi na kapacitivnost aktivnih mesta smeštenih u ovim delovima prevlake. Kao i u slučaju prevlake dobijene sol-gel postupkom, i ovde paralelna veza  $CPE_1$  i  $R_1$  opisuje ponašanje površinskog kapacitivnog sloja prevlake nakon UTS.

Vrednosti parametara elemenata ekvivalentnih kola prikazanih na Sl. 5-19B i Sl. 5-19C date su u Tabl. 5-4.

Tabl. 5-4. Parametri ekvivalentnih električnih kola koja simuliraju impedansno ponašanje nakon UTS prevlake dobijene termičkom razgradnjom.

Parametar		Rastvor	
		HClO <sub>4</sub> (Sl. 5-19B)	NaCl (Sl. 5-19C)
$R_s / \Omega$		1,4	8,0
CPE <sub>1</sub>	$Y_{0,1} / 10^{-4} \Omega^{-1} s^n$	0,95	0,86
	$n_1$	0,80	0,78
$R_1 / \Omega$		5,1	33
CPE <sub>2</sub>	$Y_{0,2} / 10^{-3} \Omega^{-1} s^n$	1,31	1,15
	$n_2$	0,85	0,83
$R_2 / \Omega$		363	5425
CPE <sub>3</sub>	$Y_{0,3} / 10^{-3} \Omega^{-1} s^n$	1,22	0,33
	$n_3$	0,40	0,72

Kod obe vrste anoda uočava se da je vrednost parametra  $Y_{0,1}$  opala skoro za dva reda veličine nakon degradacije (Tabl. 5-1, Tabl. 5-3 i Tabl. 5-4), što ukazuje na pogoršanje kapacitivnih karakteristika spoljašnjeg dela prevlake. Ovo je posledica rastvaranja aktivnih Ru vrsta iz ovog dela prevlake tokom degradacije. Takođe, uočava se i pad vrednosti parametra  $n_1$ , zbog manje homogenosti površine u odnosu na stanje pre degradacije. Ovo znači da tokom degradacije prevlake dolazi do hrapavljenja površine i proširivanja pukotina i pora, pa otpornost u porama i pukotinama prevlake znatno opada, što olakšava prodor elektrolita u unutrašnje delove prevlake.

Otpornost  $R_1$  je nešto veća za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom (Tabl. 5-4) nego za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom (Tabl. 5-3), što je posledica više izraženog hrapavljenja zbog rastvaranja krupnozrnijih aktivnih mesta. Ukoliko se uzme u obzir i otpornost

R<sub>2</sub>, onda prevlaka dobijena termičkom razgradnjom poseduje znatno veću otpornost u porama koja prethodi kapacitivnom odzivu gotovo polovine aktivnih mesta preostalih nakon degradacije. Početak rastvaranja aktivnih mesta iz unutrašnjih delova prevlake ogleda se u manjim vrednostima parametra  $Y_{0,2}$  registrovanim nakon UTS za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom u odnosu na vrednost pre UTS (Tabl. 5-3 i Tabl. 5-1). Međutim, ovo izgleda da ne važi za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom, za koju je registrovana veća vrednost parametra  $Y_0$  za unutrašnje delove prevlake nakon UTS ( $Y_0 = Y_{0,2} + Y_{0,3}$ , pošto su CPE<sub>2</sub> i CPE<sub>3</sub> u paralelnoj vezi).

Vrednosti parametara  $Y_0$  elemenata sa konstantnim faznim uglom iz Tabl. 5-3 i Tabl. 5-4 ipak ne odslikavaju promene u kapacitivnosti sa degradacijom, s obzirom na relativno niske vrednosti parametara  $n$  i velike razlike u otpornostima u porama u odnosu na vrednosti pre UTS. Uzimajući u obzir konfiguracije ekvivalentnih kola kapacitivnost spoljašnjeg dela površine može se izračunati iz jednačine (2-89), dok se kapacitivnost unutrašnjih delova površine izračunava iz jednačine (5-3). Učestanosti pri kojoj se registruju maksimalne vrednosti imaginarnog dela impedancije,  $\omega_{max}$ , određene su iz  $-Z_i - \log \omega$  zavisnosti, a dobijene vrednosti kapacitivnosti prikazane su u Tabl. 5-5.

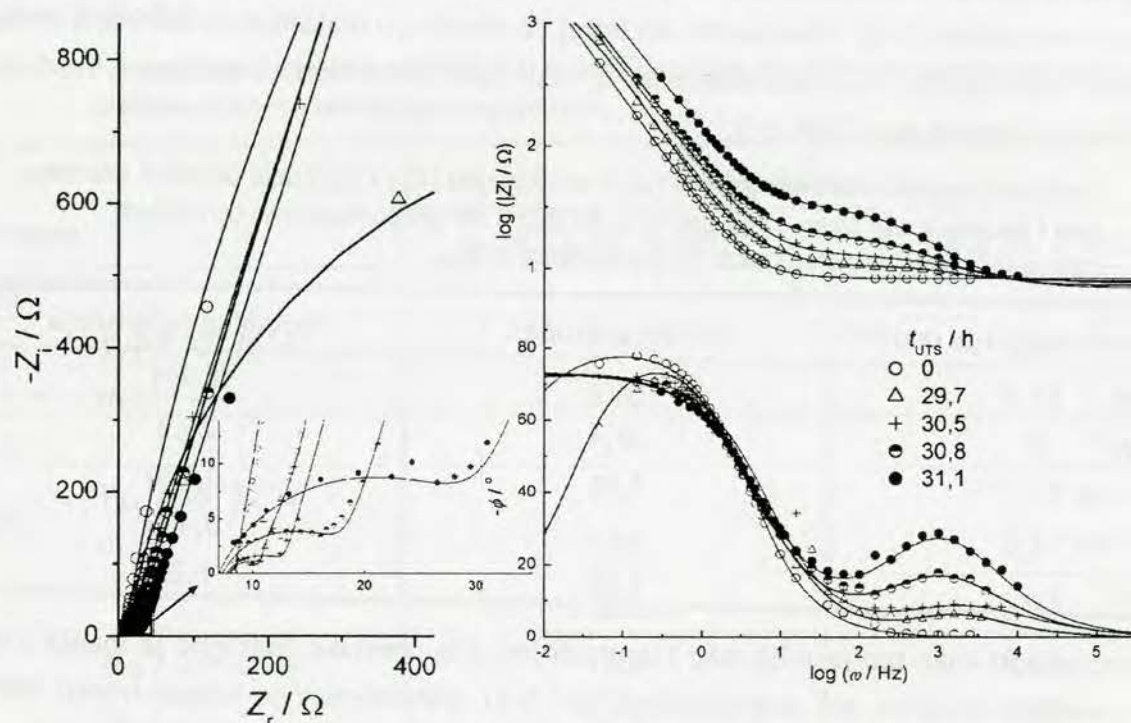
Tabl. 5-5. Vrednosti kapacitivnosti spoljašnjeg ( $C_S$ ) i unutrašnjeg ( $C_{U,1}$  i  $C_{U,2}$ ) dela površine prevlake, kao i ukupna kapacitivnost ( $C$ ) prevlaka dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom registrovane nakon UTS u rastvoru HClO<sub>4</sub>.

Postupak dobijanja anode:	Sol-gel postupak	Termička razgradnja
$\omega_{max}$ / kHz	3,02	1,995
$C_S$ / $\mu\text{F cm}^{-2}$	22,4	26,5
$C_{U,1}$ / $\text{mF cm}^{-2}$	1,01	0,720
$C_{U,2}$ / $\text{mF cm}^{-2}$	-	0,470
$C$ / $\text{mF cm}^{-2}$	1,03	1,22

Kapacitivnost kako spoljašnjeg tako i unutrašnjeg dela prevlake značajno je manja u odnosu na vrednosti dobijene pre degradacije (Tabl. 5-2). Karakteristične kapacitivnosti imaju slične vrednosti za obe vrste anode (uzimajući da  $C_U$  prevlake dobijene termičkom razgradnjom predstavlja zbir  $C_{U,1}$  i  $C_{U,2}$ ). Međutim, skoro polovina unutrašnjih aktivnih mesta prevlake dobijene termičkom razgradnjom je teško dostupno zbog velike otpornosti u porama, koja iznosi blizu 370  $\Omega$  (Tabl. 5-4, rastvor HClO<sub>4</sub>), dok grana ekvivalentnog kola prevlake dobijene sol-gel postupkom, u kojoj je smeštena kapacitivnost unutrašnjeg dela površine, sadrži otpornost na red koja iznosi svega 4,0  $\Omega$  (Tabl. 5-3). Veća otpornost prevlake dobijene termičkom razgradnjom registrovana ciklično-voltametrijskim merenjima nakon UTS (Sl. 5-8), potiče od velike otpornosti  $R_2$  (Tabl. 5-4). Velika otpornost koja se registruje za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom mogla bi stoga da odgovara otpornosti sloja TiO<sub>2</sub> koji se pri samom kraju radnog veka anode ( $t_{UTS} > 30$  h) intenzivno formira na granici faza prevlaka/podloga, zbog krupnozrnije strukture ove prevlake.

Kapacitivnost prevlake dobijene sol-gel postupkom nakon UTS ( $t_{\text{UTS}} = 31,1$  h) sa Sl. 5-10 je veća od ukupne kapacitivnosti date u Tabl. 5-5, dok je za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom ova razlika znatno veća. Razlika u podacima za kapacitivnost koji su dobijeni metodom ciklične voltametrije i SEI je posledica povećane otpornosti prevlaka.

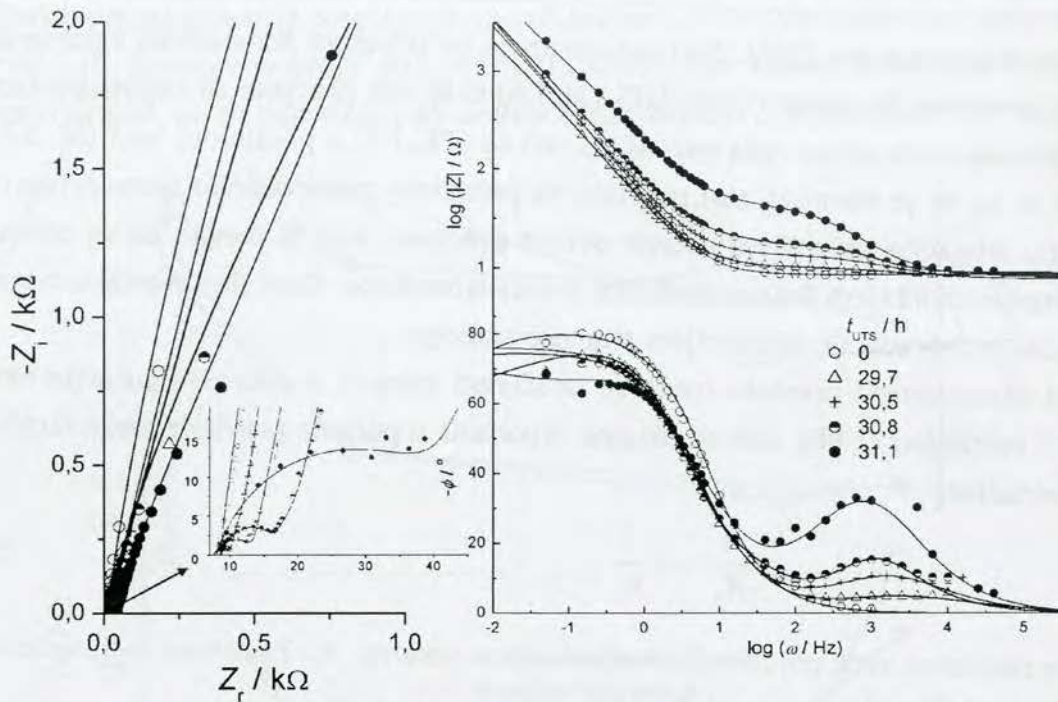
Promene u impedansnim karakteristikama u rastvoru NaCl prevlaka dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom, koje nastaju tokom UTS, prikazane su na Sl. 5-20 i Sl. 5-21, respektivno. Slične promene registrovane su i u rastvoru HClO<sub>4</sub>, ali su za detaljniju analizu odabrani rezultati dobijeni u rastvoru NaCl, zbog većih vrednosti otpornosti u porama i jasnije izraženih promena pri visokim učestanostima. Tokom degradacije povećava se prečnik polukruga na visokim učestanostima, što se u Bodeovim dijagramima vidi kao sve izraženiji dodatni plato otpornosti, odnosno maksimum faznog ugla pri visokim učestanostima.



Sl. 5-20. Promene u impedansnim karakteristikama tokom ubrzanog testa stabilnosti prevlake dobijene sol-gel postupkom na potencijalu otvorenog kola. Elektrolit: 0,5 M NaCl, pH 2. Simulacije ekvivalentnim električnim kolima prikazane su linijama. Površina elektrode: 0,785 cm<sup>2</sup>.

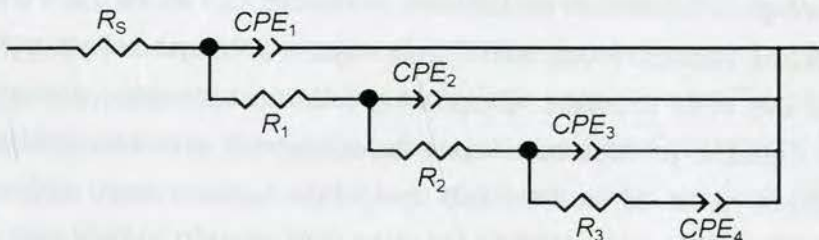
Nakon degradacije duže od 30,8 h uočava se izraženija promena u pomenutim karakteristikama dijagrama kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom, što je u skladu sa izraženijom asimetrijom voltamograma, Sl. 5-8.

Ekvivalentna električna kola, prikazana na Sl. 5-16 i Sl. 5-19, najbolje simuliraju eksperimentalne podatke prikazane na Sl. 5-20 i Sl. 5-21. U slučaju prevlake dobijene sol-gel postupkom za vreme degradacije od 29,7 h najbolja simulacija SEI podataka dobijena je kolom prikazanim na Sl. 5-22, koje predstavlja transmissionu liniju trećeg reda. Pregled korišćenih ekvivalentnih kola tokom UTS prikazan je u Tabl. 5-6.



Sl. 5-21. Promene u impedansnim karakteristikama tokom ubrzanog testa stabilnosti prevlake dobijene termičkom razgradnjom na potencijalu otvorenog kola. Elektrolit: 0,5 M NaCl, pH 2. Simulacije ekvivalentnim električnim kolima prikazane su linijama. Površina elektrode: 0,785 cm<sup>2</sup>.

Tokom stabilnog perioda rada pri UTS (0-29,7 h) degradacija anode podrazumeva rastvaranje aktivne komponente prevlake iz sloja uz površinu prevlake, što prouzrokuje proširivanje pora u ovom delu prevlake. Otpornost  $R_1$  se drastično smanjuje, pa je otvoren pristup elektrolita unutrašnjim delovima prevlake, na koje se odnose dodatne dve grane kola sa Sl. 5-22 u odnosu na kolo sa Sl. 5-16 u slučaju prevlake dobijene sol-gel postupkom, odnosno jedne dodatne grane u kolu sa Sl. 5-19B za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom. Nakon 29,7 h trajanja UTS rastvaranje aktivnih mesta počinje da se odigrava i u unutrašnjem delu prevlake, što prouzrokuje proširivanje pora na koje se odnose otpornosti  $R_2$  i  $R_3$ , koje nakon 30,5 h postaju istog reda veličine kao i otpornost  $R_1$ , pa se dalje tokom degradacije registruju zbirno za sol-gel prevlaku.



Sl. 5-22. Ekvivalentno električno kolo korišćeno za simulaciju SEI podataka za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom nakon vremena degradacije od 29,7 h (Sl. 5-20).

Međutim, kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom nakon 30,8 h trajanja UTS po-

novo se javlja dodatna grana (Tabl. 5-6) koja ukazuje na prisustvo kompaktnih aglomerata u unutrašnjosti prevlake. Na samom kraju UTS (31,1 h) ovaj deo prevlake se registruje kao zasebna transmisiona linija prvog reda vezana na red sa CPE<sub>1</sub> i R<sub>1</sub> u paralelnoj vezi (Sl. 5-19C). Ovo ukazuje na to da je formiran sloj prevlake sa prostorno raspoređenim naelektrisanjem i kapacitivnošću drugačije prirode od ostalih delova prevlake, koji bi mogao da se odnosi na sloj TiO<sub>2</sub> sa malim sadržajem RuO<sub>2</sub> u međufazi prevlaka/podloga. Ovaj sloj prevlake mogao bi da nastane tokom degradacije oksidacijom titanske podloge.

Ukupna kapacitivnost prevlaka može se izračunati imajući u vidu konfiguracije ekvivalentnih kola i jednačinu (2-88), dok se ukupna otpornost u porama prevlake može izračunati na osnovu jednačine:

$$\frac{1}{R_p} = \sum \frac{1}{R_i} \quad (5-5)$$

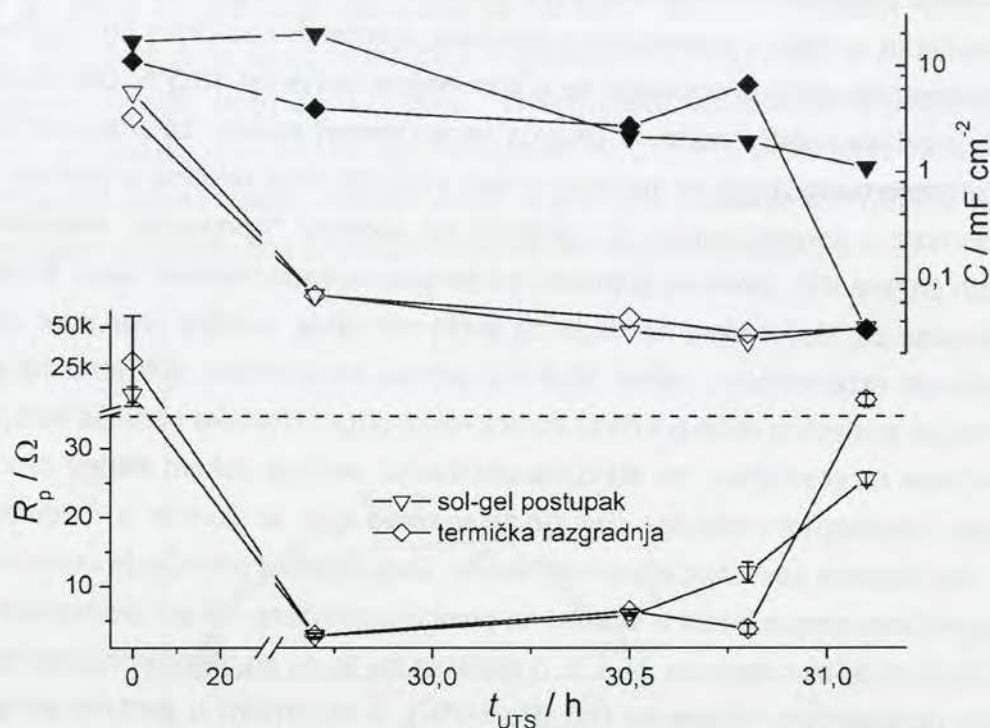
s obzirom na paralelnu vezu pojedinačnih otpornosti u porama, R<sub>i</sub>. Zavisnosti ovih veličina od vremena trajanja UTS prikazane su na Sl. 5-23.

Tabl. 5-6. Pregled ekvivalentnih električnih kola korišćenih u određenim vremenima degradacije za simulaciju SEI podataka prevlaka dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom.

t <sub>UTS</sub> / h	Postupak dobijanja anode	
	Sol-gel postupak	Termička razgradnja
0	Sl. 5-16	Sl. 5-16
29,7	Sl. 5-22	Sl. 5-19B
30,5	Sl. 5-16	Sl. 5-16
30,8	Sl. 5-16	Sl. 5-19B
31,1	Sl. 5-16	Sl. 5-19C

Tokom stabilnog perioda rada (0-29,7 h) otpornost u porama prevlake znatno opada, uz pad kapacitivnosti spoljašnjeg dela površine za oko dva reda veličine. Ovo ukazuje na intenzivno rastvaranje aktivnih mesta sa površine prevlake: bez obzira na razlike u realnoj površini prevlaka dobijenih sol-gel i termičkim postupkom, vrednosti C<sub>s</sub> i R<sub>p</sub> za t<sub>UTS</sub> = 29,7 h su veoma slične. Međutim, ukupna kapacitivnost, kao i trend njene promene tokom perioda stabilnog rada, se razlikuje za dve vrste prevlaka. Ukupna kapacitivnost prevlake dobijene sol-gel postupkom blago raste i znatno je veća od ukupne kapacitivnosti prevlake dobijene termičkom razgradnjom. S obzirom na to da su vrednosti spoljašnje kapacitivnosti slične, proizilazi da sol-gel prevlaka poseduje delove unutrašnje površine koji postaju aktivni nakon 29,7 h, a da to nisu bili pre UTS. Kapacitivnost ovog dela površine obuhvaćena je trećom granom ekvivalentnog kola prikazanog na Sl. 5-22. Povećanju ukupne kapacitivnosti verovatno doprinosi i hrapavljenje površine i proširivanje pora prouzrokovano rastvaranjem aktivnih mesta. Zbog krupnozrnije strukture prevlake dobijene termičkom razgradnjom, rastvaranje aktivnih mesta

iz površinskih delova prevlake odigrava se većom brzinom, a tim pre obuhvata i aktivna mesta iz unutrašnjosti. Smanjenje broja aktivnih mesta nadvladava efekat povećanja realne površine hrapavljenjem, pa se registruje pad ukupne kapacitivnosti ove prevlake.



Sl. 5-23. Zavisnost srednjih vrednosti ukupne otpornosti u porama, ukupne kapacitivnosti ( $\blacktriangledown, \blacklozenge$ ) i spoljašnje kapacitivnosti ( $\triangledown, \diamond$ ) prevlaka dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom od vremena trajanja ubranog testa stabilnosti.

Porast ukupne kapacitivnosti prevlake dobijene sol-gel postupkom tokom stabilnog perioda rada anode poklapa se sa rezultatom dobijenim cikličnom voltametrijom (Sl. 5-10), mada je porast ukupne kapacitivnosti na Sl. 5-23 manje izražen. Međutim, kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom umesto porasta, registrovanog ciklično-voltametrijskim merenjima, uočava se pad ukupne kapacitivnosti, iako je porast kapacitivnosti za ovu prevlaku na osnovu ciklično-voltametrijskih merenja nakon 29,7 h trajanja UTS bio izraženiji nego za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom. Ovo je posledica toga što veliki deo ukupne kapacitivnosti prevlaka pre UTS u rastvoru NaCl potiče od unutrašnje kapacitivnosti (Tabl. 5-2,  $C_U/C$  iznosi oko 0,7 za obe prevlake). Međutim, nakon 29,7 h trajanja UTS otpornost u porama znatno opada, što bi imalo za posledicu znatno povećanje udela “spoljašnje kapacitivnosti” (one koja bi se registrovala cikličnom voltametrijom kao spoljašnja) u ukupnoj. Efekat porasta kapacitivnosti tokom stabilnog perioda rada anode, registrovan cikličnom voltametrijom (Sl. 5-10), može se uočiti i iz SEI podataka (Sl. 5-23) ukoliko se uporede spoljašnje kapacitivnosti pre UTS sa ukupnom kapacitivnošću nakon 29,7 h, koja bi u cikličnoj voltametrijii postala “spoljašnja” zbog opadanja otpornosti u porama.

Nakon 29,7 h trajanja UTS otpornost u porama postepeno raste, dok kapacitivnost, kako



spoljašnja tako i ukupna (u kojoj je sada udeo unutrašnje veći od 98 %) opada. Ovo ukazuje na kontinualno rastvaranje aktivne komponente kroz dubinu prevlake. Spoljašnje kapacitivnosti obe prevlake u pojedinim vremenima trajanja degradacije su približno iste i opadaju na sličan način, međutim razlike u otpornostima prevlaka dobijenih različitim postupcima i njihovim ukupnim kapacitivnostima uočavaju se u vremenima većim od 30,5 h. Dok otpornost u porama sol-gel prevlake i dalje raste, a ukupna kapacitivnost opada, za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom registruje se suprotan trend promena ovih veličina u periodu od 30,5 do 30,8 h. Otpornost u porama opada, što ukazuje na dodatno "otvaranje" unutrašnjih, do tada kompaktnih (strana 85), površina prevlake, pa je ukupna kapacitivnost veća. Dodatni pad otpornosti u porama za 30,8 h ukazuje na to da elektrolit lakše prodire kroz pore prevlake, dobijene termičkom razgradnjom, nakon 30,8 h u odnosu na prevlaku dobijenu sol-gel postupkom. Ovo ima za posledicu veću površinu dodira elektrolita i titanske podloge kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom, što olakšava oksidaciju podloge tokom daljeg procesa degradacije anode. Oksidacijom podloge nastaje titan-oksidi koji se gomila u međufazi prevlaka/podloga, što dodatno povećava otpornost anode. Ovo dodatno povećanje otpornosti anode dobijene termičkom razgradnjom u odnosu na prevlaku dobijenu sol-gel postupkom uočava se na samom kraju UTS, za vreme od 31,1 h. S obzirom na to da su otpornosti prevlake dobijene termičkom razgradnjom vezane na red (Sl. 5-19C), a otpornosti u porama sol-gel prevlake paralelno, ukupna otpornost ove prve je za oko dva reda veličine veća. Zbog drugačije konfiguracije ekvivalentnog kola na Sl. 5-19C u odnosu na odgovarajuće kolo za sol-gel prevlaku (Sl. 5-16), i vrednosti za ukupnu kapacitivnost se bitno razlikuju u vremenu 31,1 h, što je posledica redne veze CPE elemenata u kolu sa slike Sl. 5-19C. Ovo znači da se impedancija prevlake dobijene termičkom razgradnjom nakon 31,1 h svodi na impedanciju paralelne veze  $CPE_1$  i  $R_1$ , koja opisuje ponašanje međufaze prevlaka/podloga, obogaćene oksidom titana.

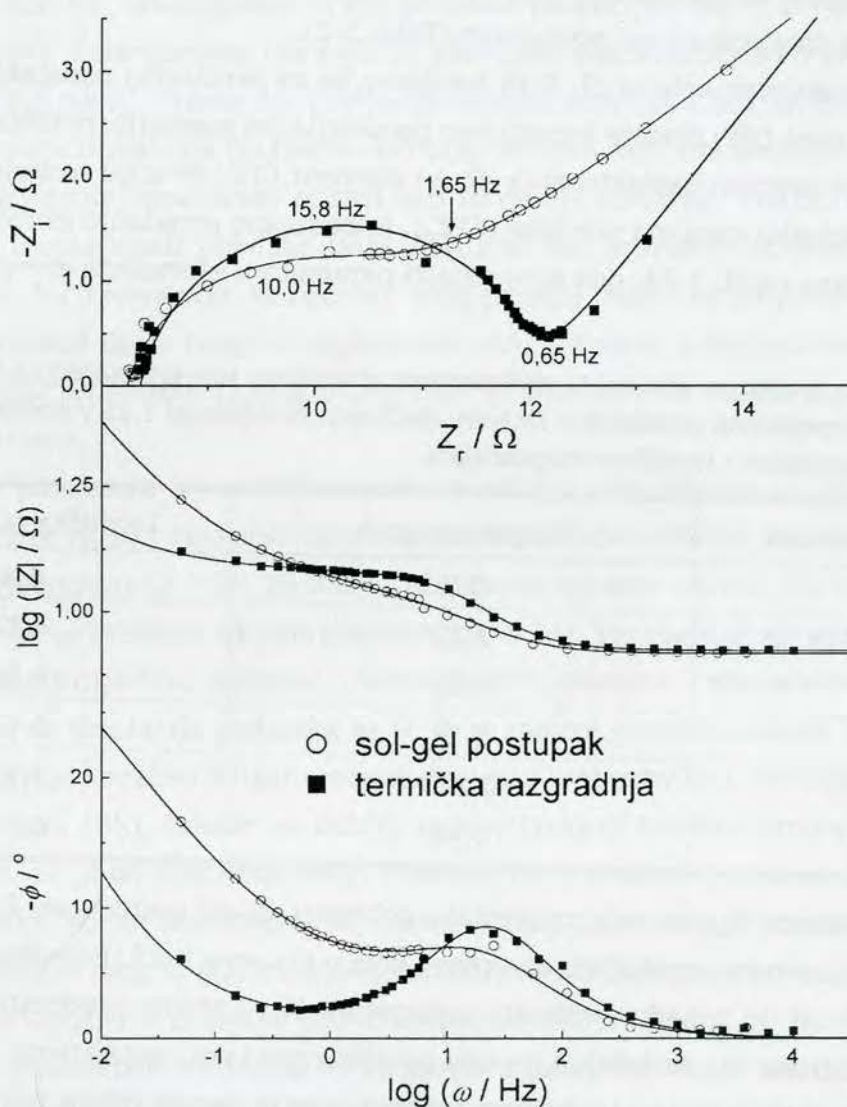
#### 5.2.1.4.2. *Promene u impedansnim svojstvima elektrode pri reakciji izdvajanja hlora*

S obzirom na polarizaciona merenja u rastvoru NaCl koja su prikazana u odeljku 5.2.1.3, promene u impedansnim karakteristikama pri reakciji izdvajanja hlora iz kiselog rastvora NaCl ispitivane su u Tafelovoj oblasti na potencijalu od 1,15 V.

Bodeovi dijagrami i dijagrami u kompleksnoj ravni za  $RuO_2-TiO_2$  prevlake dobijene sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom, dati na Sl. 5-24, prikazuju impedansne podatke registrovane pre UTS.

Za obe prevlake uočavaju se polukrugovi u kompleksnoj ravni koji se odnose na paralelnu vezu kapacitivnosti dvojnog sloja i otpornosti prenosu naelektrisanja u reakciji izdvajanja hlora. U prvom i drugom Bodeovom dijagramu, parametri kola koji se odnose na prenos naelektrisanja uočavaju se kao plato impedansnog modula, odnosno maksimum faznog ugla. Pri nižim učestanostima, polukrugovi u kompleksnoj ravni su praćeni pravolinijskim zavi-

snostima, koje ukazuju na to da je elektrohemijska reakcija difuziono kontrolisana. Polukrug je jasnije definisan kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom, sa jasnije definisanim prelazom sa aktivacionog na difuziono kontrolisan mehanizam odigravanja reakcije, dok je učestanost pri kojoj se registruju difuziona ograničenja viša kod prevlake dobijene sol-gel postupkom. Ovo ukazuje na to da se difuzija reagujućih vrsta ne odigrava po modelu linearne polubeskonačne difuzije, nego da uključuje i difuziju kroz poroznu strukturu prevlake. Ovo posebno važi za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom, kod koje pravolinijska zavisnost ima nagib oko  $45^\circ$  tek pri veoma niskim učestanostima, a prelazna oblast sa aktivacione na difuzionu kontrolu je znatno šira nego kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom.



Sl. 5-24. Dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami  $Ti/RuO_2-TiO_2$  anoda dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom na potencijalu od 1,15 V. Elektrolit:  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ , pH 2. Simulacije ekvivalentnim električnim kolom prikazane su linijama. Površina elektrode:  $0,785 \text{ cm}^2$ .

Ove razlike u impedansnom ponašanju ukazuju na to da je površina prevlake dobijene sol-gel postupkom razvijenija, odnosno da poseduje nanoneravnine na površinama koje su di-

rektno izložene elektrolitu. Manje je verovatno da su razlike u impedansnom ponašanju posledica poroznosti prevlake, s obzirom na to da je ukupna kapacitivnost registrovana SEI merenjima u rastvoru NaCl raspoređena slično na unutrašnju i spoljašnju kod obe prevlake (Tabl. 5-2). Međutim, moguće je da se elektrohemijska reakcija odigrava dublje u unutrašnjosti prevlake dobijene sol-gel postupkom, s obzirom na skoro četiri puta manju otpornost u porama u rastvoru NaCl, od otpornosti registrovane za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom.

Prema tome, razlike na dijagramima sa Sl. 5-24 najverovatnije su posledica veće realne površine sol-gel dobijene prevlake zbog izraženije nanohrapavosti površina izloženih elektrolitu. Ove razlike uočljive su i na osnovu većih vrednosti kako spoljašnje tako i unutrašnje kapacitivnosti prevlake dobijene sol-gel postupkom (Tabl. 5-2).

Ekvivalentno-električno kolo sa Sl. 5-16 korišćeno je za simulaciju podataka prikazanih na Sl. 5-24, gde element CPE<sub>1</sub> opisuje kapacitivno ponašanje pri punjenju/praznjenju (CPE<sub>ds</sub>), element R<sub>1</sub> otpornost prenosu naelektrisanja (R<sub>pn</sub>) i element CPE<sub>2</sub> difuziju reagujućih vrsta iz elektrolita prema aktivnim mestima prevlake (CPE<sub>d</sub>). Impedansno ponašanje ekvivalentnog kola prikazano je linijama na Sl. 5-24, dok su vrednosti parametara elemenata ekvivalentnog kola date u Tabl. 5-7.

Tabl. 5-7. Vrednosti parametara elemenata ekvivalentnog električnog kola prikazanog na Sl. 5-16, koje simulira impedansno ponašanje u rastvoru NaCl na potencijalu od 1,15 V anoda dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom.

Postupak dobijanja anode		Sol-gel postupak	Termička razgradnja
R <sub>S</sub> / Ω		8,2	8,4
CPE <sub>ds</sub>	Y <sub>0,ds</sub> / 10 <sup>-3</sup> Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup>	7,12	4,27
	n <sub>ds</sub>	0,85	0,88
R <sub>pn</sub> / Ω		2,38	3,67
CPE <sub>d</sub>	Y <sub>0,d</sub> / Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup>	0,228	1,22
	n <sub>d</sub>	0,44	0,59

Vrednost parametra Y<sub>0,ds</sub> je veća za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom, što je u skladu sa rezultatima dobijenim na potencijalu otvorenog kola u rastvoru NaCl. Pojedinačno za svaku prevlaku, ova vrednost je između vrednosti parametara Y<sub>0,1</sub> i zbirne vrednosti Y<sub>0,1</sub> i Y<sub>0,2</sub> iz Tabl. 5-1, koje se odnose na spoljašnju i ukupnu površinu prevlake, respektivno. Vrednost parametra Y<sub>0,ds</sub> za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom je veoma bliska zbirnoj vrednosti Y<sub>0,1</sub> i Y<sub>0,2</sub> iz Tabl. 5-1 (4,7·10<sup>-3</sup> Ω<sup>-1</sup> s<sup>n</sup>), dok za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom ove dve vrednosti više odstupaju jedna od druge (Y<sub>0,1</sub> + Y<sub>0,2</sub> = 9,2·10<sup>-3</sup> Ω<sup>-1</sup> s<sup>n</sup>). Ovo ukazuje na veću dostupnost aktivnih mesta prevlake dobijene termičkom razgradnjom. Međutim, otpornost prenosu naelektrisanja, R<sub>pn</sub>, je manja za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom, što ukazuje na veću aktivnost ove prevlake za reakciju izdvajanja hlora. Podatak se razlikuje od rezultata dobijenih polarizacionim merenjima, gde su registrovane veće prividne gustine struje za pre-

vlaklu dobijenu termičkom razgradnjom u stanju pre UTS (Sl. 5-12a). Razlike u rezultatima dobijenim različitim metodama su posledica različite osetljivosti metoda zbog razlike u porznoj strukturi ispitivanih prevlaka. S obzirom na to da udeo  $RuO_2$  u površinskom sloju  $RuO_2-TiO_2$  prevlake dobijene sol-gel postupkom više odgovara nominalnom sastavu nego što je to slučaj za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom,<sup>12</sup> može se očekivati da će otpornost prenosu naelektrisanja biti manja za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom. Manja otpornost je posledica većeg sadržaja  $RuO_2$  u površinskom sloju, na koju se odnose impedansni podaci koji formiraju polukružnu zavisnost u kompleksnoj ravni (Sl. 5-24). Naime, polukružne zavisnosti u kompleksnoj ravni, koje se odnose na prenos naelektrisanja, završavaju se pri učestanostima ne manjim od 0,65 Hz, što odgovara brzini promene potencijala od  $15 \text{ mV s}^{-1}$  (amplituda potencijala je 5 mV). Polarizaciona merenja su obavljena kvazi-stacionarno pri brzini promene potencijala od  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ . Prema de Levijevom modelu (odjeljak 2.5.3.2), ovo znači da bi polarizaciona merenja trebalo da obuhvate veći broj aktivnih mesta iz unutrašnjosti prevlake od onog na koji se odnose impedansni podaci koji formiraju polukrug. Imajući u vidu da su aktivna mesta iz unutrašnjosti prevlake lakše dostupna kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom (Tabl. 5-7 i komentar na početku ovog pasusa) nego kod prevlake dobijene sol-gel postupkom, proizilazi da je moguće registrovati veću aktivnost polarizacionim merenjima za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom, iako je broj aktivnih mesta u površinskom sloju sol-gel prevlake veći.

Vrednosti parametra  $n_d$  su bliske vrednosti od 0,5, što ukazuje na to se difuzija reagujućih vrsta može opisati modelom linearne polubeskonačne difuzije, odnosno na to da nije zadovoljena nejednakost (2-113). Međutim, učestanost od koje počinju da se registruju difuziona ograničenja se razlikuje za dve prevlake (Sl. 5-24), što ukazuje na mogućnost primene modela konačne difuzije kroz prevlaku. Ukoliko se  $CPE_d$  element u ekvivalentnom električnom kolu korišćenom za simulaciju podataka sa Sl. 5-24 zameni generalizovanim Warburgovim elementom koji opisuje konačnu difuziju reagujućih vrsta kroz prevlaku, varijanta sa završetkom tipa otvorenog kola ( $W_0$ ), takođe se dobija zadovoljavajući kvalitet simulacije eksperimentalnih podataka, ali je on ipak nešto lošiji u odnosu na ekvivalentno kolo sa  $CPE_d$  elementom. Kvalitet simulacije kolom koje sadrži  $W_0$  element bolji je u slučaju prevlake dobijene termičkom razgradnjom nego u slučaju prevlake dobijene sol-gel postupkom, što ukazuje na to da je konačna difuzija kroz prevlaku više izražena kod one prve.

Vrednosti parametara elementa  $W_0$  za prevlake dobijene sol-gel postupkom i termičkom prikazane su u Tabl. 5-8. Vrednosti parametra  $n$  su bliske vrednosti 0,5, što znači da podaci dobijeni simulacijom kvalitativno opisuju proces difuzije. Vrednosti karakteristične učestanosti prelaza izračunate na osnovu jednačine (2-102) takođe su prikazane u Tabl. 5-8. Učestanosti su ispod donje granice opsega učestanosti korišćenih u SEI merenjima (50 mHz), pa ovaj prelaz nije registrovan u eksperimentalnim podacima. Učestanost prelaza je znatno

veća kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom, što ukazuje na to da je difuzija kroz prevlaku više izražena kod ove prevlake.

Vrednosti parametra  $Y_{0,w}$  se značajno razlikuju od vrednosti parametra  $Y_{0,d}$  iz Tabl. 5-7, zbog toga što ove prve uključuju i karakteristike serijske RC kombinacije na učestanostima većim od učestanosti prelaza. Stoga je merodavno koristiti vrednosti  $Y_{0,d}$  za izračunavanje Varburgovog koeficijenta korišćenjem jednačine (2-100), a zatim i efektivnog koeficijenta difuzije na osnovu jednačine (2-99), uzimajući za  $S$  geometrijsku površinu elektrode. Vrednosti ovih parametara prikazane su u Tabl. 5-8.

Dobijeni efektivni koeficijenti difuzije su za dva do tri reda veličine manji od uobičajenog reda veličine koeficijenta difuzije jona u masi elektrolita ( $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Ovo ukazuje na značajan doprinos difuzije kroz pore prevlake ka aktivnim mestima u unutrašnjosti prevlake. Koeficijent difuzije u slučaju prevlake dobijene termičkom razgradnjom je znatno veći od koeficijenta difuzije dobijenog za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom, što ukazuje na olakšan prodor reagujuće vrste kroz pore one prve.

Vrednost vremenske konstante  $B$  povezana je sa koeficijentom difuzije i efektivnom debljinom difuzionog sloja,  $\delta$ , preko jednačine:

$$B = \frac{\delta}{\sqrt{D}} \quad (5-6)$$

Tabl. 5-8. Vrednosti parametara difuzije za reakciju izdvajanja hlora na prevlakama dobijenim sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom.

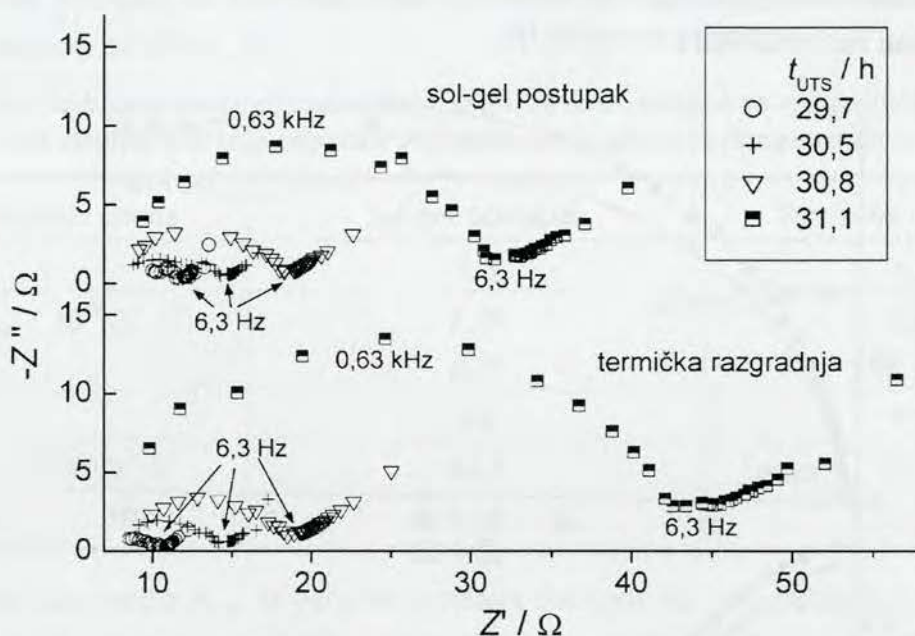
Postupak dobijanja anode	Sol-gel postupak	Termička razgradnja
$Y_{0,w} / 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ s}^n$	4,13	20,1
$n$	0,46	0,63
$B / \text{s}^n$	39,8	19,8
$f_p / \text{mHz}$	0,665	12,6
$\sigma / \Omega \text{ s}^{-1/2}$	3,10	0,580
$D / 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	0,14	4,1
$\delta / \mu\text{m}$	14	40

Vrednosti efektivne debljine difuzionog sloja izračunate na osnovu jednačine (5-6) prikazane su u Tabl. 5-8. Debljina difuzionog sloja kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom je tri puta veća nego kod prevlake dobijene sol-gel postupkom, što je opet posledica više izražene konačne difuzije kroz prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom.

Dijagrami u kompleksnoj ravni SEI podataka registrovanih u rastvoru NaCl na potencijalu od 1,15 V tokom UTS, za prevlake dobijene sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom, prikazani su na Sl. 5-25.

Struktura dijagrama je slična onoj registrovanoj pre UTS (Sl. 5-24) sa pojavom polukruga

pri visokim, i difuzionim ograničenjima pri niskim učestanostima. Prečnik polukruga raste sa  $t_{UTS}$  za obe prevlake, i slične je veličine za obe prevlake za isto  $t_{UTS}$ , za vremena degradacije manja od 30,8 h. Razlika u prečniku javlja se na samom kraju testa, za vreme degradacije od 31,1 h, kada se registruje polukrug većeg prečnika za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom. Pravolinijska zavisnost pri niskim učestanostima koja ukazuje na difuziona ograničenja javlja se u istom opsegu učestanosti za obe prevlake, pri svim vremenima degradacije. Ovo znači da razlike u difuzionim ograničenjima za dve prevlake koje su registrovane pre UTS (Tabl. 5-8) postaju manje izražene kod degradiranih prevlaka, zbog proširivanja pora i pukotina tokom degradacije.



Sl. 5-25. Promene u impedansnim karakteristikama, na potencijalu od 1,15 V,  $RuO_2-TiO_2$  prevlaka dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom, tokom ubrzanog testa stabilnosti. Elektrolit:  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ , pH 2. Površina elektrode:  $0,785 \text{ cm}^2$ .

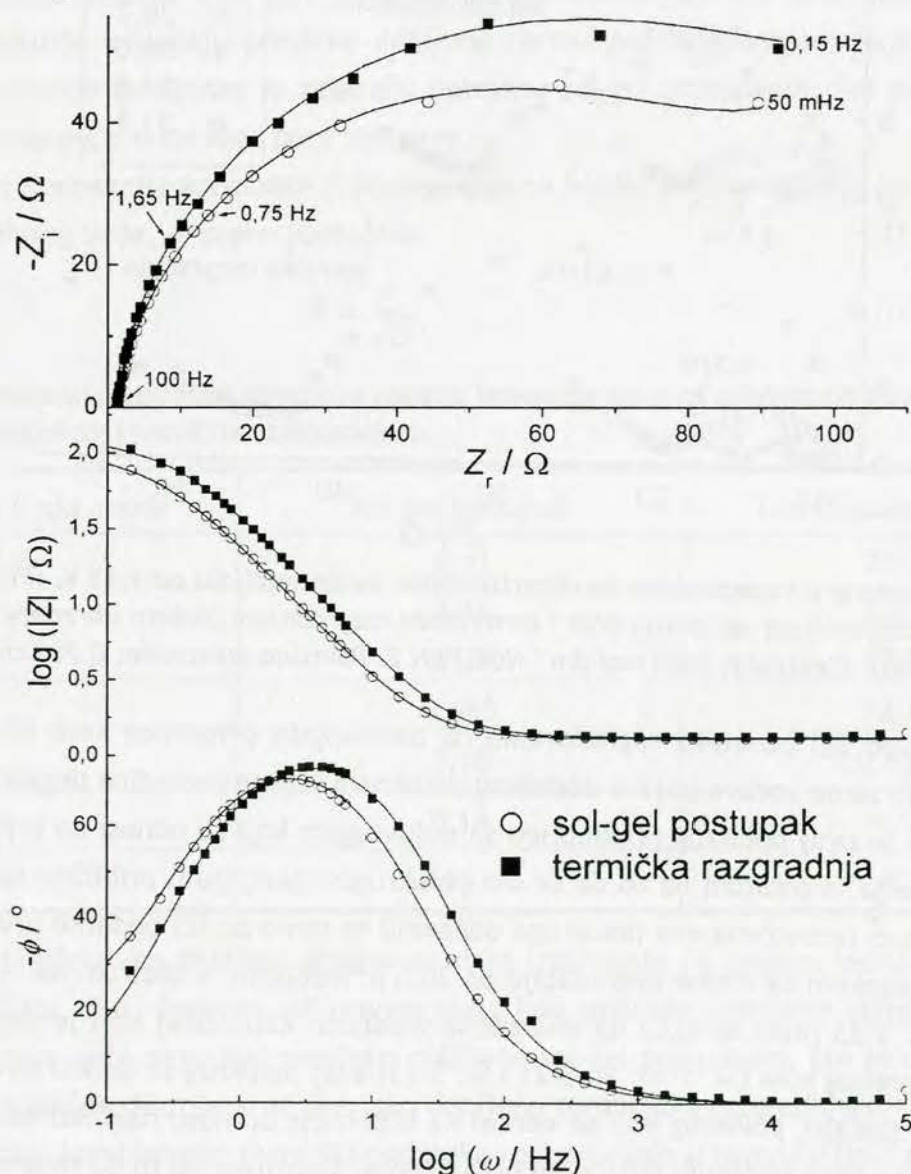
Za razliku od SEI podataka registrovanih na potencijalu otvorenog kola (Sl. 5-20 i Sl. 5-21), na Sl. 5-25 se ne uočava pojava dodatnog polukruga koji je posledica degradacije prevlake. Izgleda da je ovaj polukrug preklopljen sa polukrugom koji se odnosi na otpornost prenosu naelektrisanja, s obzirom na to da se ovi polukrugovi javljaju u približno istom opsegu učestanosti. Dobro razdvojena dva polukruga uočavaju se samo za SEI podatke prevlake dobijene sol-gel postupkom za vreme degradacije od 30,5 h. Međutim, s obzirom na to da prečnik polukruga sa Sl. 5-25 raste sa  $t_{UTS}$  i da ima slične vrednosti kao i onaj koji je registrovan na potencijalu otvorenog kola (Sl. 5-20, Sl. 5-21 i Sl. 5-23) ovaj polukrug se odnosi na otpornost u porama. U tom slučaju, polukrug koji se odnosi na otpornost prenosu naelektrisanja je teško uočljiv na Sl. 5-25 zbog izraženih difuzionih ograničenja, s obzirom na to da se prenos naelektrisanja odigrava na aktivnim mestima smeštenim sve dublje u prevlaku sa trajanjem UTS.

Na osnovu prethodnih razmatranja i SEI rezultata na potencijalu otvorenog kola proi-

zilazi da dodatni polukrug, koji se javlja kod degradiranih prevlaka, ne zavisi od potencijala nego samo od provodljivosti elektrolita, te da je posledica promene otpornosti u porama.

#### 5.2.1.4.3. Promene u impedansnim svojstvima elektrode pri reakciji izdvajanja kiseonika

Dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami i na Sl. 5-26 prikazuju SEI podatke RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake dobijene sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom koji su registrovani u 1,0 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>, na potencijalu od 1,25 V, pre UTS. Potencijal odgovara Tafelovoj oblasti reakcije izdvajanja kiseonika, te polukrug koji se registruje pri niskim učestanostima odgovara otporu prenosu naelektrisanja ove reakcije.



Sl. 5-26. Dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami na potencijalu od 1,25 V za RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake dobijene sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom. Elektrolit: 1,0 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>. Površina elektrode: 0,785 cm<sup>2</sup>.

Otpornost prevlake dobijene termičkom razgradnjom pri nižim učestanostima je veća od otpornosti prevlake dobijene sol-gel postupkom, a veća je i učestanost koja odgovara maksimumu faznog ugla, što je posledica manje kapacitivnosti termički dobijene prevlake.

Najkvalitetnija simulacija eksperimentalnih podataka sa Sl. 5-26 dobija se ekvivalentnim električnim kolom prikazanim na Sl. 5-16, čije su impedansne karakteristike prikazane linijama na Sl. 5-26. U ovom slučaju, značenje elemenata ekvivalentnog kola odgovara Rendls-Ševčikovom (*Randles-Shavchick*) ekvivalentnom kolu, gde je  $R_s$  otpornost elektrolita,  $CPE_{ds}$  element sa konstantnim faznim uglom koji se odnosi na kapacitet dvojnog sloja ( $CPE_{ds}$ ),  $R_{pn}$  otpornost prenosu naelektrisanja ( $R_{pn}$ ), dok element  $CPE_2$  opisuje difuziona ograničenja u unutrašnjim delovima prevlake za proizvode reakcije. Vrednosti parametara elemenata ekvivalentnog kola prikazane su u Tabl. 5-9.

Tabl. 5-9. Vrednosti parametara ekvivalentnog kola za prevlake dobijene sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom koje odgovara impedansnom ponašanju prikazanom na Sl. 5-26.

Postupak dobijanja anode		Sol-gel postupak	Termička razgradnja
$R_s / \Omega$		1,3	1,3
$CPE_{ds}$	$Y_{0,ds} / 10^{-3} \Omega^{-1} s^n$	7,35	4,34
	$n_{ds}$	0,92	0,94
$R_{pn} / \Omega$		94	111
$CPE_2$	$Y_{0,2} / 10^{-3} \Omega^{-1} s^n$	83,7	53,0
	$n_2$	0,68	0,70

Vrednost parametra  $Y_{0,ds}$  je veća za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom, što za približno istu vrednost parametra  $n_{ds}$  i sličnu učestanost za maksimalni fazni pomeraj, ukazuje na veću kapacitivnost dvojnog sloja ove prevlake. Otpornost prenosu naelektrisanja je nešto veća za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom. Nešto veća aktivnost ove prevlake verovatno je posledica većeg udela RuO<sub>2</sub> u površinskom sloju prevlake nego u slučaju prevlake dobijene termičkom razgradnjom.

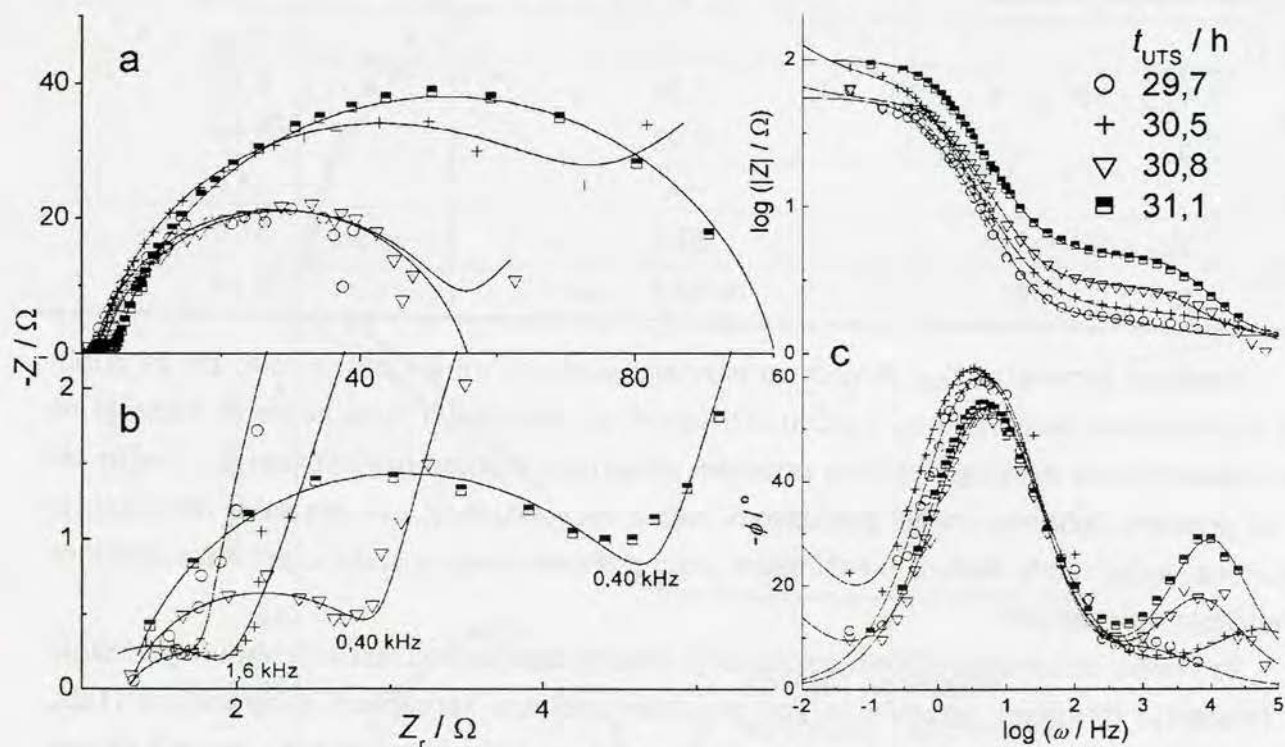
Za razliku od karakterističnih pokazatelja difuzije dobijenih u rastvoru NaCl koji ukazuju na izraženija difuziona ograničenja kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom (Tabl. 5-8), u rastvoru HClO<sub>4</sub> za reakciju izdvajanja kiseonika vrednost parametra  $Y_{0,2}$  je veća za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom, što ukazuje na drugačiju prirodu elementa  $CPE_2$  u poređenju sa elementom  $CPE_w$ .

Tokom degradacije prevlaka ubrzanim testom stabilnosti dolazi do promena u impedansnim karakteristikama obe prevlake, koje su prikazane na Sl. 5-27 i Sl. 5-28 za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom, respektivno.

Nakon 29,7 h degradacije prečnik polukruga koji se javlja pri niskim učestanostima i koji se odnosi na otpornost prenosu naelektrisanja znatno se smanjuje u poređenju sa prečnikom registrovanim pre UTS (Sl. 5-27a, Sl. 5-28a i Tabl. 5-9). Ovo znači da su obe prevlake postale



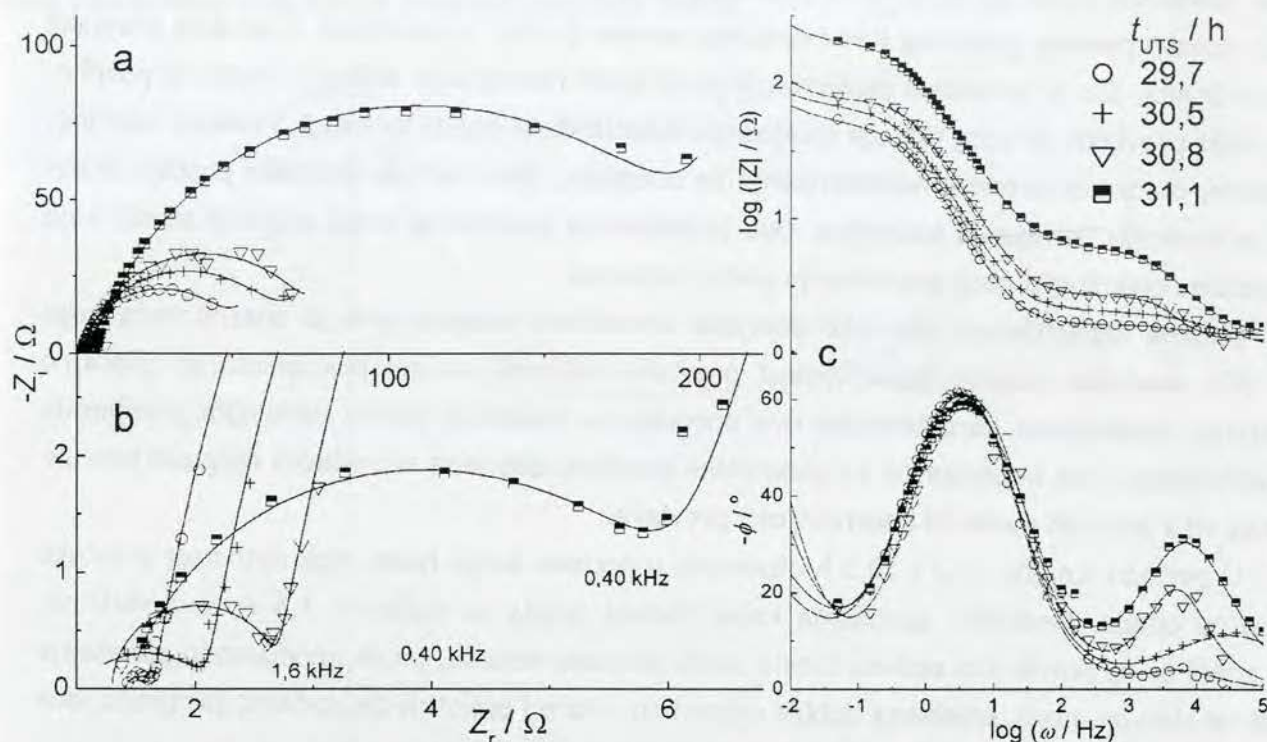
aktivnije tokom perioda stabilnog rada na UTS. Tokom dalje degradacije sol-gel dobijena prevlaka naizmenično postaje manje ili više aktivna u odnosu na prethodno vreme degradacije, da bi nakon UTS imala sličnu aktivnost kao i pre UTS. S druge strane, prečnik polukruga pri niskim učestanostima za termički pripremljenu prevlaku raste u periodu 29,7-31,1 h, a nakon UTS postaje približno dvostruko veći nego pre UTS. Ovo znači da prevlaka dobijena termičkom razgradnjom značajno gubi aktivnost degradacijom, dok se za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom ne registruje gubitak aktivnosti. Slične promene u aktivnosti prevlaka, kako za reakciju izdvajanja kiseonika, tako i za reakciju izdvajanja hlora, bile su registrovane polarizacionim merenjima (odjeljak 5.2.1.3, Sl. 5-11c i Sl. 5-12a). Paralelno sa promenom prečnika polukruga pri niskim učestanostima, degradacija prevlaka prouzrokuje pojavu dodatnog polukruga pri visokim učestanostima (Sl. 5-27b i Sl. 5-28b). Prečnik ovog polukruga raste sa vremenom trajanja UTS, a u Bodeovim dijagramima uočava se kao sve izraženiji dodatni plato otpornosti, odnosno dodatni maksimum faznog pomeraja (Sl. 5-27c i Sl. 5-28c).



Sl. 5-27. Dijagrami u kompleksnoj ravni, a - u kompletom opsegu i b - u opsegu visokih učestanosti, i Bodeovi dijagrami - c, u karakterističnim vremenima tokom UTS  $RuO_2-TiO_2$  prevlake dobijene sol-gel postupkom. Elektrolit:  $1,0 \text{ mol dm}^{-3} HClO_4$ , potencijal:  $1,25 \text{ V}$ . Površina elektrode:  $0,785 \text{ cm}^2$ .

Za simulaciju impedansnog ponašanja prevlaka tokom degradacije korišćeno je ekvivalentno električno kolo prikazano na Sl. 5-19B. U slučajevima sa Sl. 5-27 i Sl. 5-28 elementi  $CPE_1$  i  $CPE_2$  se odnose na kapacitivnosti dvojnog sloja koji se formira na spoljašnjoj, odnosno unutrašnjoj površini prevlake ( $CPE_s$  i  $CPE_u$ ), dok elementi  $R_1$  i  $R_2$  predstavljaju otpornost elektrolita u porama prevlake,  $R_p$ , i otpornost prenosu naelektrisanja,  $R_{pn}$ . Element  $CPE_3$  ima zna-

čenje pomenuto u opisu impedansnog ponašanja pre UTS (Tabl. 5-9). Impedansne karakteristike korišćenih ekvivalentnih kola prikazane su linijama na Sl. 5-27 i Sl. 5-28.



Sl. 5-28. Dijagrami u kompleksnoj ravni, a - u potpunom opsegu i b - u opsegu visokih učestanosti, i Bodeovi dijagrami - c, u karakterističnim vremenima tokom UTS RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake dobijene termičkom razgradnjom. Elektrolit: 1,0 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>, potencijal: 1,25 V. Površina elektrode: 0,785 cm<sup>2</sup>.

Promene u vrednostima parametara ekvivalentnog kola tokom trajanja UTS prikazane su na Sl. 5-29. Kapacitivnost dvojnog sloja na spoljašnjoj,  $C_s$ , i unutrašnjoj površini prevlake izračunata je iz  $Y_0$  vrednosti elementa  $CPE_s$ , odnosno  $CPE_u$  prema jednačini 2-89. S obzirom na to da su elementi  $CPE_s$  i  $CPE_u$  u paralelnoj vezi, ukupna kapacitivnost dvojnog sloja,  $\Sigma C$ , izračunata je pomoću jednačine 5-4. Kapacitivnost unutrašnje površine prevlake veća je za dva do tri reda veličine od kapacitivnosti  $C_s$ , tako da zavisnost  $\Sigma C$  od  $t_{UTS}$  ujedno predstavlja i zavisnost unutrašnje kapacitivnosti od vremena trajanja UTS.

S obzirom na to da se otpornost u porama prevlake ne registruje pre UTS na potencijalu od 1,25 V zbog toga što se ova otpornost i otpornost prenosu naelektrisanja razlikuju za red veličine, podatak za  $R_p$  pre UTS ( $t_{UTS} = 0$  h) uzet je iz simulacije podataka dobijenih na potencijalu otvorenog kola (Tabl. 5-1). Iz podataka datih na Sl. 5-17a i Sl. 5-18a, kao i u Tabl. 5-3 i Tabl. 5-4, vidi se da otpor u porama prevlake ( $R_1$ ) nakon UTS na potencijalu otvorenog kola iznosi 4,0 i 5,1 Ω, za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom, respektivno, dok na potencijalu od 1,25 V ovi otpori imaju vrednosti od 3,5 i 4,9 Ω (Sl. 5-29). Takođe, vrednosti ovih otpora u rastvoru NaCl, registrovane na potencijalu otvorenog kola (Sl. 5-23) podudaraju se sa prečnicima polukrugova pri visokim učestanostima registrovanim na

potencijalu od 1,15 V (Sl. 5-25). Ovo znači da otpornost u porama prevlake ne zavisi od potencijala. Zavisnost  $R_p$  od  $t_{UTS}$  sa Sl. 5-29 podudara se sa zavisnošću dobijenoj u rastvoru NaCl (Sl. 5-23). Tokom perioda stabilnog funkcionisanja anode (0-29,7 h) otpornost u porama prevlake znatno opada, što je posledica proširivanja pora usled rastvaranja aktivnih mesta iz površinskog sloja prevlake. Iz istog razloga spoljašnja kapacitivnost opada za oko 1,5 redova veličine. Međutim, otpornost prenosu naelektrisanja se smanjuje, što znači da prevlake postaju aktivnije za reakciju izdvajanja kiseonika. Ovo je posledica povećanog broja aktivnih mesta koja su izložena elektrolitu zbog proširivanja pora i pukotina.

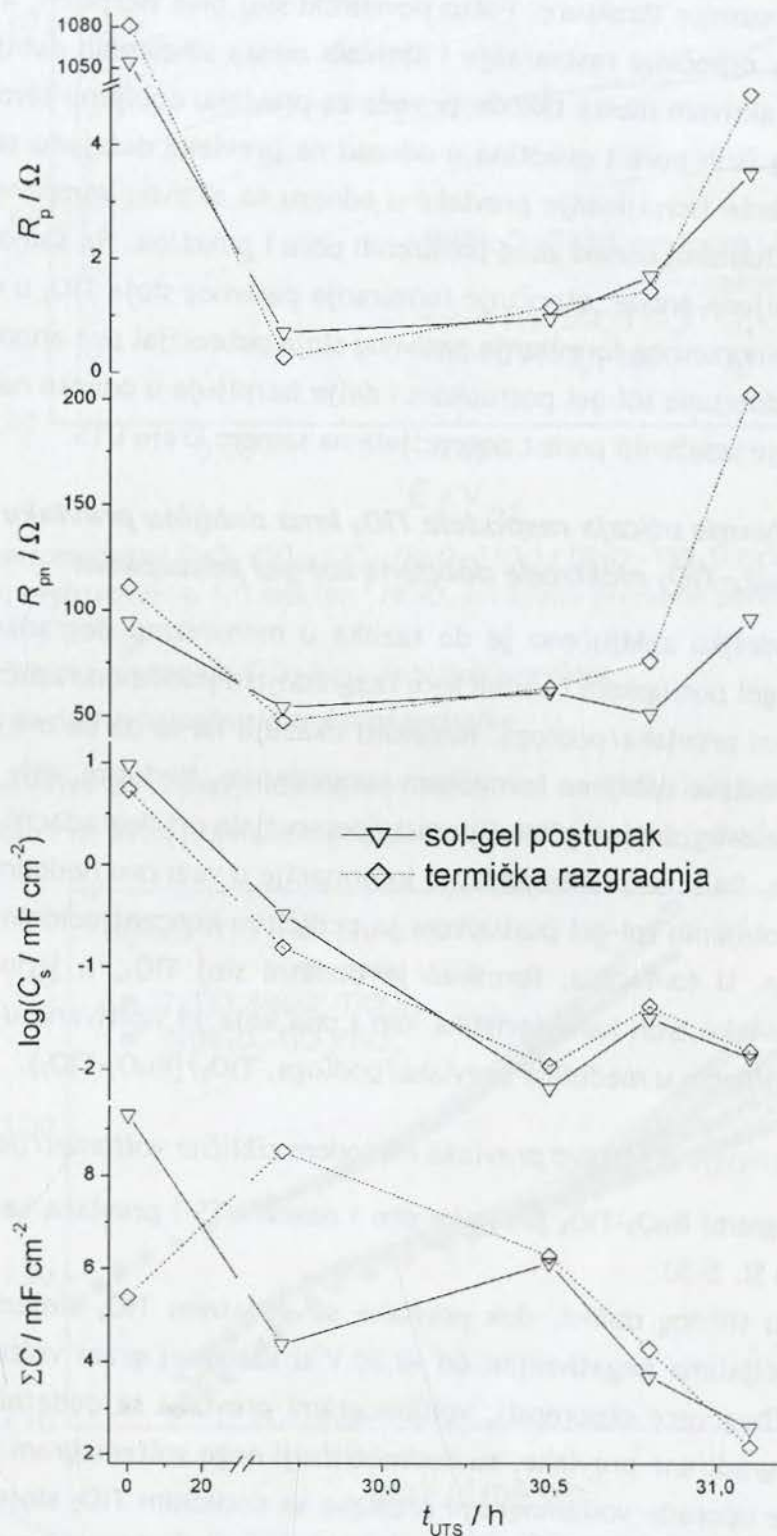
Ukupna kapacitivnost prevlake dobijene termičkom razgradnjom je znatno veća nego pre UTS, međutim ukupna kapacitivnost prevlake dobijene sol-gel postupkom se značajno smanjuje. Impedansne karakteristike ove prevlake su posledica odziva uglavnom površinskih aktivnih mesta, dok impedansne karakteristike prevlake dobijene termičkom razgradnjom uključuju više aktivnih mesta iz unutrašnjosti prevlake.

U periodu između 29,7 i 30,5 h otpornost u porama blago raste, dok aktivnost prevlake neznatno opada. Međutim, spoljašnja kapacitivnost opada za dodatnih 1,5 redova veličine. Ovo znači da su površinska aktivna mesta skoro potpuno nestala, pa se impedansno ponašanje svodi na aktivna mesta smeštena dublje u prevlaku. Pore i pukotine se dodatno proširuju, dok se put reagujućih vrsta iz elektrolita do aktivnih mesta produžava.

Nakon 30,5 h degradacije ukupna kapacitivnost prevlake dobijene termičkom razgradnjom se smanjuje, i izjednačava se sa ukupnom kapacitivnošću prevlake dobijene sol-gel postupkom, koja je porasla u odnosu na onu registrovanu posle 29,7 h. Ovo ukazuje na to da mesta iz unutrašnjosti ove prevlake, koja nisu bila aktivna u periodu pre 30,5 h, počinju da doprinose impedansnim karakteristikama prevlake - efekat «otvaranja unutrašnje strukture prevlake». Ovaj efekat se kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom dogodio već nakon 29,7 h. Unutrašnja aktivna mesta izgleda da učestvuju samo u formiranju dvojnog sloja, pošto otvaranje unutrašnje strukture ne dovodi do povećanja aktivnosti. Prenos naelektrisanja na ovim aktivnim mestima odigrava se nakon 30,8 h, pošto se tada registruje pad otpornosti prenosu naelektrisanja u odnosu na otpornost za 30,5 h. Ovaj efekat izostaje kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom, kod koje se nastavlja pad kapacitivnosti i aktivnosti.

Nakon 30,8 h otpornost u porama značajno raste, dok aktivnost i kapacitivnost obe prevlake dodatno opadaju. Ovi efekti su više izraženi kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom. Otpornost prenosu naelektrisanja ove prevlake je dvostruko veća od one za prevlaku dobijenu sol-gel postupkom. Slična razlika registruje se i za otpornost u porama prevlake. Ovo ukazuje na to da se kod prevlake dobijene termičkom razgradnjom nakon 30,8 h trajanja UTS odigrava proces prenosa naelektrisanja drugačijih karakteristika, dok je dolazak reagujućih vrsta iz elektrolita znatno otežan u poređenju sa stanjem pre 30,8 h i sa stanjem u prevlaci dobijenoj sol-gel postupkom. Uočene promene ukazuju na početak oksidacije titanske osnove značajnom brzinom, što prouzrokuje ubrzano formiranje sloja  $TiO_2$  na granici faza prevla-

ka/podloga, što se na Sl. 5-7 uočava kao približno konstantan priraštaj potencijala sa vremenom. Za isto  $t_{UTS}$  porast potencijala prevlake dobijene sol-gel postupkom se znatno ubrzava zbog intenzivnog rastvaranja preostalih aktivnih mesta.



Sl. 5-29. Zavisnosti otpornosti u porama,  $R_p$ , otpornosti prenosu naelektrisanja,  $R_{pn}$ , spoljašnje kapacitivnosti,  $C_s$ , i ukupne kapacitivnosti,  $\Sigma C$ ,  $RuO_2-TiO_2$  prevlaka dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom od vremena trajanja ubrzanog testa stabilnosti.

Rezultati prikazani u odeljku 5.2.1 ukazuju na različite mehanizme degradacije dveju prevlaka ( $t_{UTS} \geq 30,8$  h). Na početku procesa degradacije intenzivno se rastvaraju aktivna mesta iz površinskog sloja prevlake, a brzina rastvaranja je veća za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom zbog krupnozrnije strukture. Pošto površinski sloj biva iscrpljen, a pore i pukotine dovoljno proširene, otpočinje rastvaranje i aktivnih mesta smeštenih dublje u prevlaci. Brzina rastvaranja ovih aktivnih mesta takođe je veća za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom, ali sada i zbog širih pora i pukotina u odnosu na prevlaku dobijenu sol-gel postupkom. Ovo prouzrokuje brže iscrpljivanje prevlake u odnosu na aktivnu komponentu, te olakšan pristup elektrolita titanskoj osnovi zbog proširenih pora i pukotina. Na samom kraju testa stabilnosti termički dobijene anode, otpočinje formiranje pasivnog sloja  $TiO_2$  u međufazi prevlaka/podloga. Zbog ravnomernog formiranja pasivnog sloja potencijal ove anode ravnomerno raste, dok se prevlaka dobijena sol-gel postupkom i dalje iscrpljuje u odnosu na aktivnu komponentu, što prouzrokuje izraženiji porast potencijala na samom kraju UTS.

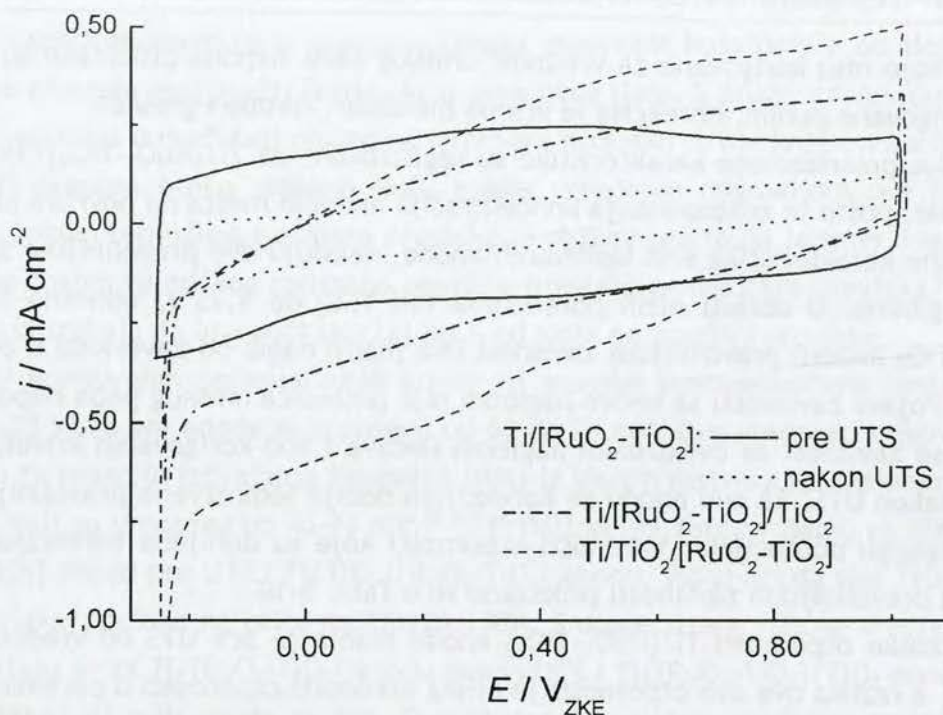
#### **5.2.1.5. Ispitivanje uticaja raspodele $TiO_2$ kroz debljinu prevlake na svojstva $Ti/RuO_2-TiO_2$ elektrode dobijene sol-gel postupkom**

U predhodnom odeljku zaključeno je da razlika u mehanizmu degradacije  $RuO_2-TiO_2$  prevlaka dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom potiče od različitih brzina formiranja  $TiO_2$  u međufazi prevlaka/podloga. Rezultati ukazuju na to da se ovaj sloj brže formira pri degradaciji prevlake dobijene termičkom razgradnjom. Međutim, nije potpuno jasno da li i koliko formiranje ovog sloja doprinosi porastu potencijala pri degradaciji prevlake dobijene sol-gel postupkom. Da bi se dobile dodatne informacije u vezi ove nedoumice, ispitivana su svojstva prevlaka dobijenih sol-gel postupkom sa različitim koncentracionim profilom  $TiO_2$  kroz debljinu prevlake. U tom cilju, formiran je dodatni sloj  $TiO_2$ , u jednom slučaju na površini  $RuO_2-TiO_2$  prevlake istih karakteristika kao i ona koja je ispitivana u odeljku 5.2.1,  $[RuO_2-TiO_2]/TiO_2$ , a u drugom u međufazi prevlaka/podloga,  $TiO_2/[RuO_2-TiO_2]$ .

##### **5.2.1.5.1. Ispitivanje svojstava prevlaka metodom ciklične voltametrije**

Ciklični voltamogrami  $RuO_2-TiO_2$  prevlake pre i nakon UTS i prevlaka sa dodatnim  $TiO_2$  slojem prikazani su na Sl. 5-30.

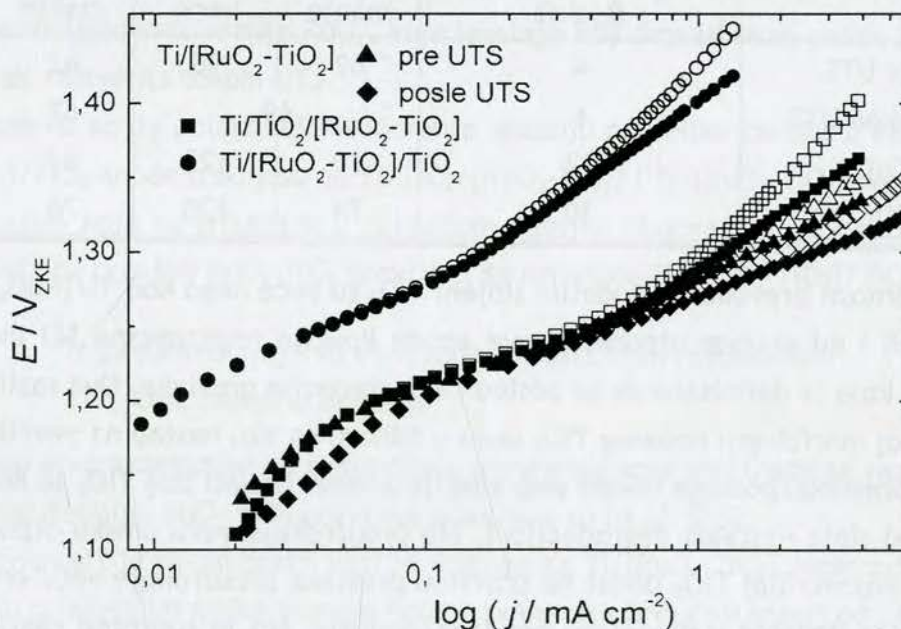
Voltamogrami su sličnog oblika, dok prevlake sa dodatnim  $TiO_2$  slojem imaju znatno veće struje na potencijalima negativnijim od  $-0,20$  V u katodnoj grani voltamograma nego  $RuO_2-TiO_2$  prevlaka. Zbog veće otpornosti, voltamogrami prevlaka sa dodatnim  $TiO_2$  slojem, kao i voltamogram degradirane prevlake, su nesimetričniji nego voltamogram  $RuO_2-TiO_2$  prevlake pre UTS. Kada se uporede voltamogrami prevlaka sa dodatnim  $TiO_2$  slojem, veću otpornost ima  $[RuO_2-TiO_2]/TiO_2$  prevlaka, s obzirom na to da je njen voltamogram nagnutiji nego voltamogram  $TiO_2/[RuO_2-TiO_2]$  prevlake.



Sl. 5-30. Ciklični voltamogrami  $RuO_2-TiO_2$ ,  $TiO_2/[RuO_2-TiO_2]$  i  $[RuO_2-TiO_2]/TiO_2$  prevlaka dobijenih sol-gel postupkom, registrovani u  $1,0\ mol\ dm^{-3}\ HClO_4$  pri brzini promene potencijala od  $20\ mV\ s^{-1}$ .

#### 5.2.1.5.2. Uticaj raspodele $TiO_2$ kroz debljinu prevlake na njene polarizacione karakteristike

Polarizacione krive za reakciju izdvajanja kiseonika na  $RuO_2-TiO_2$  prevlaci, registrovane pre i nakon UTS, kao i na ovim prevlakama sa dodatnim  $TiO_2$  slojem prikazane su na Sl. 5-31.



Sl. 5-31. Polarizacione krive za  $RuO_2-TiO_2$  prevlaku i  $RuO_2-TiO_2$  prevlaku sa dodatnim slojem  $TiO_2$ , registrovane u  $1,0\ mol\ dm^{-3}\ HClO_4$ . Krive nekorigovane za vrednost omskog pada napona prikazane su praznim simbolima.

Zavisnosti koje nisu korigovane za vrednost omskog pada napona prikazane su praznim simbolima, a korigovane punim. Korekcija je vršena metodom «probe i greške».

Znatno lošije polarizacione karakteristike su registrovane za Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub> anodu u odnosu na ostale, pošto je znatno manja koncentracija aktivnih mesta na površini prevlake.

Polarizacione karakteristike svih ispitivanih anoda poseduju dve pravolinijske zavisnosti sa različitim nagibima. U oblasti nižih potencijala (od 1,20 do 1,25 V, odnosno 1,30 V za Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub> anodu) pravolinijska zavisnost ima manji nagib od zavisnosti u oblasti viših potencijala. Pojava zavisnosti sa većim nagibom nije posledica omskog pada napona, s obzirom na to da se zavisnost sa dvostrukim nagibom uočava i kod korigovanih krivih, osim za Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] nakon UTS. Za ovu anodu se korekcijom dobija jedinstvena pravolinijska zavisnost u celom opsegu potencijala. Vrednosti otpornosti koje su dobijene korekcijom, kao i vrednosti nagiba pravolinijskih zavisnosti prikazane su u Tabl. 5-10.

Vrednost omske otpornosti Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] anode manja je pre UTS od vrednosti dobijene nakon UTS, a razlika ove dve otpornosti je bliska vrednosti otpornosti u porama prevlake koja je registrovana SEI merenjima, Sl. 4.30. Pojedinačno, vrednosti omske otpornosti su veće od odgovarajuće otpornosti dobijene SEI merenjima,  $R_s$ , Tabl. 5-9.

Tabl. 5-10. Vrednosti omske otpornosti i nagiba pravolinijskih zavisnosti polarizacionih karakteristika prikazanih na Sl. 5-31.

		Nagib / mV			
		Krivka:			
		Korigovana		Nekorigovana	
Anoda	$R_{\Omega} / \Omega$	Prenapetosti:			
		manje	veće	manje	veće
Ti/[RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ] pre UTS	4	62	90	62	105
Ti/[RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ] nakon UTS	6	69		67	84
Ti/TiO <sub>2</sub> /[RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ]	13	60	125	64	180
Ti/[RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ]/TiO <sub>2</sub>	30	74	130	78	157

Omske otpornosti prevlaka sa dodatim slojem TiO<sub>2</sub> su veće nego kod Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] anode nakon UTS, ali i od ukupne otpornosti ove anode koja je registrovana SEI merenjima u istom rastvoru, a koja je definisana da je posledica degradacije prevlake. Ova razlika se može pripisati drugačijoj morfologiji dodatog TiO<sub>2</sub> sloja u odnosu na sloj nastao na površini prevlake i/ili u međufazi prevlaka/podloga tokom degradacije anode. Dodati sloj TiO<sub>2</sub> je kompaktniji i manje porozan od sloja nastalog degradacijom, što prouzrokuje veću omsku otpornost prevlaka sa dodatim slojem. Sloj TiO<sub>2</sub> dodat na površinu prevlake prouzrokuje veću omsku otpornost anode od sloja dodatog u međufazu prevlaka/podloga, što je suprotno zaključku proisteklom iz ciklično-voltametrijskih merenja (odeljak 5.2.1.5.1), pošto je uočeno da je voltamogram Ti/TiO<sub>2</sub>/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] anode više nagnut nego voltamogram Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub> anode. Ova razlika se može pripisati različitim mehanizmima provođenja struje kroz slojeve TiO<sub>2</sub>

dodate na različitim mestima u prevlaci. Omska otpornost koja potiče od sloja na površini posledica je prolaska reagujućih čestica kroz pore ovog sloja. S druge strane, omska otpornost koja potiče od sloja u međufazi posledica je otpora prolasku struje kroz čvrstu fazu sloja, gde se elektroni prenose preko aktivnih RuO<sub>2</sub> mesta ugrađenih migracijom ove komponente u čvrstoj fazi tokom termičkog tretmana prevlake. S obzirom na to da je smer migracije aktivne komponente tokom termičkog tretmana površina prevlake → međufaza prevlaka/podloga,<sup>4</sup> sloj u međufazi bi trebalo da ima veći sadržaj RuO<sub>2</sub> od sloja na površini prevlake.

Nagibi korigovanih polarizacionih krivih pri manjim prenapetostima (potencijal anode manji od 1,25 V) za sve anode su u opsegu od 60 do 75 mV. Ove vrednosti odgovaraju Tafelovom nagibu za reakciju izdvajanja kiseonika (RIK) iz kiselih rastvora na oksidnim elektrokatalizatorima, koji su u opsegu od 40-70 mV.<sup>69,164</sup> Približno isti Tafelov nagib za RIK se dobija za Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] anodu pre UTS i Ti/TiO<sub>2</sub>/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] anodu, što znači da sloj TiO<sub>2</sub> dodat u međufazu prevlaka/podloga ne utiče na kinetiku RIK. S druge strane, slične vrednosti Tafelovog nagiba dobijaju se za Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] anodu nakon UTS i Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub> anodu, što govori o sličnoj aktivnosti ovih anoda za RIK. Ovo ukazuje na sličan površinski sastav ovih anoda, odnosno na prisustvo sloja bogatog sa TiO<sub>2</sub> na površini degradirane Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] anode.

Pri većim prenapetostima, utvrđeno je da se RIK odigrava paralelno sa reakcijom elektrohemijskog rastvaranja RuO<sub>2</sub>, za koju iskorišćenje struje ne zavisi od potencijala.<sup>69</sup> Ovo znači da mehanizmi ove dve reakcije imaju zajednički spori stupanj, a Tafelov nagib iznosi oko 120 mV (odjeljak 2.3). Tafelovi nagibi zavisnosti sa Sl. 5-31 pri većim prenapetostima su bliski vrednosti od 120 mV, osim za degradiranu Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] anodu, za koju se registruje jedinstveni Tafelov nagib od 69 mV. Polarizacione karakteristike pri većim prenapetostima uključuju i elektrohemijsko rastvaranje RuO<sub>2</sub>, koje izostaje kod degradirane anode pošto su se aktivna mesta već rastvorila tokom UTS.

S obzirom na to da polarizaciona merenja ukazuju na velike razlike u karakteristikama Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub> anode u odnosu na Ti/TiO<sub>2</sub>/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] i Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] anodu pre i nakon UTS, ispitivanjima koja su prikazana u narednom odeljku obuhvaćena je i anoda koja sadrži dva dodata sloja na površini RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake, sa oznakom Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.

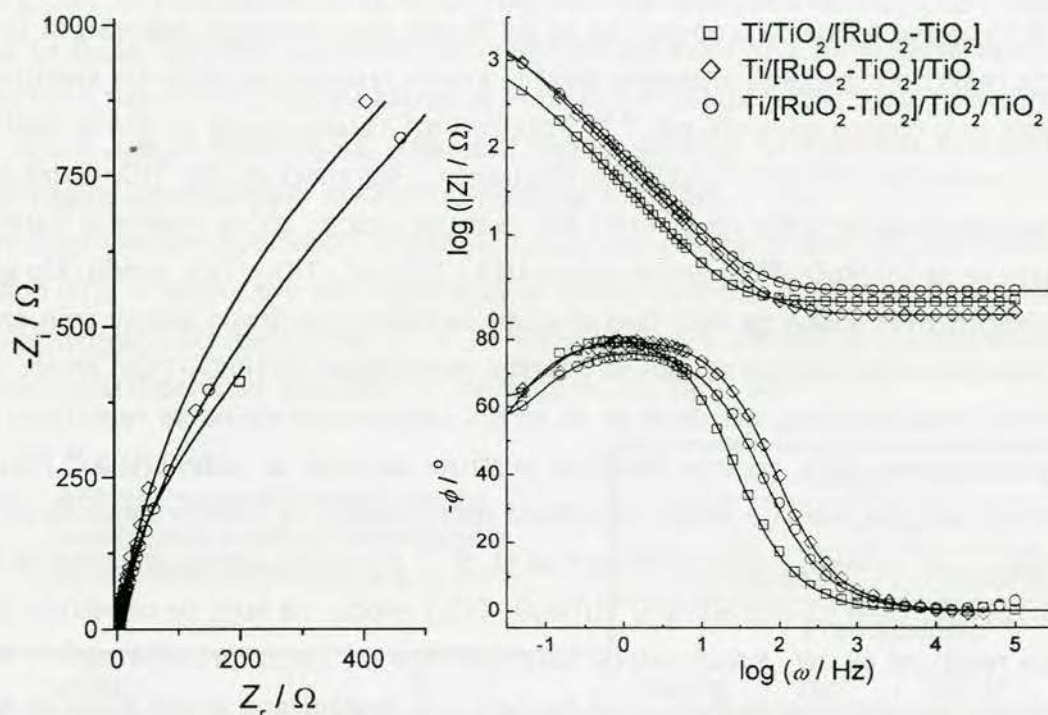
#### 5.2.1.5.3. Impedansna svojstva elektroda sa različitim raspodelom TiO<sub>2</sub> kroz debljinu prevlake

Impedansne karakteristike na potencijalu otvorenog kola elektroda sa različitim raspodelom TiO<sub>2</sub> kroz debljinu RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake prikazane su na Sl. 5-32.

Oblik zavisnosti je sličan onom koji je dobijen za Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] elektrodu pre UTS (Sl. 5-14), sa nešto izraženijim maksimumom faznog pomeraja pri učestanosti od oko 1 Hz. Takođe, odstupanje od kapacitivnog ponašanja u kompleksnoj ravni je više izraženo kod elektroda sa slojem TiO<sub>2</sub> na površini prevlake, sa znatno većim vrednostima imaginarnog i realnog dela impedancije, u poređenju sa elektrodom kojoj je sloj TiO<sub>2</sub> dodat u međufazu prevlaka/po-



dloga. Vrednosti impedancije ove elektrode su bliske vrednostima impedancije  $Ti/[RuO_2-TiO_2]$  elektrode pre UTS. Međutim, impedansne karakteristike sa Sl. 5-32 ne ukazuju na prisustvo jasno definisanog polukruga pri visokim učestanostima kao što je to bio slučaj kod degradirane  $Ti/[RuO_2-TiO_2]$  anode (odjeljak 5.2.1.4). Kod elektroda sa dodatim  $TiO_2$  slojem uočava se porast otpornosti, što se registruje kao izraženije odstupanje od kapacitvnog ponašanja u kompleksnoj ravni, odnosno izraženiji maksimum faznog pomeraja. Ovo odstupanje postaje izraženije sa povećanjem mase  $TiO_2$  na površini prevlake.



Sl. 5-32. Dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami registrovani u rastvoru  $HClO_4$  na potencijalu otvorenog kola za elektrode sa raspodelom  $TiO_2$  kroz debljinu  $RuO_2-TiO_2$  prevlake. Linijama su prikazani rezultati simulacija ekvivalentnim električnim kolom. Površina elektrode:  $0,785\text{ cm}^2$ .

Najkvalitetnija simulacija impedansnih ponašanja prikazanih na Sl. 5-32 dobija se ekvivalentnim električnim kolom prikazanim na Sl. 5-16, sa istim fizičkim značenjem elemenata kola kao i u slučaju  $Ti/[RuO_2-TiO_2]$  anode (odjeljak 5.2.1.4.1). Vrednosti parametara ekvivalentnog kola, kao i vrednosti spoljašnje,  $C_s$ , unutrašnje,  $C_u$ , i ukupne kapacitivnosti,  $C$ , koje su dobijene pomoću jednačina (5-2)-(5-4), prikazane su u Tabl. 5-11.

Vrednosti parametara ekvivalentnog kola i ukupne kapacitivnosti  $Ti/TiO_2/[RuO_2-TiO_2]$  elektrode slične su vrednostima koje su dobijene za  $Ti/[RuO_2-TiO_2]$  elektrodu (Tabl. 5-1 i Tabl. 5-2). Uticaj  $TiO_2$  sloja dodatog u međufazu prevlaka/podloga ogleda se u većem udelu unutrašnje kapacitivnosti u ukupnoj kod  $Ti/TiO_2/[RuO_2-TiO_2]$  u odnosu na  $Ti/[RuO_2-TiO_2]$  elektrodu, ali i u vrednosti otpornosti u porama ( $R_1$ ), koja je za oko  $100\ \Omega$  veća kod one prve. Ovo ukazuje na rednu vezu otpornosti u porama,  $R_p$  i otpornosti sloja bogatog sa  $TiO_2$ ,  $R_L$ , koji je formiran u međufazi prevlaka/podloga kod  $Ti/TiO_2/[RuO_2-TiO_2]$  elektrode. Otpornost  $R_1$  iz

Tabl. 5-11 treba stoga smatrati za zbir otpornosti  $R_p$  i  $R_L$ . Povećanje otpornosti prevlake registrovano je i kod Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] elektrode nakon UTS (Tabl. 5-5), ali je ovo povećanje u odnosu na otpornost pre UTS bilo manje.

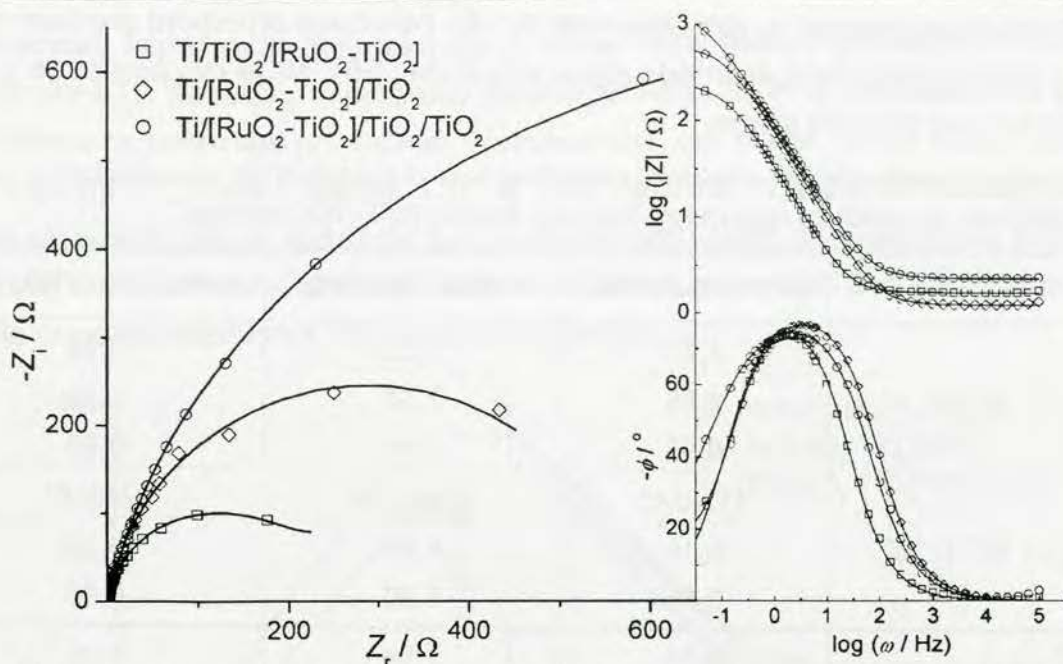
Tabl. 5-11. Vrednosti parametara ekvivalentnog električnog kola i karakterističnih kapacitivnosti za elektrode sa različitim raspodelom TiO<sub>2</sub> kroz debljinu RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prevlake.

Elektroda		Ti/TiO <sub>2</sub> /[RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ]	Ti/[RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ]/TiO <sub>2</sub>	Ti/[RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ]/TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>
$R_s / \Omega$		1,72	1,23	2,28
CPE <sub>1</sub>	$Y_{0,1} / 10^{-3} \Omega^{-1} s^n$	4,88	2,68	2,33
	$n_1$	0,93	0,91	0,88
$R_1 / \Omega$		1156±45	2966±219	2260±81
CPE <sub>2</sub>	$Y_{0,2} / 10^{-3} \Omega^{-1} s^n$	6,16	9,98	3,72
	$n_2$	0,95	0,80	0,90
$C_s / \text{mF cm}^{-2}$		4,34	1,94	1,45
$C_U / \text{mF cm}^{-2}$		8,70	29,7	6,00
$C / \text{mF cm}^{-2}$		13,0	31,6	7,45

Značajno veća otpornost u porama i pukotinama, u odnosu na Ti/TiO<sub>2</sub>/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] i Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] elektrodu, registrovana je za elektrodu sa TiO<sub>2</sub> slojem dodatim na površini prevlake, Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub>. Takođe, spoljašnja kapacitivnost je više nego dvostruko manja u odnosu na pomenute elektrode, što ukazuje na to da su površinska aktivna mesta pokrivena kompaktnim slojem TiO<sub>2</sub>. Čestice TiO<sub>2</sub> popunjavaju takođe i pukotine i pore prevlake, što proizvodi znatan porast otpornosti prevlake. Međutim, unutrašnja kapacitivnost ove elektrode je znatno veća u odnosu na ostale elektrode. Ovo je posledica većeg sadržaja TiO<sub>2</sub>, što povoljno utiče na pseudokapacitivnost RuO<sub>2</sub>.<sup>41</sup> Znatno povećanje unutrašnje kapacitivnosti elektrode Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub> zbog dodatnog doprinosa pseudokapacitivnosti ukazuje na značajno prisustvo TiO<sub>2</sub> i u unutrašnjim delovima prevlake. Ukoliko se masa TiO<sub>2</sub> dodatog na površinu prevlake udvostruči dodavanjem još jednog TiO<sub>2</sub> sloja, ne dolazi do značajnih promena u otpornosti prevlake, dok se spoljašnja kapacitivnost dodatno smanjuje. Međutim, unutrašnja kapacitivnost Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> elektrode se znatno smanjuje u odnosu na unutrašnju kapacitivnost Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub> elektrode. Ovo znači da su unutrašnja aktivna mesta Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> elektrode u većoj meri pokrivena slojem TiO<sub>2</sub>.

Ispitivanja metodom SEI na potencijalu otvorenog kola ukazuju na to da se dodavanjem TiO<sub>2</sub> na površinu prevlake, odnosno u međufazu prevlaka/podloga, formiraju kompaktni slojevi TiO<sub>2</sub>. Sloj u međufazi prevlaka/podloga sadrži izvesnu količinu RuO<sub>2</sub> dospelog migracijom u čvrstoj fazi iz susednog TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> sloja, što međufaznom sloju obezbeđuje provodnost.

Impedansne karakteristike na potencijalu od 1,25 V elektroda sa različitim raspodelom TiO<sub>2</sub> kroz debljinu prevlake prikazane su na Sl. 5-33.



Sl. 5-33. Dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami registrovani u  $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$  na potencijalu od  $1,25 \text{ V}$  za elektrode sa različitom raspodelom  $TiO_2$  kroz debljinu  $RuO_2-TiO_2$  prevlake. Linijama su prikazani rezultati simulacija ekvivalentnim električnim kolom. Površina elektrode:  $0,785 \text{ cm}^2$ .

Na dijagramima u kompleksnoj ravni uočavaju se polukrugovi u ispitivanom opsegu učestanosti, koji potiču od prenosa naelektrisanja kroz granicu faza aktivno mesto/elektrolit u okviru reakcije izdvajanja kiseonika. Prečnik polukrugova zavisi od raspodele  $TiO_2$  kroz prevlaku - polukrug najmanjeg prečnika javlja se za anodu sa  $TiO_2$  slojem dodatim u međufazu prevlaka/podloga, dok se prečnik polukruga znatno povećava sa povećanjem količine  $TiO_2$  na površini  $RuO_2-TiO_2$  prevlake.

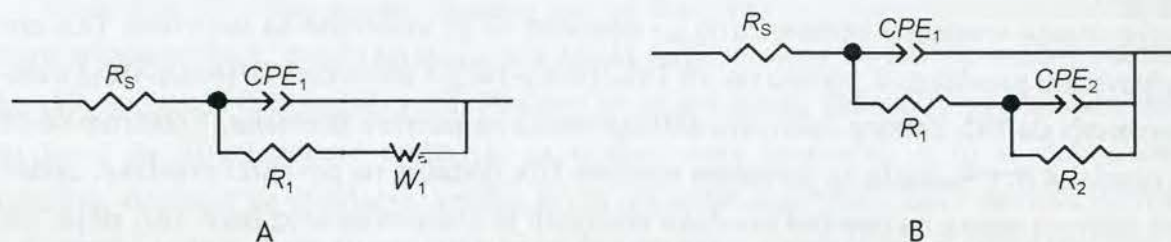
Impedansna ponašanja anoda sa različitom raspodelom  $TiO_2$  kroz prevlaku, prikazana na Sl. 5-33, simulirana su različitim električnim ekvivalentnim kolima. Sheme ekvivalentnih kola korišćenih za simulaciju impedansnog ponašanja  $Ti/TiO_2/[RuO_2-TiO_2]$  i  $Ti/[RuO_2-TiO_2]/TiO_2$  anode prikazana su na Sl. 5-34, dok je impedansno ponašanje  $Ti/[RuO_2-TiO_2]/TiO_2/TiO_2$  anode simulirano ekvivalentnim kolom prikazanim na Sl. 5-19B.

Korišćena ekvivalentna kola suštinski su slična onima koja su korišćena za simulaciju impedansnog ponašanja, pod istim uslovima, aktivnih i deaktiviranih  $Ti/[RuO_2-TiO_2]$  anoda (odeljak 5.2.1.4.3).

Za  $Ti/TiO_2/[RuO_2-TiO_2]$  anodu, umesto elementa  $W_0$  (jednačina 2-94) koji je korišćen u ekvivalentnom kolu za aktivnu  $Ti/[RuO_2-TiO_2]$  anodu, figuriše generalizovani konačni Warburgov element,  $W_s$ , sa završetkom tipa kratke veze (jednačina 2-92).

Ekvivalentna kola za  $Ti/[RuO_2-TiO_2]/TiO_2$  i  $Ti/[RuO_2-TiO_2]/TiO_2/TiO_2$  anodu sadrže razdvojene odzive unutrašnje i spoljašnje površine prevlake. Elementi  $CPE_1$  i  $CPE_2$  odnose na kapacitivnosti dvojnog sloja spoljašnje i unutrašnje površine prevlake,  $CPE_{ds,S}$  i  $CPE_{ds,U}$ , respektivno. U slučaju  $Ti/[RuO_2-TiO_2]/TiO_2/TiO_2$  anode, element  $CPE_3$  ukazuje na difuziona ogr-

ničenja za prilaz reagujućih vrsta ka unutrašnjim aktivnim mestima. Otpornost  $R_1$  predstavlja otpornost elektrolita koji ispunjava pukotine i pore sloja  $TiO_2$  na površini  $RuO_2-TiO_2$  prevlake,  $R_p$ , dok otpornost  $R_2$  predstavlja otpornost prenosu naelektrisanja.



Sl. 5-34. Ekvivalentna električna kola korišćena za simulaciju impedansnog ponašanja A -  $Ti/TiO_2/[RuO_2-TiO_2]$  i B -  $Ti/[RuO_2-TiO_2]/TiO_2$  anode na potencijalu od 1,25 V u  $1,0 \text{ mol dm}^{-3} HClO_4$ .

Vrednosti parametara ekvivalentnih električnih kola korišćenih za simulaciju impedansnih karakteristika anoda sa različitim raspodelom  $TiO_2$  kroz prevlaku, na potencijalu od 1,25 V, prikazane su u Tabl. 5-12. Vrednost parametra  $Y_{0,ds}$  za  $Ti/TiO_2/[RuO_2-TiO_2]$  elektrodu je nešto manja u odnosu na vrednost koja je dobijena za aktivnu  $Ti/[RuO_2-TiO_2]$  elektrodu (Tabl. 5-9), što može biti posledica većeg sadržaja  $TiO_2$  u površinskom sloju prevlake zbog moguće migracije  $TiO_2$  u čvrstom stanju iz međufaze prevlaka/podloga ka površini prevlake, pri termičkom tretmanu.<sup>4</sup>

Tabl. 5-12. Vrednosti parametara ekvivalentnog električnog kola za elektrode sa različitim raspodelom  $TiO_2$  kroz debljinu  $RuO_2-TiO_2$  prevlake na potencijalu od 1,25 V.

Elektroda	$Ti/TiO_2/[RuO_2-TiO_2]$	$Ti/[RuO_2-TiO_2]/TiO_2$	$Ti/[RuO_2-TiO_2]/TiO_2/TiO_2$
$R_s / \Omega$	1,6	1,2	2,3
$CPE_{ds,S}$	$Y_{0,ds,S} / 10^{-3} \Omega^{-1} s^n$	5,3	1,51
	$n_1$	0,92	0,95
$R_p / \Omega$	-	1,0	2,2
$CPE_{ds,U}$	$Y_{0,ds,U} / 10^{-3} \Omega^{-1} s^n$	-	0,90
	$n_2$	-	0,82
$CPE_3$	$Y_{0,3} / 10^{-3} \Omega^{-1} s^n$	-	-
	$n_3$	-	-
$W_0$	$Y_{0,w} / 10^{-2} \Omega^{-1} s^n$	6,22	-
	$B / s^n$	0,19	-
	$n_w$	0,87	-
$R_{pn} / \Omega$	220	574	1220

Međutim, otpornost prenosu naelektrisanja je više nego dvostruko veća nego za aktivnu i deaktiviranu  $Ti/[RuO_2-TiO_2]$  elektrodu. Pored toga, vrednost otpornosti prenosu naelektrisanja  $Ti/TiO_2/[RuO_2-TiO_2]$  elektrode je bliska vrednosti koja je dobijena za degradiranu

Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] elektrodu dobijenu termičkom razgradnjom (Sl. 5-29). Ovo jasno ukazuje na to da otpornost  $R_{pn}$  sadrži i dodatnu otpornost na red sa otpornošću prenosu naelektrisanja, koja potiče od TiO<sub>2</sub> sloja u međufazi.

Znatno manje vrednosti parametra  $Y_{0,ds,S}$  dobijene su za elektrode sa slojevima TiO<sub>2</sub> dodatim na površinu prevlake, u odnosu na Ti/TiO<sub>2</sub>/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] i aktivnom Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>] elektrodu. Ovo znači da TiO<sub>2</sub> čestice pokrivaju aktivna mesta na površini prevlake, s obzirom na to da  $Y_{0,ds,U}$  opada, a  $R_p$  i  $R_{pn}$  rastu sa porastom količine TiO<sub>2</sub> dodatog na površinu prevlake. Jedan manji deo aktivnih mesta na površini prevlake dostupan je elektrolitu kroz pore TiO<sub>2</sub> sloja, što je u ekvivalentnom kolu predstavljeno serijskom vezom  $R_p$  i  $Y_{0,ds,U}$ . Posledica pokrivenosti površinskih aktivnih mesta jesu i velike vrednosti otpornosti prenosu naelektrisanja Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub> i Ti/[RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>]/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> elektroda. Parametri elemenata ekvivalentnih kola ovih elektroda ukazuju na to da je sloj TiO<sub>2</sub> na površini prevlake kompaktan.

Ispitivanja elektrohemijskih svojstava elektroda sa dodatim TiO<sub>2</sub> slojem jasno ukazuju na to da formiranje TiO<sub>2</sub> sloja u međufazi prevlaka/podloga tokom degradacije anode nije ključan uzrok gubitka aktivnosti anode dobijene sol-gel postupkom. S druge strane, impedančne karakteristike anode sa slojem TiO<sub>2</sub> dodatim u međufazu prevlaka/podloga pokazuju da upravo formiranje ovog sloja tokom degradacije anode dobijene termičkom razgradnjom dovede do naglog gubitka njene aktivnosti.

### 5.2.2. Elektrokatalitička aktivnost Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anode dobijene sol-gel postupkom za reakciju oksidacije fenola

Dimenziono stabilne anode, posebno one sa oksidom rutenijuma kao elektrohemijski aktivnom komponentom, predstavljaju vrstu anoda koja se može koristiti u procesu oksidacije organskih nečistoća iz otpadnih voda. Poznato je da ove anode zadovoljavaju osnovne zahteve koje mora da ispuni anodni materijal za ovakvu vrstu upotrebe, a to su dobra elektrokatalitička aktivnost za oksidaciju velikog broja organskih supstanci, kao i za reakcije izdvajanja kiseonika i hlora, koje su poželjne sporedne reakcije u procesima elektrohemijskog tretiranja otpadnih voda. Reakcija izdvajanja hlora je ključna u indirektnom procesu uklanjanja organskih supstanci, gde se hlor elektrohemijski izdvaja, a organske supstance se hemijski razgrađuju nastalim aktivnim hlorom. S druge strane, značaj reakcije izdvajanja kiseonika koja se odigrava paralelno sa elektrohemijskom oksidacijom fenola i njegovih derivata jeste u tome što ova dva procesa imaju zajedničke intermedijare koji su promoteri tzv. potpunog uklanjanja organskog ugljenika, odnosno potpune mineralizacije organskih supstanci - procesa čiji su krajnji proizvodi ugljen-dioksid i voda.<sup>77-79</sup>

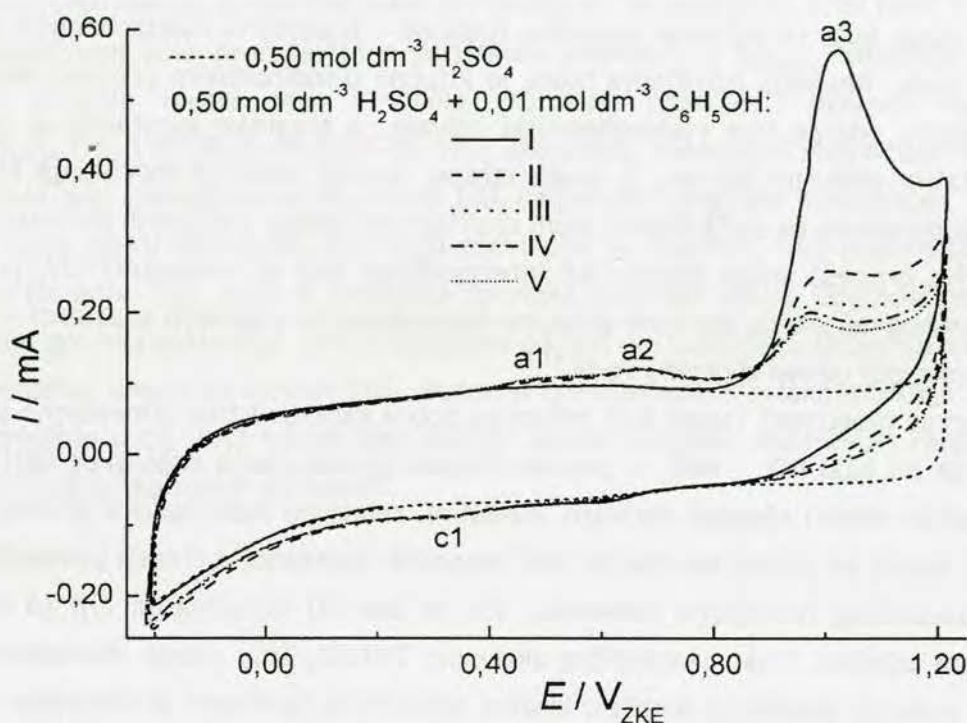
U literaturi se mogu naći radovi koji pokazuju dobre karakteristike dimenziono stabilnih anoda, pre svega na bazi IrO<sub>2</sub> i RuO<sub>2</sub> u procesu potpunog uklanjanja organskog ugljenika iz rastvora koji sadrže fenol i njegove derivate. Međutim, relativno malo radova se bavi samom aktivnošću ovih anoda za proces oksidacije ovih organskih supstanci u oblasti potencijala gde ne dolazi do paralelnog izdvajanja kiseonika, što je bio cilj istraživanja čiji su rezultati prikazani u ovom odeljku. Elektrokatalitička aktivnost Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda, dobijenih sol-gel postupkom, za reakciju oksidacije fenola u kiselim rastvorima ispitivana je metodom ciklične voltametrije, polarizacionim i hronoamperometrijskim merenjima, kao i metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije.

#### 5.2.2.1. Potenciodinamička i potenciostatska merenja

Prvih pet cikličnih voltamograma Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> elektrode registrovanih u kiselom rastvoru fenola, kao i ciklični voltamogram registrovan u rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> prikazani su na Sl. 5-35.

U anodnom delu prvog ciklusa, u prisustvu fenola, javlja se veoma izražen ireverzibilni strujni vrh, **a3**, na potencijalu od oko 1,0 V. U narednom ciklusu javljaju se slabo izraženi par strujnih vrhova, **a1-c1**, i dodatni anodni strujni vrh, **a2**, na potencijalima od oko 0,50 i 0,70 V, respektivno. Tokom cikliziranja (I-V), intenzitet strujnog vrha **a3** se smanjuje, a njegov položaj se pomera ka negativnijim potencijalima. Najveći pad intenziteta ovog strujnog vrha se registruje između I i II ciklusa, da bi pri svakom narednom ciklusu razlika u intenzitetu bila sve manja. Ovo ukazuje na to da elektroda brzo gubi aktivnost za reakciju oksidacije fenola. Par strujnih vrhova **a1-c1** i strujni vrh **a2** postaju jasnije izraženi sa cikliziranjem. Promene u intenzitetu strujnih vrhova **a1** i **a2** jasnije se uočavaju na Sl. 5-36,

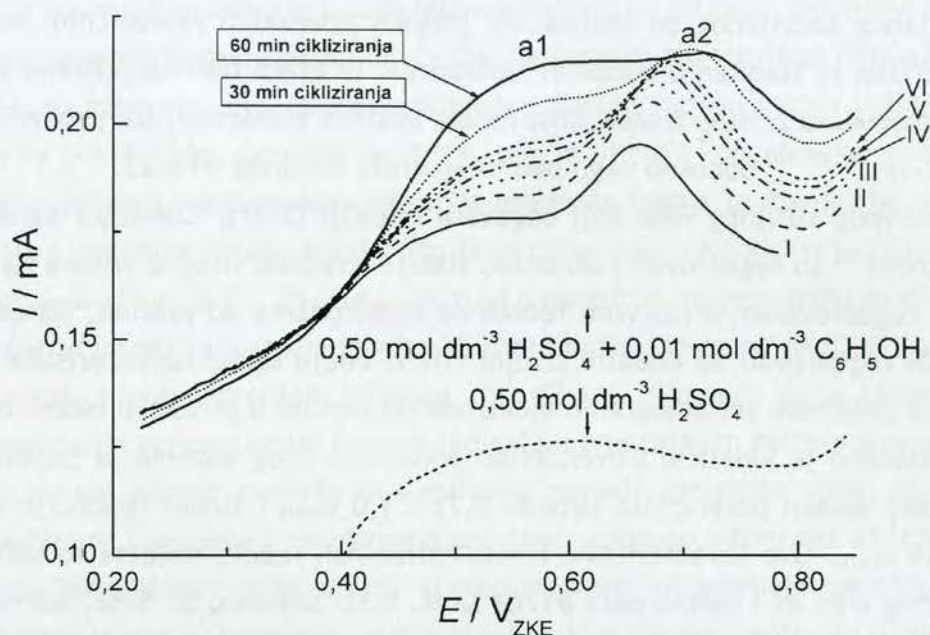
koja prikazuje anodne delove cikličnih voltamograma sa Sl. 5-35 u oblasti potencijala u kojoj se javljaju ovi strujni vrhovi. Pored prvih pet cikličnih voltamograma u rastvoru fenola, na Sl. 5-36 je prikazan i šesti, kao i anodni delovi cikličnih voltamograma koji se registruju nakon 30, odnosno 60 minuta cikliziranja. Intenziteti prikazanih strujnih vrhova se povećavaju sa cikliziranjem, dok se njihov položaj pomera ka pozitivnijim potencijalima. Odgovarajuće promene u intenzitetu strujnog vrha c1 su takođe registrovane, međutim nije uočena značajna promena u položaju ovog strujnog vrha.



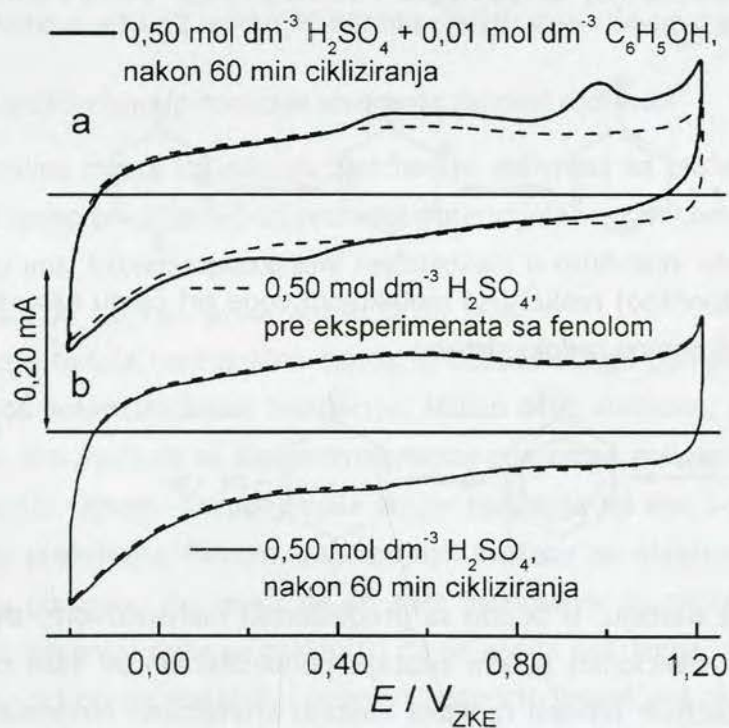
Sl. 5-35. Sukcesivni ciklični voltamogrami registrovani u kiselom rastvoru fenola i ciklični voltamogram u osnovnom elektrolitu za  $Ti/RuO_2-TiO_2$  elektrodu registrovani na sobnoj temperaturi pri brzini promene potencijala od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Intenzitet strujnog vrha a2 prestaje da se povećava nakon 30 minuta cikliziranja, dok intenziteti strujnih vrhova a1, a3 i c1 postaju konstantni nakon 60 minuta cikliziranja u rastvoru fenola. Ovo znači da se izgled cikličnog voltamograma ustaljuje nakon 60 minuta cikliziranja u rastvoru fenola. Stacionarni ciklični voltamogram nakon 60 minuta cikliziranja prikazan je na Sl. 5-37a uporedo sa cikličnim voltamogramom u osnovnom elektrolitu. Na stacionarnom cikličnom voltamogramu se i dalje uočavaju strujni vrhovi a1, a2, a3 i c1, tako da, uprkos opadanju aktivnosti elektrode za reakciju oksidacije fenola, ne dolazi do potpune inhibicije ove reakcije. Pored toga, u oblastima potencijala u kojima se ne javljaju karakteristični strujni vrhovi, u anodnom delu od  $-0,20$  do  $0,40 \text{ V}$  i u katodnom od  $0,70$  do  $0,45 \text{ V}$ , voltometrijske struje stacionarnog cikličnog voltamograma se podudaraju sa strujama registrovanim u samom osnovnom elektrolitu. Ovo ukazuje na to da smanjenje aktivnosti za reakciju oksidacije fenola ne znači i gubitak aktivnosti elektrode za pseudokapacitivnu reakciju raz-

mene protona (odjeljak 2.2.2.2.1). Ciklični voltamogram elektrode registrovan u osnovnom elektrolitu nakon eksperimenata sa fenolom, prikazan na Sl. 5-37b, podudara se cikličnim voltamogramom registrovanim u rastvoru  $H_2SO_4$ , što znači da se strujni vrhovi stacionarnog cikličnog voltamograma sa Sl. 5-37a odnose na fenolske reagujuće vrste prisutne u elektrolitu.



Sl. 5-36. Anodni delovi cikličnih voltamograma sa Sl. 5-35 u oblasti potencijala u kojoj se javljaju strujni vrhovi a1 i a2.



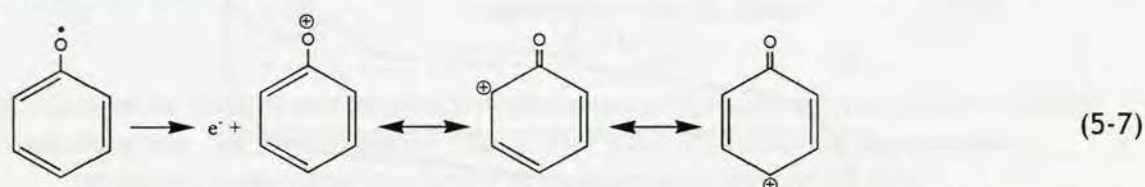
Sl. 5-37. Ciklični voltamogrami  $Ti/RuO_2-TiO_2$  elektrode registrovani nakon 60 minuta cikliziranja u  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4 + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} C_6H_5OH$  (a) i u  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$  pre i nakon elektrohemijskih eksperimenata u rastvoru fenola (b).



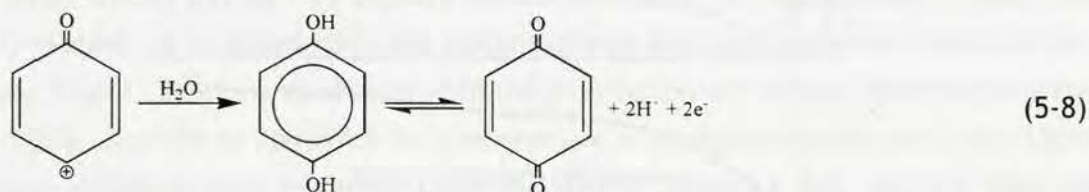
Na osnovu literaturnih navoda (odjeljak 2.2.3.3), koji daju ciklično-voltametrijske karakteristike različitih elektroda u reakciji oksidacije fenola, strujni vrh a3 po svojim karakteristikama može biti pripisan reakciji formiranja fenoksi radikala (jednačina 2-39).

Nastali fenoksi radikal može da inicira reakciju polimerizacije pri čemu nastaje polioksifenilen u formi lanca sačinjenog od benzolovih jezgara povezanih kiseoničnim mostovima. Nastali polioksifenilen je stabilan u vodenim rastvorima, te gradi film na površini elektrode. Prisutni film onemogućava pristup molekulima fenola površini elektrode, što prouzrokuje inhibiciju reakcije (2-39),<sup>97,103-110</sup> odnosno nagli pad intenziteta strujnog vrha a3.

Pored intenzivnog strujnog vrha koji odgovara reakciji (2-39), Conway i saradnici,<sup>97,105</sup> kao i lotov i Kalcheva<sup>102</sup> su registrovali i dodatne, slabije izražene strujne vrhove na cikličnim voltamogramima registrovanim u rastvoru fenola na elektrodama od platine, odnosno zlata. Ovi prvi su takođe registrovali da dodatni strujni vrhovi imaju slične karakteristike kao i oni koji se javljaju na cikličnom voltamogramu elektrode od platine u prisustvu hinon/hidrohinon redoks sistema. Uočeno je kinetički ireverzibilno ponašanje ovog sistema sa pojavom struje oksidacije u širokoj oblasti potencijala između 0,75 i 1,0  $V_{Pd/H}$  i struje redukcije na potencijalu od oko 0,55  $V_{Pd/H}$ . Ove karakteristike hinon/hidrohinon redoks sistema su slične karakteristikama strujnog vrha a2 i redoks para a1/c1 sa Sl. 5-35, odnosno Sl. 5-36, što sugerise da ovi strujni vrhovi odgovaraju formiranju, odnosno elektrohemijskim reakcijama hinonskih vrsta. Naime, fenoksi radikal nastao u reakciji (2-39) može, paralelno sa reakcijom polimerizacije i formiranja polioksifenilena, da podleže i reakciji dalje elektrohemijske oksidacije, gradeći fenoksonium katjon:<sup>167</sup>



koji odmah podleže nukleofilnoj reakciji sa molekulom vode pri čemu nastaje hidrohinon, pa se uspostavlja hinon/hidrohinon redoks sistem:



Oksidacijom fenola nastaju, u skladu sa predloženim mehanizmom, dva krajnja proizvoda: polimerizacionim reakcionim putem nastaje polioksifenilenski film na površini elektrode, dok daljom oksidacijom fenoksi radikala nastaju aromatična hinonska jedinjenja. Odnos količina krajnjih proizvoda oksidacije zavisi od struje oksidacije i koncentracije fenola. Pri manjim strujama i većim koncentracijama prevladava polimerizacioni reakcioni put.<sup>103,109</sup>

Porozna struktura  $RuO_2-TiO_2$  anode ima za posledicu da se reakcija na aktivnim mestima

smeštenim na površini anode direktno izloženoj elektrolitu i na onim smeštenim u unutrašnjosti prevlake, koja su dostupna elektrolitu preko pora i pukotina,<sup>9</sup> odigrava različitim brzinama.<sup>160</sup> Pored toga, koncentracija fenola u porama i pukotinama je manja nego u dubini elektrolita, zbog male pokretljivosti velikih molekula. Na osnovu ovoga može se očekivati da će različiti krajnji proizvodi oksidacije fenola biti dominantni u različitim delovima prevlake.

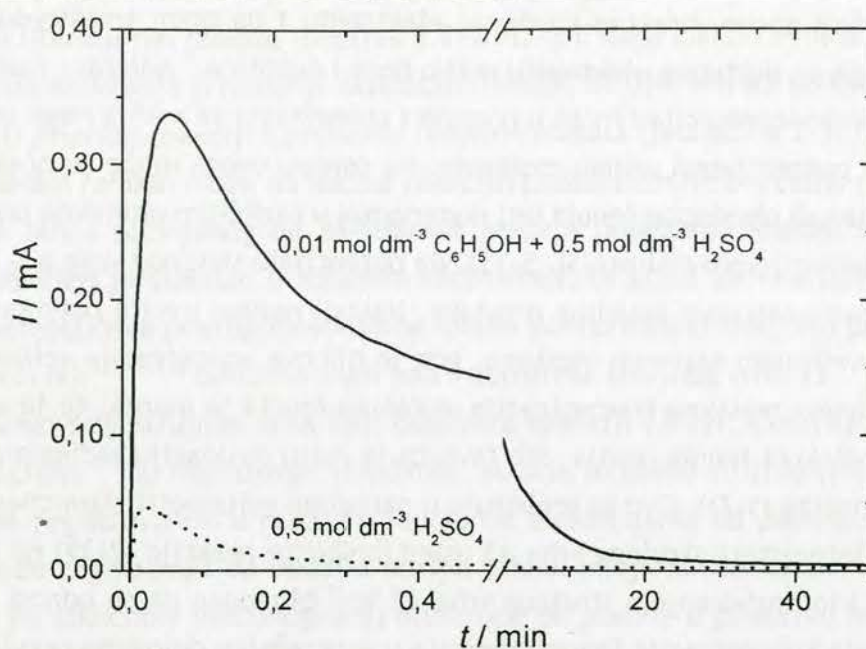
U prvom voltametrijskom ciklusu (Sl. 5-35), na potencijalu strujnog vrha **a3**, odigrava se reakcija (2-39) na svim aktivnim mestima prevlake. Nastali radikal inicira polimerizaciju molekula fenola na površinskim aktivnim mestima, gde je njihova koncentracija velika. Međutim, na unutrašnjim aktivnim mestima koncentracija molekula fenola je manja, te je verovatnoća sudara radikala i molekula fenola manja, što favorizuje dalju oksidaciju radikala do fenoksonijum katjona (jednačina (5-7)). Ovo se registruje u narednim voltametrijskim ciklusima na Sl. 5-35 kao opadanje intenziteta strujnog vrha **a3** usled inhibicije reakcije (2-39) na površinskim aktivnim mestima, i intenziviranjem strujnog vrha **a2** koji bi mogao da se odnosi na reakciju (5-7), zbog povećanja koncentracije fenoksi radikala u unutrašnjim delovima prevlake. Nastali fenoksonijum katjon odmah podleže nukleofilnom napadu molekula vode, pa se povećava koncentracija hinona u porama i pukotinama prevlake, odnosno intenzitet **a1/c1** para, koji se odnosi na hinon/hidrohion redoks sistem. U stacionarnom voltametrijskom ciklusu (Sl. 5-37), površinska aktivna mesta su pokrivena polioksifenilenskim filmom i potpuno neaktivna za oksidaciju fenola. Sva količina fenoksi radikala se proizvodi na unutrašnjim aktivnim mestima i skoro potpuno biva prevedena daljom oksidacijom u aromatična hinonska jedinjenja, pa se intenziteti strujnih vrhova **a3** i **a2** nakon 30 minuta cikliziranja više ne menjaju.

#### 5.2.2.1.1. Karakterizacija reakcije stvaranja fenoksi radikala

Unutrašnja aktivna mesta izgleda da zadržavaju aktivnost za oksidaciju fenola do aromatičnih jedinjenja samo pri dinamičkoj promeni potencijala u granicama u kojima su snimani ciklični voltamogrami. Hronoamperogrami registrovani u osnovnom elektrolitu i u rastvoru fenola, na potencijalu od 1,0  $V_{zKE}$ , prikazani su na Sl. 5-38.

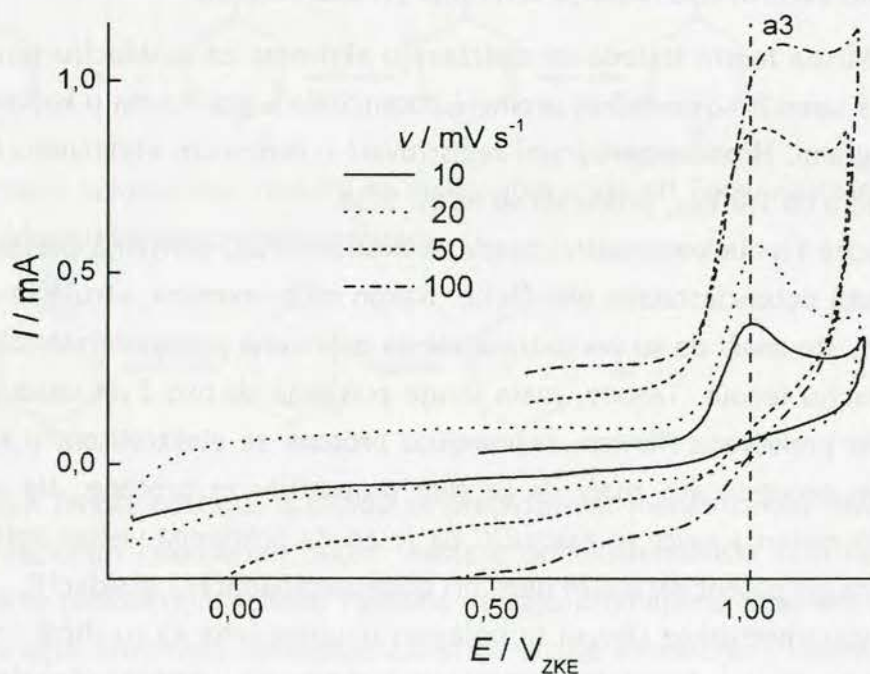
Struja oksidacije fenola kontinualno opada, a dostiže struju punjenja pseudokondenzatora nakon 50 minuta potenciostatske oksidacije. Nakon ovog vremena, struja ima istu vrednost u oba rastvora, što znači da su sva aktivna mesta pokrivena polioksifenilenskim filmom i neaktivna za oksidaciju fenola. Takođe, mala struje punjenja od oko 3  $\mu A$  ukazuje na to da aktivna mesta, iako prekrivena filmom, razmenjuju protone sa elektrolitom u faradejskom pseudokapacitivnom procesu, što znači da je film propustljiv za protone. Na osnovu hronoamperometrijskih merenja može se zaključiti da je anoda pokrivena većom količinom polioksifenilenskog filma pri potenciostatskoj nego pri potenciodinamičkoj oksidaciji.

Oblici prvog voltametrijskog ciklusa sa pojavom strujnog vrha **a3** su slični pri bilo kojoj primenjenoj brzini promene potencijala. Prvi ciklusi registrovani u rastvoru fenola pri različitim brzinama promene potencijala prikazani su na Sl. 5-39.



Sl. 5-38. Hronoamperogrami  $Ti/RuO_2-TiO_2$  anode registrovani u  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4$  i  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4 + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} C_6H_5OH$  na potencijalu od  $1,0 V_{ZKE}$ .

Intenzitet strujnog vrha a3 raste sa brzinom promene potencijala, dok se položaj ovog strujnog vrha pomera ka pozitivnijim potencijalima. Zavisnosti intenziteta i potencijala strujnog vrha a3 od brzine promene potencijala prikazane su na Sl. 5-40. Potencijal strujnog vrha a3 eksponencijalno zavisi od brzine promene potencijala, dok se struja vrha, korigovana za vrednost nefaradejske struje, linearno menja sa kvadratnim korenom ove brzine. Zavisnosti na Sl. 5-40 ukazuju na to da je reakcija (2-39) nepovratna, difuziono kontrolisana reakcija.

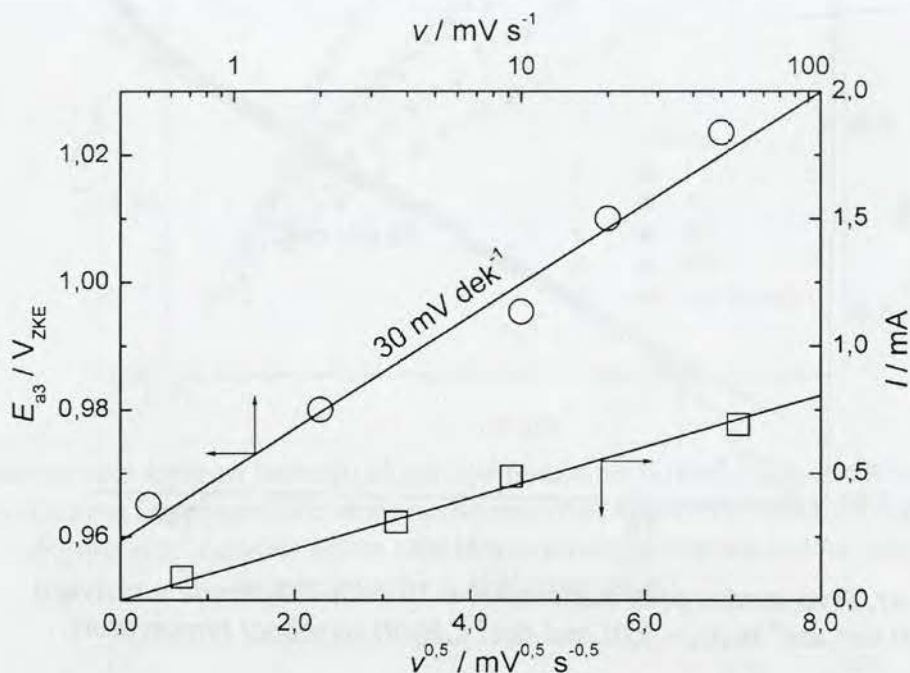


Sl. 5-39. Početni ciklični voltamogrami  $Ti/RuO_2-TiO_2$  anode u  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} H_2SO_4 + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} C_6H_5OH$  registrovani pri različitim brzinama promene potencijala.

Rešenje difuzione jednačine uz odgovarajuće granične uslove, svedeno za položaj i intenzitet strujnog vrha koji se odnosi na nepovratnu, difuziono kontrolisanu elektrohemijsku reakciju, dato je jednačinama:<sup>47</sup>

$$E_p = E_{1/2} + \frac{b}{2} [1,04 - \log\left(\frac{b}{D}\right) - 2 \log k_f + \log v] \quad (5-9)$$

$$j_p = 3,01 \cdot 10^5 n c_M^0 \sqrt{\alpha D} \sqrt{v} \quad (5-10)$$



Sl. 5-40. Zavisnosti intenziteta i potencijala strujnog vrha a3 od brzine promene potencijala.

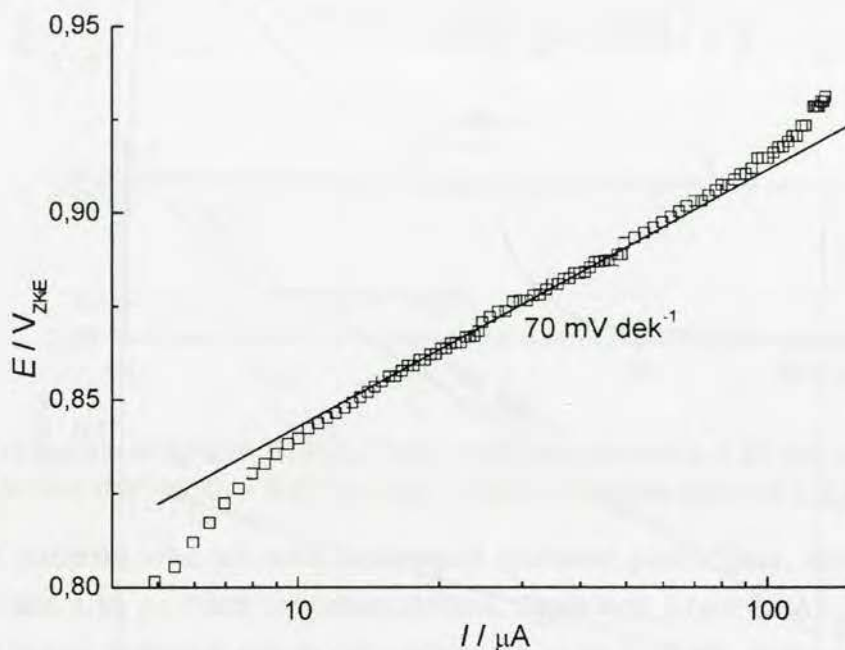
gde su  $E_p$  i  $j_p$  (gustina struje) položaj i intenzitet strujnog vrha pri linearnoj promeni potencijala brzinom  $v$ ,  $E_{1/2}$  potencijal polarografskog polutalasa,  $b$  Tafelov nagib,  $k_f$  konstanta brzine reakcije,  $n$  broj razmenjenih elektrona,  $c_M^0$  molska koncentracija reaktanta u masi rastvora i  $\alpha$  koeficijent prelaza. Nagib linearne zavisnosti  $E_{a3}$ -log  $v$  sa Sl. 5-40 iznosi 30 mV, što odgovara Tafelovom nagibu od 60 mV.

### 5.2.2.2. Polarizaciona merenja

Imajući u vidu kontinualnu inhibiciju reakcije oksidacije fenola, anodne polarizacione krive registrovane su brzinom promene potencijala od 0,50 mV s<sup>-1</sup>, u granicama potencijala od 0,80 do 1,10 V<sub>ZKE</sub> ili do 1,35 V<sub>ZKE</sub>, kada se odigrava i reakcija izdvajanja kiseonika. Polarizaciona kriva, registrovana u prvom anodnom ciklusu do potencijala od 1,10 V, prikazana je u obliku Tafelove zavisnosti na Sl. 5-41.

Tafelov nagib ima vrednost od 70 mV, što se slaže sa vrednošću dobijenom ciklično-voltametrijkim merenjima. Ureta-Zañatu i saradnici,<sup>109</sup> kao i lotov i Kalcheva,<sup>102</sup> registrovali su vrednosti Tafelovog nagiba bliske ovoj na elektrodi od staklastog ugljenika, Pt, Au i Pt/Au.

Registrovana vrednost Tafelovog nagiba ukazuje na mehanizam koji uključuje adsorpciju i/ili naknadnu hemijsku reakciju. Iotov i Kalcheva<sup>102</sup> predlažu mehanizam po kojem formirani fenoksi radikal ostaje adsorbovan na elektrodi, dok polioksifenilen nastaje polimerizacijom adsorbovanih radikala (odjeljak 2.2.3.3).



Sl. 5-41. Prva anodna polarizaciona kriva  $Ti/RuO_2-TiO_2$  anode u rastvoru  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH}$  na sobnoj temperaturi.

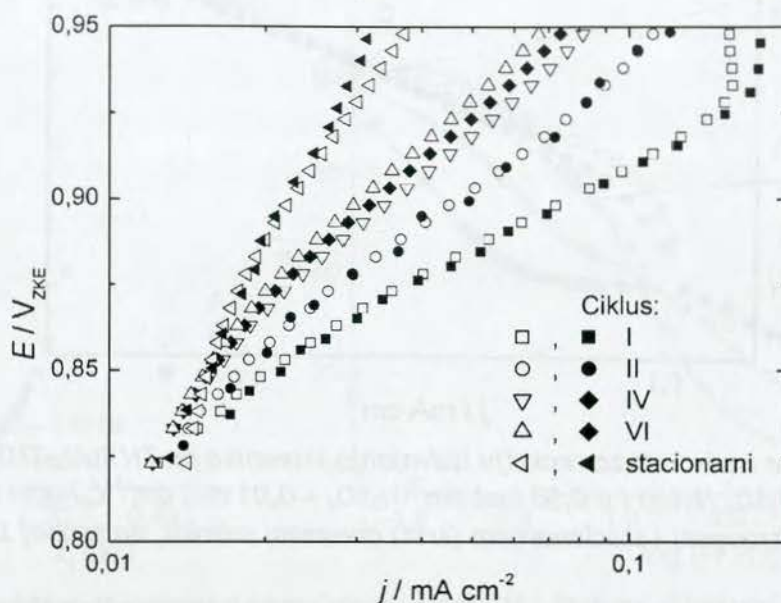
Ukoliko se anodni ciklusi sukcesivno ponove onda se dobijaju polarizacione krive prikazane na Sl. 5-42, registrovane do gornje granice potencijala od 1,10 V, odnosno 1,35 V. Vrednosti struje oksidacije fenola opadaju tokom cikliziranja i ne zavise od toga da li ciklus obuhvata reakciju izdvajanja kiseonika ili ne. Takođe, uočava se i porast vrednosti Tafelovog nagiba tokom cikliziranja. Opadanje struje oksidacije fenola pri potencijalu od 0,90 V i Tafelovog nagiba tokom cikliziranja prikazane su na Sl. 5-43.

Najveće smanjenje struje oksidacije za dva sukcesivna snimka registruje se između prvog i drugog snimka, između kojih se javlja i najveća razlika u Tafelovom nagibu, čija se vrednost povećava sa 70 na 110  $\text{mV dek}^{-1}$ . Usled prisustva sve veće količine polioksifenilenskog filma na površini elektrode struja oksidacije kontinualno opada, dok Tafelov nagib raste u koracima od po 10 mV u svakom narednom snimku, dostižući vrednost od oko 250  $\text{mV dek}^{-1}$  u stacionarnom stanju.

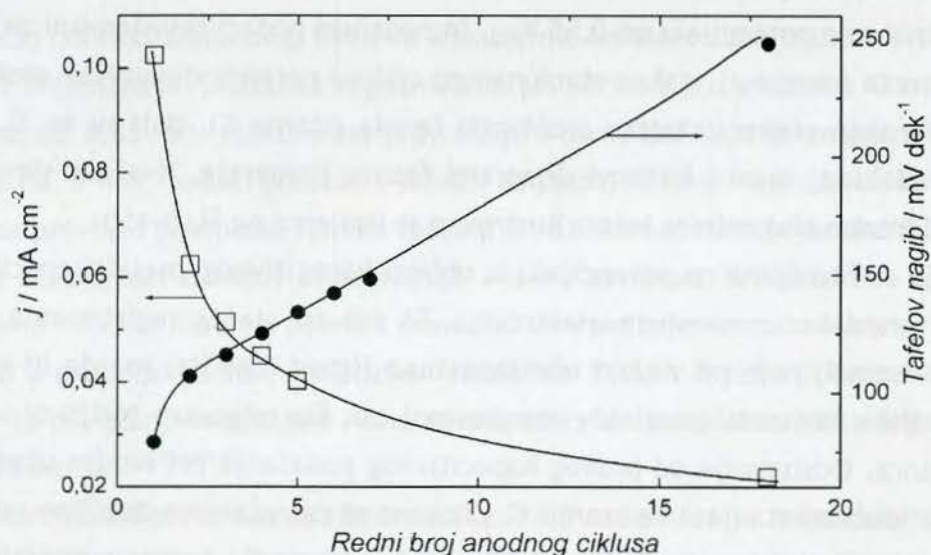
Tafelove zavisnosti za reakciju izdvajanja kiseonika u osnovnom elektrolitu i u rastvoru koji sadrži fenol, registrovane nakon polarizacionih merenja prikazanih na Sl. 5-42, date su na Sl. 5-44.

Predhodna reakcija oksidacije fenola, kao ni prisustvo nastalog polioksifenilenskog filma, ne utiču na kinetiku reakcije izdvajanja kiseonika. U svim slučajevima registruje se Tafe-

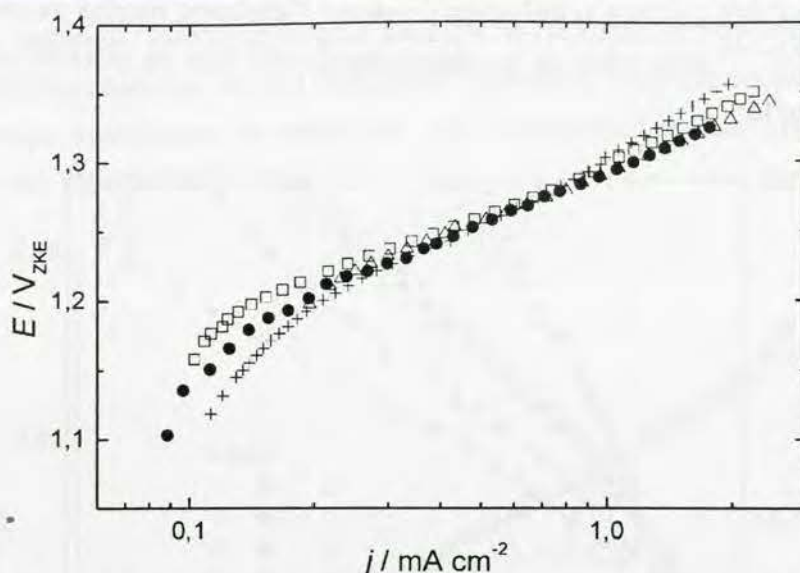
lov nagib od oko  $60 \text{ mV dek}^{-1}$ , što je uobičajena vrednost Tafelovog nagiba za ovu reakciju na ovoj vrsti elektroda.<sup>69,164-166</sup> Ovo znači da je polioksifenilenski film na površini elektrode propustljiv za molekule vode.



Sl. 5-42. Polarizacione krive za reakciju oksidacije fenola na  $Ti/RuO_2-TiO_2$  anodi registrovane u sukcesivnim ciklusima i odgovarajuća stacionarna polarizaciona kriva. Elektrolit:  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , sobna temperatura. Gornja granica potencijala:  $1,10 \text{ V}$  (prazni znaci) i  $1,35 \text{ V}$  (puni znaci).



Sl. 5-43. Promene u struji oksidacije fenola pri potencijalu od  $0,90 \text{ V}$  i vrednosti Tafelovog nagiba tokom cikliziranja.

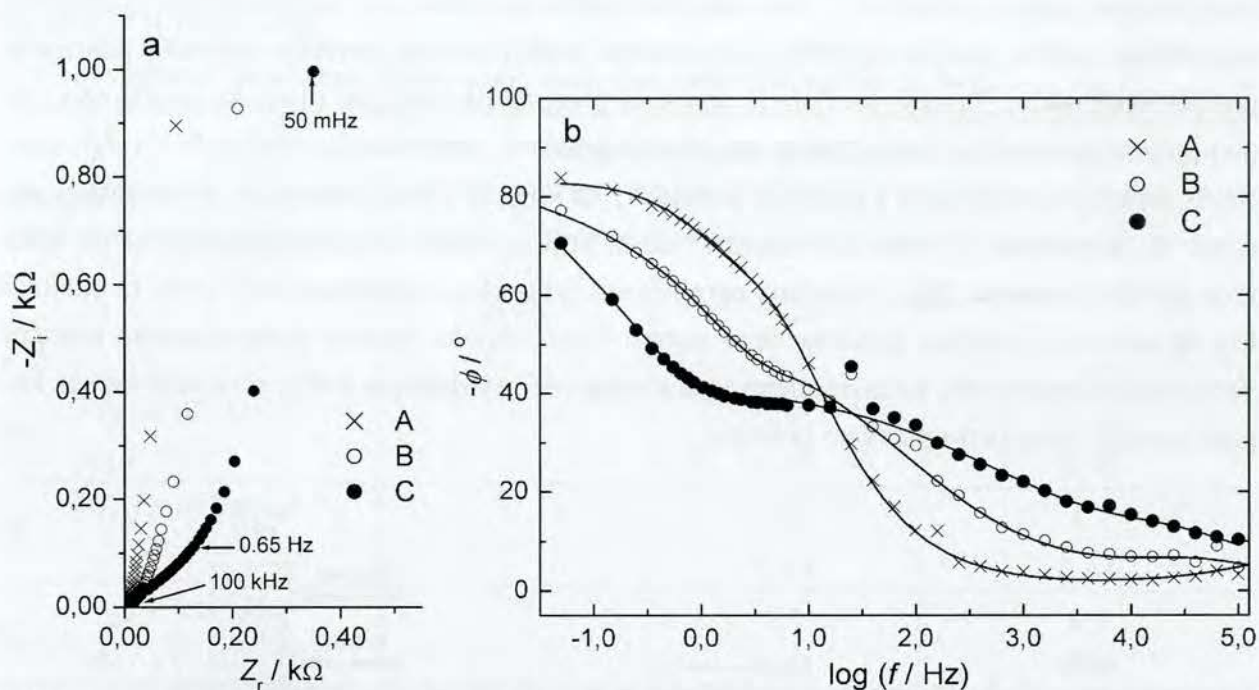


Sl. 5-44. Tafelove zavisnosti za reakciju izdvajanja kiseonika na  $Ti/RuO_2-TiO_2$  anodi u  $0,50\ mol\ dm^{-3}\ H_2SO_4$  (krug) i u  $0,50\ mol\ dm^{-3}\ H_2SO_4 + 0,01\ mol\ dm^{-3}\ C_6H_5OH$  u prvom (kvadrat), drugom (trougao) i stacionarnom (krst) anodnom snimku, na sobnoj temperaturi.

### 5.2.2.3. Impedansne karakteristike anode sa polioksifenilenskim filmom

Da bi se stekao bolji uvid u svojstva polioksifenilenskog filma nastalog tokom oksidacije fenola na površini elektrode, kao i uticaj filma na kapacitivne/pseudokapacitivne karakteristike elektrode, elektroda je nakon eksperimenata u rastvoru fenola ispitana metodom SEI u osnovnom elektrolitu na potencijalu od  $0,55\ V_{ZKE}$ . Impedansni podaci registrovani za elektrodu pre oksidacije fenola (stanje A), nakon stacionarnog ciklusa potenciodinamičke oksidacije fenola (stanje B) i nakon potenciostatske oksidacije fenola (stanje C), dati su na Sl. 5-45 kao dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami faznog pomeraja. Kvalitet simulacije SEI podataka ekvivalentnim električnim kolom ilustrovan je linijama na Sl. 5-45b.

SEI merenja su obavljena na potencijalu iz oblasti kapacitivnog/pseudokapacitivnog ponašanja aktivne prevlake u osnovnom elektrolitu. Za sva tri stanja registrovane su pravolinijske  $-Z_i-Z_r$  zavisnosti, koje pri niskim učestanostima (ispod  $0,65\ Hz$ ) manje ili više odstupaju od pravolinijske zavisnosti paralelne imaginarnoj osi, što odgovara serijskoj vezi otpornika i kondenzatora. Odstupanje od pravog kapacitivnog ponašanja pri niskim učestanostima je sve izraženije idući od stanja A ka stanju C, odnosno sa povećanjem debljine polioksifenilenskog filma na površini elektrode, što se uočava i kao odstupanje faznog pomeraja od vrednosti  $-90^\circ$  na Sl. 5-45b. Ovo ukazuje na veću nehomogenost, odnosno razvijeniju površinu koja doprinosi kapacitivnom odzivu prevlake pokrivene filmom u odnosu na prevlaku bez polioksifenilenskog filma. Ovo takođe znači da se sa povećanjem debljine filma kapacitivni odziv sve više odnosi na unutrašnju površinu prevlake dostupnu kroz pore i pukotine prevlake ali i na spoljašnju površinu prevlake dostupnu elektrolitu kroz polioksifenilenski film.



Sl. 5-45. Impedansni dijagrami u kompleksnoj ravni (a) i Bodeovi dijagrami faznog pomeraja (b) za  $Ti/RuO_2-TiO_2$  elektrodu registrovani u  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  na potencijalu od  $0,55 V_{ZKE}$  pre oksidacije fenola (A), i nakon potenciodinamičke (B) i potenciostatske (C) oksidacije fenola. Rezultati simulacije ekvivalentnim električnim kolomprikazani su linijama.

Površina elektrode:  $0,407 \text{ cm}^2$ .

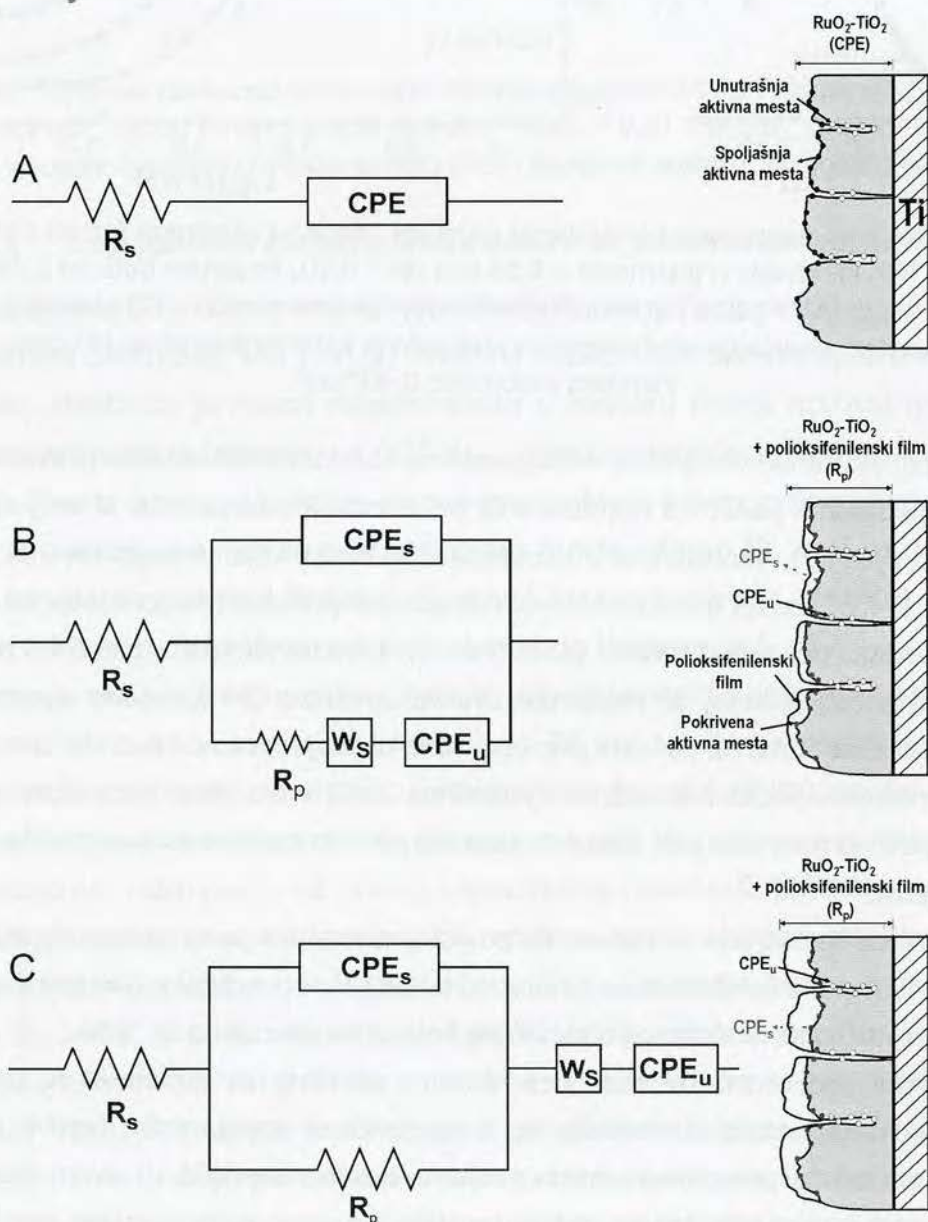
Uticaj polioksifenilenskog filma na kapacitivne karakteristike oksidne prevlake jasnije se uočava iz impedansnih podataka registrovanih pri većim učestanostima. U ovoj oblasti učestanosti (iznad  $0,65 \text{ Hz}$ ), jedinstvena pravolinijska zavisnost koja je registrovana za prevlaku bez filma (Sl. 5-45a, podaci obeleženi slovom A) postaje pravolinijska zavisnost sa nagibom od oko  $45^\circ$  za prevlaku pokrivenu filmom (podaci B i C). Poređenjem podataka B i C uočava se da se opseg učestanosti u kojoj se registruje ovakva zavisnost širi ka nižim učestanostima sa povećanjem količine filma na površini prevlake. Ovo ukazuje na to da naelektrisane vrste koje učestvuju u pseudokapacitivnom odzivu (jednačina 2-15) sve teže prilaze aktivnim mestima prevlake sa povećanjem debljine filma na površini, što je karakteristika impedansnih odziva poroznih sistema.<sup>41,147,168-171</sup>

Fizički model elektrode sa filmom na površini razmatran je na osnovu strukture ekvivalentnih električnih kola korišćenih za simulaciju impedansnih podataka. Ilustracije modela, uz prikaz odgovarajućeg ekvivalentnog električnog kola prikazane su na Sl. 5-46.

Impedansni podaci za elektrodu bez filma na površini (A) simulirani su jednostavnom serijskom vezom otpornosti elektrolita,  $R_s$ , i elementa sa konstantnim faznim pomerajem, CPE, koji se odnosi na pseudokapacitivna svojstva oksidne prevlake. U ovom slučaju CPE se odnosi na zbirne kapacitivne karakteristike spoljašnje i unutrašnje površine prevlake. Međutim, ekvivalentna električna kola za elektrodu sa filmom na površini sadrže dva elementa sa



konstantnim faznim pomerajem. Dva zasebna elementa odnose se na frekventno razdvojene kapacitivne odzive spoljašnje ( $CPE_s$ ) i unutrašnje ( $CPE_u$ ) aktivne površine prevlake pokrivene polioksifenilenskim filmom. Spoljašnja površina predstavlja površinu prevlake neposredno ispod polioksifenilenskog filma, dok je unutrašnja površina, definisana u odeljku 5.2.1.4.1, dostupna elektrolitu kroz pore i pukotine prevlake, na koje se odnosi otpornost elektrolita u porama,  $R_p$ . Otpornost  $R_p$  treba da obuhvati i otpor koji se odnosi na prolaz naelektrisanih vrsta kroz polioksifenilenski film. Difuziona ograničenja pri prolazu elektroaktivnih vrsta iz elektrolita ka aktivnim mestima prevlake kroz sistem film/prevlaka opisuje generalizovani konačni Warburgov element,  $W_s$ , sa završetkom tipa kratke veze (jednačina 2-92), u rednoj vezi sa kapacitivnošću unutrašnje površine prevlake.



Sl. 5-46. Ekvivalentna električna kola korišćena za simulaciju impedansnih podataka sa Sl. 5-45 uz ilustraciju odgovarajućeg fizičkog modela sistema polioksifenilenski film/ $RuO_2-TiO_2$  prevlaka.

Srednje vrednosti parametara elemenata ekvivalentnih električnih kola prikazanih na Sl. 5-46, dati su u Tabl. 5-13.

Tabl. 5-13. Vrednosti parametara elemenata ekvivalentnih električnih kola sa Sl. 5-46.

Parametar		Stanje elektrode (oznake kao na Sl. 5-46):		
		A	B	C
CPE	$Y_0 / 10^{-3} \Omega^{-1} s^n$	5,7	-	-
	$n$	0,80	-	-
$R_p / \Omega$		-	1,7	1,9
CPE <sub>s</sub>	$Y_{0,s} / 10^{-4} \Omega^{-1} s^n$	-	0,51	1,0
	$n_s$	-	0,75	0,72
CPE <sub>u</sub>	$Y_{0,u} / 10^{-3} \Omega^{-1} s^n$	-	5,5	4,2
	$n_u$	-	0,65	0,44
W <sub>s</sub>	$Y_{0,s} / 10^{-3} \Omega^{-1} s^{1/2}$	-	1,1	5,5
	$B_s / s^{1/2}$	-	0,49	0,79

Vrednosti parametra  $Y_{0,u}$  za stanje B su bliske vrednosti parametra  $Y_0$  (stanje A). Imajući u vidu da je vrednost parametra  $Y_{0,s}$  u stanju B zanemarljiva u odnosu na vrednost  $Y_{0,u}$ , zaključuje se da polimerni film nastao cikliziranjem ne prouzrokuje smanjenje kapacitivnosti prevlake, odnosno da je film propustljiv za protone<sup>100</sup> kao učesnike pseudokapacitivnog odziva prema jednačini (2-15). Ovo je u skladu sa rezultatima ciklične voltametrije (Sl. 5-37b), koji ne ukazuju na razlike u voltametrijskim strujama za elektrodu bez filma i sa filmom na površini u osnovnom elektrolitu.

Permeabilnost filma izgleda da ne zavisi od debljine filma, s obzirom na to što je vrednost parametra  $Y_{0,s}$  u stanju C dvostruko veća od ove u stanju B, međutim vrednost parametra  $Y_{0,u}$  je manja za stanje C. Ovo znači da su delovi unutrašnje površine prevlake, inače dostupni elektrolitu u stanju B, nedostupni zbog veće debljine filma u stanju C. Kako se povećava debljina filma, otvori pora i pukotina na površini prevlake postaju uži, što otežava pristup elektroaktivnim vrstama unutrašnjoj površini prevlake. Ovo se vidi i iz veće otpornosti  $R_p$  registrovane u stanju C, a takođe i iz manje vrednosti  $n_u$  parametra. Zbog izraženijih difuzionih ograničenja vrednosti parametara  $Y_{0,s}$  i  $B_s$  su takođe veće u stanju C.

Na osnovu prikazanih rezultata za oksidaciju fenola na Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> elektrodi zaključuje se da je prvi reakcioni stupanj, na potencijalima pre početka reakcije izdvajanja kiseonika, formiranje fenoksi radikala. Ovaj stupanj je nepovratan i difuziono kontrolisan, i uključuje adsorpciju fenoksi radikala. Naknadna polimerizacija fenoksi radikala i molekula fenola prouzrokuje formiranje polioksifenilenskog filma na elektrodnoj površini. Nastali film sprečava dalju oksidaciju molekula fenola. U sporednoj nukleofilnoj reakciji fenoksi radikala sa molekulima vode nastaju hininske vrste kao konačni proizvodi oksidacije fenola.

Film, nastao polimerizacijom, permeabilan je za protone i molekule vode, tako da njegovo prisustvo ne remeti pseudokapacitivne karakteristike oksidne prevlake niti njena elektrokatalitička svojstva u reakciji izdvajanja kiseonika. Film pokriva samo površinska aktivna mesta prevlake, dok ona u unutrašnjosti ostaju nepokrivena filmom, zbog dominacije reakcionog puta u kojem nastaju hinonske vrste kao krajnji proizvodi oksidacije. Ovo je posledica znatno manje koncentracije fenola u elektrolitu koji ispunjava pore i pukotine prevlake, što favorizuje pomenuti reakcioni put.

### 5.3. Svojstva ugljeničnih prahova impregiranih hidratisanim oksidom rutenijuma

U ovom odeljku prikazani su rezultati ispitivanja uticaja nekoliko parametara pripreme na morfološka i kapacitivna svojstva kompozitnog superkapacitivnog materijala dobijenog impregnacijom ugljeničnog praškastog substrata hidratisanim oksidom rutenijuma. Uticaj vrste ugljeničnog substrata kao i njegove specifične površine sagledan je kroz rezultate ispitivanja svojstava kompozitnog materijala dobijenog impregnacijom dve vrste komercijalnih ugljeničnih prahova: *Black Pearls 2000*<sup>®</sup> (BP) i *Vulcan*<sup>®</sup>, tip XC-72 R, (XC) sa različitom BET specifičnom površinom. Za impregnaciju ugljeničnog substrata korišćen je rutenijum-oksadni sol koji je dobijen forsiranom hidrolizom. Korišćeni oksadni sol dobijen je pri različitim vremenima starenja, te su ovde prikazani i rezultati koji govore o uticaju ovog parametara na svojstva kompozita. Takođe, pri samom procesu impregnacije variran je i sadržaj oksidne faze u impregnirajućoj sredini. Na kraju, prikazani su i rezultati uticaja temperature termičkog tretmana dobijenog kompozita na njegova svojstva.

#### 5.3.1. Morfologija i struktura kompozita

Morfološka, hemijska i strukturna karakterizacija dobijenih kompozita obavljena je metodama SEM, XRD i TGA.

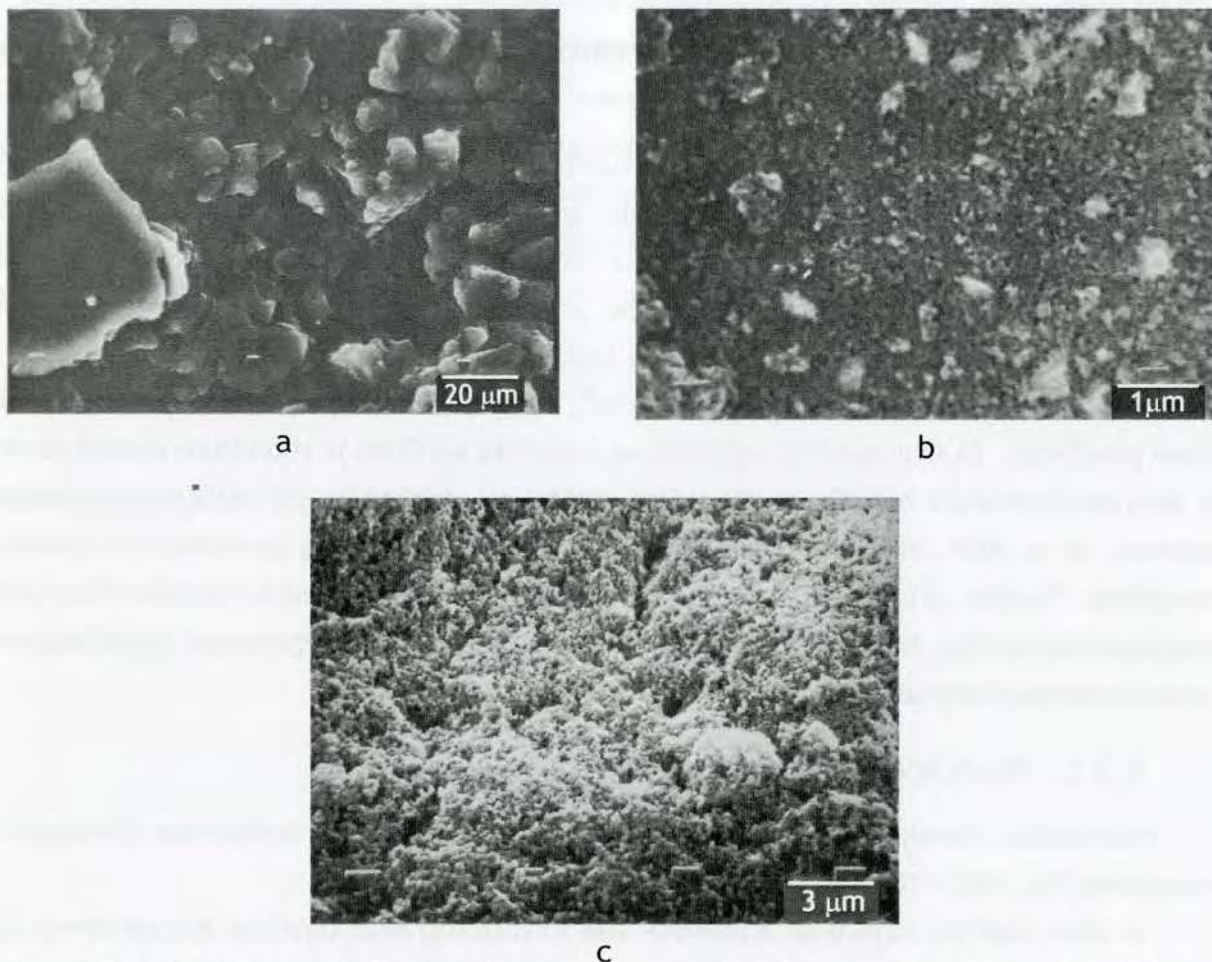
U ovom odeljku najpre su prikazane SEM mikrofotografije površine kompozitnog sloja koji nije termički tretiran i površine odgovarajućih ugljeničnih substrata. U slučaju kompozitnog materijala na ugljeničnom substratu XC, prikazane su i SEM mikrofotografije površine kompozitnog materijala dobijenog iz oksidnog sola za dva različita vremena starenja.

XRD i TGA karakterizacija urađena je za kompozitni materijal sa ugljeničnim substratom BP. Ovim je ispitivan uticaj temperature termičkog tretmana kompozita, u atmosferi azota, na hemijsku strukturu kompozita.

##### **5.3.1.1. Morfologija površine kompozitnog sloja**

###### *5.3.1.1.1. Ugljenični substrat*

Tipični mikroskopski izgledi površine ugljeničnih prahova BP i XC, u formi sloja nastalog otparavanjem suspenzije, prikazani su na Sl. 5-47. Ugljenični substrat BP ima strukturu slučajno raspoređenih aglomerata nepravilnog oblika i različite veličine, od 10 do 60 μm (Sl. 5-47a). Takođe se uočava i pojava kraterskih šupljina prečnika od oko 30 μm. Tipični izgled površine aglomerata, prikazan na Sl. 5-47b, ukazuje na to da se aglomerati sastoje od uniformne porozne matrice čestica, uz mestimičnu pojavu manjih aglomerata veličine od 0,5 do 1 μm. Prečnik otvora pora nije veći od 150 nm, sa ravnomernom raspodelom po veličini, što ukazuje na to da su pore prostor između čestica, što je u skladu sa literaturnim navodima.<sup>158</sup>



Sl. 5-47. Tipične SEM mikrofotografije površine sloja ugljeničnih substrata BP (a i b) i XC (c).

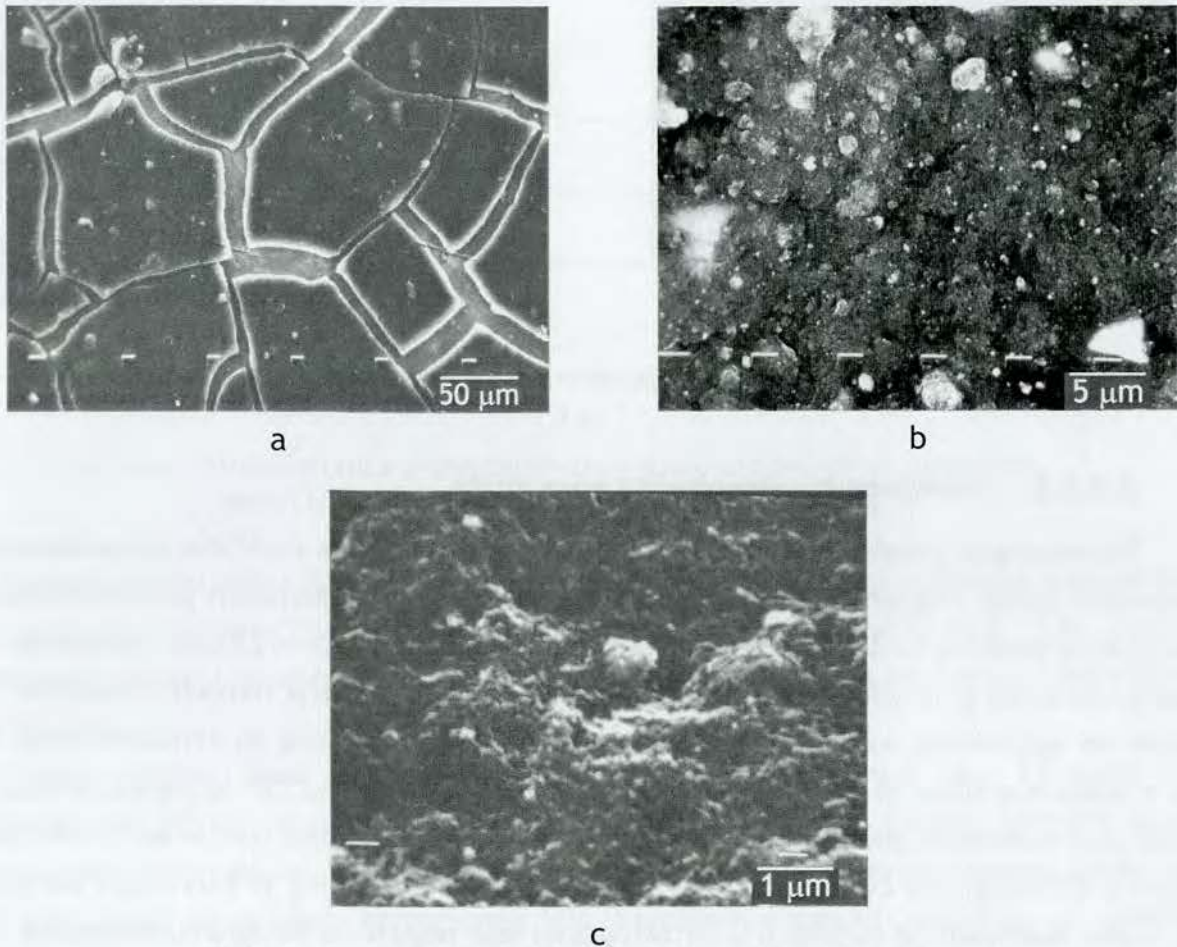
Izgled površine ugljeničnog substrata XC (snimak pod uglom od 30°) ukazuje na susednu strukturu, bez jasno definisanih čestica ili aglomerata. Prisustvo mnoštva šupljina različitih oblika i dimenzija ukazuju na znatno razuđeniju strukturu ovog materijala u odnosu na ugljenični substrat BP.

#### 5.3.1.1.2. Kompozitni materijal

Izgled površine kompozitnog sloja nastalog otparavanjem suspenzije kompozita dobijenog impregnacijom ugljeničnog substrata BP rutenijum-oksidsnim solom koji je stario 46 časova (BP/R 46), termički netretiranog, prikazan je pri različitim uvećanjima na Sl. 5-48. Kompozitni sloj javlja se u formi ostrva razdvojenih pukotinama, što je potpuno drugačija forma od one registrovane za ugljenični substrat (Sl. 5-47a). 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.<sup>2</sup>

Struktura ostrva sa Sl. 5-48a je nehomogena i sastoji se od sitnog materijala i aglomerata različite veličine, od oko 20 μm, ali i od oko 1-2 μm, koji se jasnije uočavaju na Sl.

5-48b. Jezgro aglomerata potiče od ugljeničnog substrata, pošto se aglomerati nešto manje veličine uočavaju i kod ugljeničnog substrata (Sl. 5-47b). 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 Sl. 5-48c (snimak pod uglom od 45°), podseća na izgled kompaktnog dela ugljeničnog substrata pri istom uvećanju (Sl. 5-47b), međutim kod kompozita zrna nisu tako jasno definisana. Ovo je posledica prisustva oksidnih čestica na površini ugljeničnih zrna.

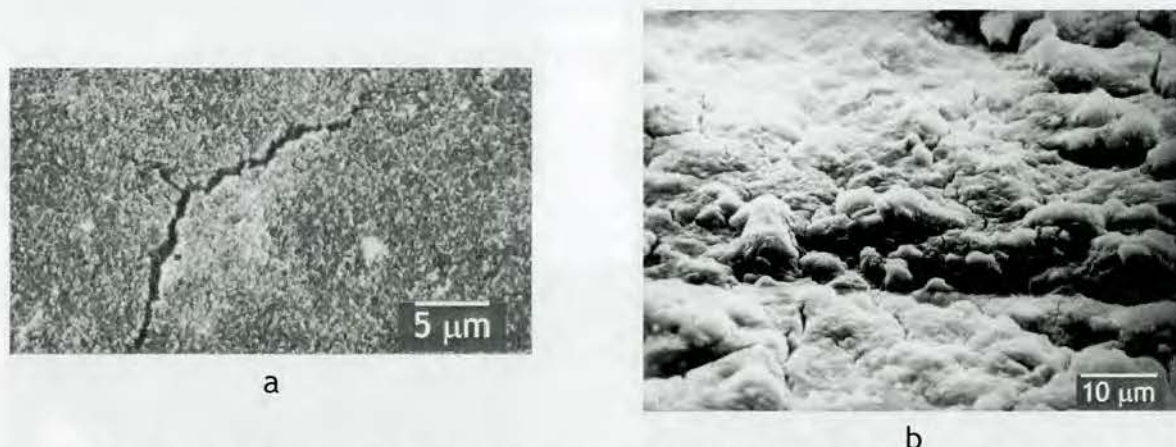


Sl. 5-48. Tipične SEM mikrofotografije površine sloja kompozita BP/R 46 pri različitim uvećanjima.

Izgled površine kompozitnog sloja nastalog otparavanjem suspenzije 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 Sl. 5-49. Površina kompozita XC/R 2 (Sl. 5-49a) izgleda homogeno sa mestimičnom pojavom pukotina širine 1-2 μm. Pojava pukotina nije uočena kod ugljeničnog substrata XC (Sl. 5-47c), 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 (Sl. 5-49b). 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 (Sl. 5-47c). Udeo oksida u XC/R 46 kompozitu je znatno veći, pa su čestice ugljeničnog substrata potpuno pokrivene oksidnim česticama.



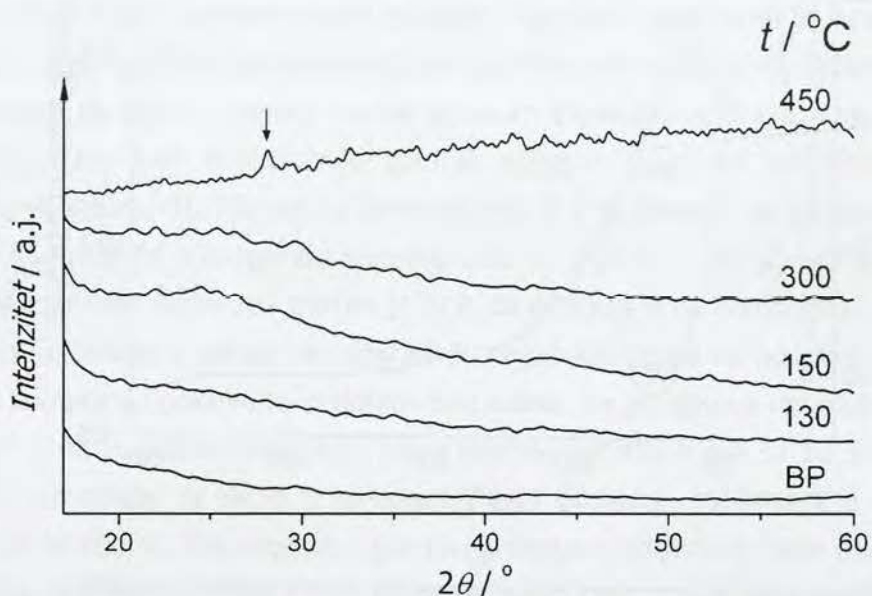
Sl. 5-49. Tipične SEM mikrofotografije površine sloja kompozita XC/R 2 (a) i XC/R 46 (b).

### 5.3.1.2. Hemijska karakterizacija kompozita

Difraktogrami x-zraka BP/R kompozita, termički tretiranog na različitim temperaturama u atmosferi azota, i ugljeničnog substrata prikazani su na Sl. 5-50. Kompozit je dobijen impregnacijom ugljeničnog substrata rutenijum-oksidnim solom 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 izraženi, široki maksimum pri  $2\theta$  uglu od oko 25°. Sa porastom temperature ovaj maksimum postaje jasnije izražen. Na bliskom  $2\theta$  položaju uočen je i široki maksimum u difraktogramu čvrste faze rutenijum-oksidnog sola od kojeg je napravljen kompozit (Sl. 5-2B). Maksimum je izraženiji u difraktogramu sola nego u difraktogramu kompozita. Na sličnom  $2\theta$  položaju Ramani i saradnici<sup>122</sup> su registrovali sličan široki maksimum za amorfni RuO<sub>2</sub>-ugljenični kompozit, nešto izraženiji od onog na Sl. 5-50, koji su pripisali prisustvu finih hidratizanih oksidnih čestica.

Široki maksimum na  $2\theta$  uglu 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  $2\theta$  uglu od oko 27° (naznačen strelicom na Sl. 5-50). Prema literaturi, ovaj maksimum odgovara najintenzivnijoj refleksiji u difraktogramu rutilne kristalne strukture RuO<sub>2</sub>, koja se pripisuje (110) kristalnoj ravni.<sup>122,172</sup> Termičkim tretmanom RuO<sub>2</sub>-ugljeničnog kompozita u atmosferi kiseonika, ili na vazduhu, rutilna kristalna struktura jasno je razvijena već na temperaturi od 200 °C.<sup>122,172,130</sup> Izostanak fine kristalne strukture na Sl. 5-50 posledica je uslova pod

kojim je uzorak termički tretiran (atmosfera azota 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 molском udelu.



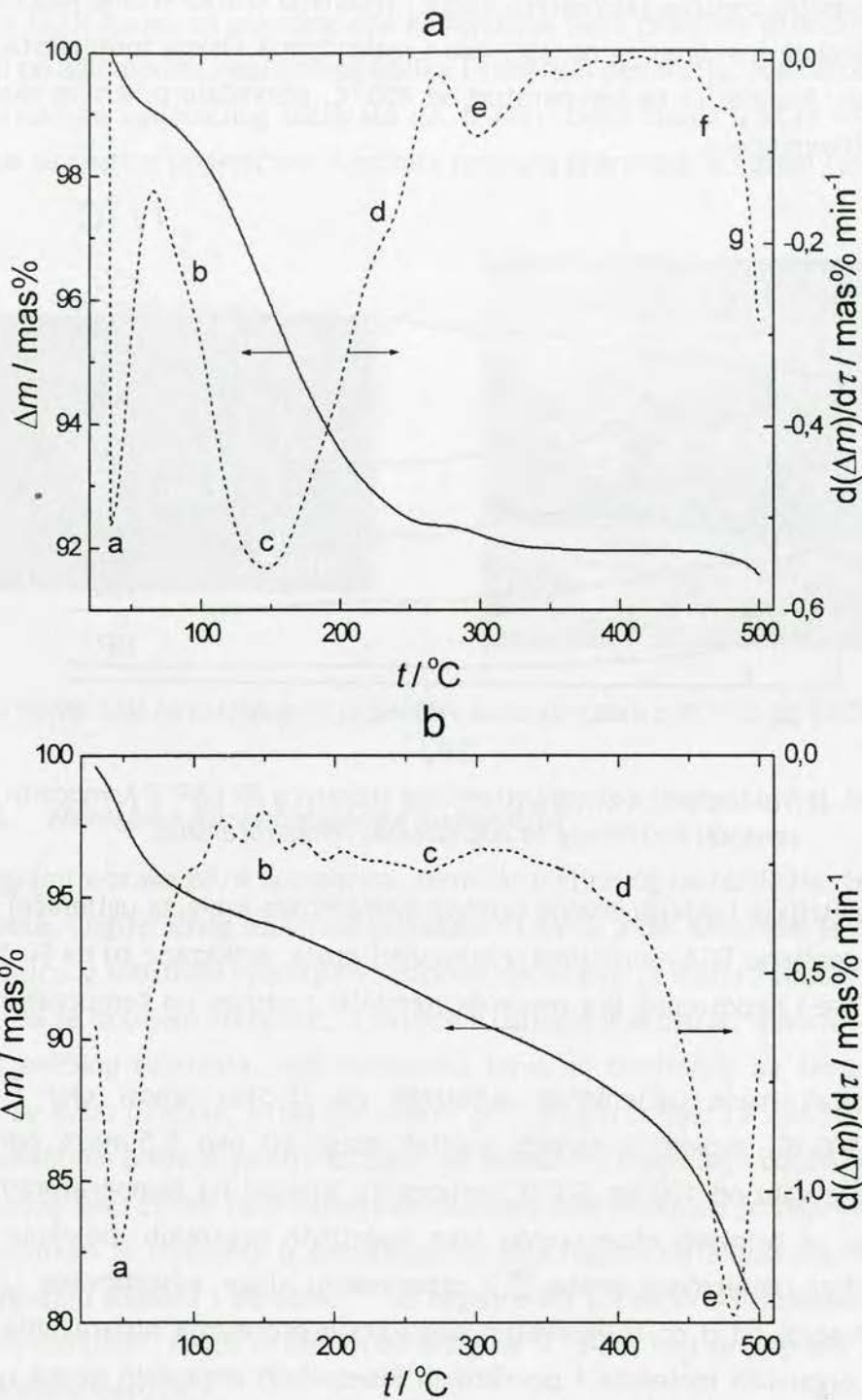
Sl. 5-50. Difraktogrami x-zraka ugljeničnog substrata BP i BP/R kompozita termički tretiranog na naznačenim temperaturama.

Termogravimetrijske i diferencijalne termogravimetrijske krive za ugljenični substrat BP i BP/R kompozit, dobijene TGA merenjima u atmosferi azota, prikazane su na Sl. 5-51. Uzorci su predhodno, ali ne i neposredno pre merenja, termički tretirani na temperaturi od 110 °C tokom 24 časa.

Ukupan gubitak mase ugljeničnog substrata (Sl. 5-51a) 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*). Proces i na temperaturama nižim od 100 °C (*a-c*) mogu se pripisati otparavanju lako isparljivih organskih molekula (*a*) obično prisutnih na površini ugljeničnog praha,<sup>158</sup> i otparavanju vlage adsorbovane iz atmosfere (proces i *b* i *c*). Proces i 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).<sup>158</sup>

Tokom zagrevanja do temperature od 500 °C kompozit gubi skoro 20 mas% od početne mase (Sl. 5-51b). 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,<sup>122,127,130</sup> u ovom temperaturnom intervalu može se odigrati i gubitak jednog molekula kristalne vode iz RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, koji bi mogao da odgovara procesu *b* uočenom na diferencijalnoj TGA krivoj čvrste faze RuO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> sola (Sl. 5-3).





Sl. 5-51. TGA i diferencijalne TGA krive za BP (a) i BP/R kompozit (b).  
Brzina promene temperature:  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Uzimajući u obzir da je gubitak mase ugljeničnog substrata do temperature od oko  $120^\circ\text{C}$  oko 2 mas%, kao i udeo oksida u kompozitu od 30 mas%, gubitak mase koji se odnosi na hidratirani 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 Sl. 5-51b predstavlja zbir procesa *a* sa Sl. 5-51a i procesa *b* sa Sl. 5-3, onda bi njegova brzina, uzimajući u obzir udeo oksida u kompozitu i brzine procesa od kojih se sastoji (približno  $-0,50$  i  $-2,9 \text{ mas}\% \text{ min}^{-1}$  za

procesu *a* i *b*, respektivno), iznosila oko  $-1,2 \text{ mas\% min}^{-1}$ . Pošto brzina procesa *a* sa Sl. 5-51b zaista i iznosi ovoliko, zaključuje se da on odgovara procesu gubitka jednog molekula vode iz dihidrata oksida.

U temperaturnom intervalu od 120 do 400 °C kompozit sporo gubi dodatnih 7 mas% od početne mase (Sl. 5-51b). U ovom temperaturnom intervalu registrovan je i gubitak mase čvrste faze RuO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> sola, koji se odigrava približno istom brzinom od oko  $-0,3 \text{ mas\% min}^{-1}$  (Sl. 5-3) 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% (Sl. 5-51a). Na diferencijalnoj TGA krivoj za kompozit (Sl. 5-51b) procesi na ugljeničnom substratu prepoznaju se kao procesi *b* (odgovara procesu *c* na Sl. 5-51a) 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 pokriven oksidnim česticama, pa je njihova razgradnja sporija.

Uzimajući u obzir sastav kompozita kao i ukupne gubitke mase sa Sl. 5-51 do temperature od 400 °C, proizilazi da oksid u kompozitu gubi dodatnih 10,5 mas% u temperaturnom intervalu od 120 do 400 °C, što odgovara gubitku preostalog molekula vode (izračunato 0,9) iz RuO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Sličnu informaciju pruža i TGA kriva za čvrstu fazu RuO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> sola (odjeljak 5.1.1.1, Sl. 5-3).

Gubitak mase kompozita na temperaturama iznad 400 °C (proces *e*, Sl. 5-51b) poklapa se sa procesima *f* i *g* za ugljenični substrat (Sl. 5-51a) i procesom *e* za čvrstu fazu RuO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> sola (Sl. 5-3). 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 katalizovanoj oksidom rutenijuma.

### 5.3.2. Ispitivanje kapacitivnosti kompozita metodama ciklične voltametrije i spektroskopije elektrohemijske impedancije

Kapacitivne karakteristike dobijenih kompozita prikazane su kroz ispitivanje uticaja pripreme kompozita na njegove ciklično-voltametrijske karakteristike, kao i na impedansna svojstva kompozita na potencijalu bliskom potencijalu otvorenog kola, u kiselom elektrolitu. U odeljku 5.3.2.1 dati su rezultati elektrohemijske karakterizacije korišćenih ugljeničnih substrata, a potom u naredna dva odeljka i rezultati karakterizacije dobijenih kompozita.

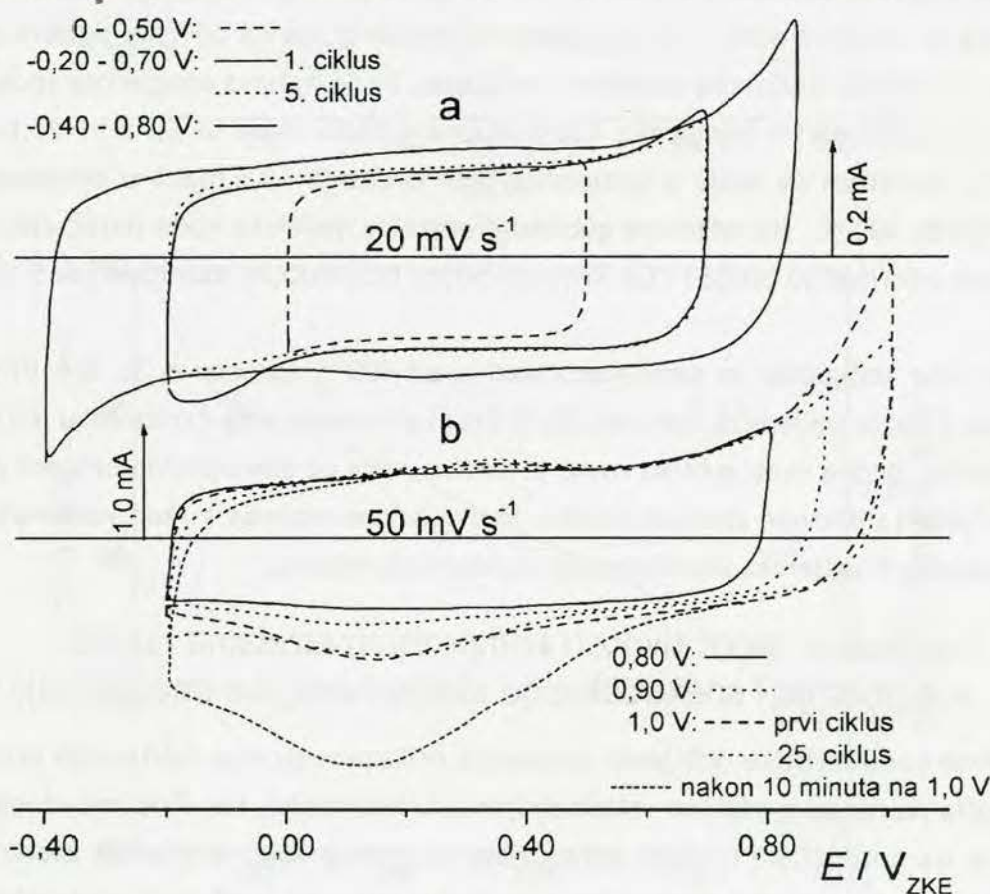
#### 5.3.2.1. Elektrohemijske karakteristike ugljeničnog substrata

##### 5.3.2.1.1. Ciklično-voltametrijska svojstva ugljeničnog praha u formi sloja

Elektrohemijska svojstva nekog materijala kao elektrohemijskog kondenzatora moraju biti takva da daju što bolje karakteristike punjenje/praznjenje u što širem opsegu potencijala, odnosno napona. Drugim rečima, strujno-naponska karakteristika pri linearnoj vremen-

skoj promeni napona na oblogama kondenzatora treba da bude što približnija pravougaonom obliku. Ukoliko to nije slučaj, pogotovo ako se u određenom opsegu potencijala odigravaju nepovratni elektrohemijski procesi, dolazi do samopražnjenja kondenzatora,<sup>41</sup> što ograničava njegov radni vek i znatno smanjuje broj ciklusa punjenje/praznjenje.

Ciklični voltamogrami ugljeničnog substrata BP u formi sloja na strujnom kolektoru, registrovani u rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u prisustvu i odsustvu kiseonika iz vazduha, u različitim opsezima potencijala, prikazani su na Sl. 5-52. Uticaj promene donje i gornje granice cikliziranja potencijala u prisustvu kiseonika u elektrolitu, u opsegu potencijala od -0,40 do 0,85 V, na ciklično-voltametrijska svojstva BP prikazan je na Sl. 5-52a, dok Sl. 5-52b ilustruje ciklično-voltametrijsko ponašanje BP ukoliko se on izloži potencijalima koji su veći od 0,85 V.



Sl. 5-52. Uticaj granice cikliziranja potencijala na ciklično-voltametrijske karakteristike ugljeničnog substrata BP u 0,50 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u prisustvu (a) i odsustvu (b) kiseonika iz vazduha.

U opsegu potencijala od 0 do 0,50 V (Sl. 5-52a) 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.<sup>121,175</sup> Ukoliko se donja granica cikliziranja pomeri na -0,20 V, a gornja na 0,70 V, u katodnom delu cikličnog voltamograma javlja se široki strujni vrh na potencijalu od oko -0,15 V, dok u anodnom delu voltametrijska struja raste počev od

potencijala od 0,60 V. Takođe, voltametrijske struje su veće nego pri cikliziranju potencijala u dvoslojnoj oblasti (od 0 do 0,50 V). Tokom cikliziranja intenzitet katodnog strujnog vrha opada, i vrh gotovo nestaje nakon petog ciklusa. Voltametrijske struje u oblasti potencijala od 0,60 do 0,70 V takođe opadaju sa cikliziranjem. Ukoliko se elektroda sa slojem ugljenika zarotira tokom cikliziranja, u opsegu potencijala intenzitet katodnog strujnog vrha ponovo raste i dostiže vrednost iz prvog voltametrijskog ciklusa. Pored toga, prisustvo katodnog strujnog vrha nije registrovano u deaerisanom rastvoru (Sl. 5-52b). 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.

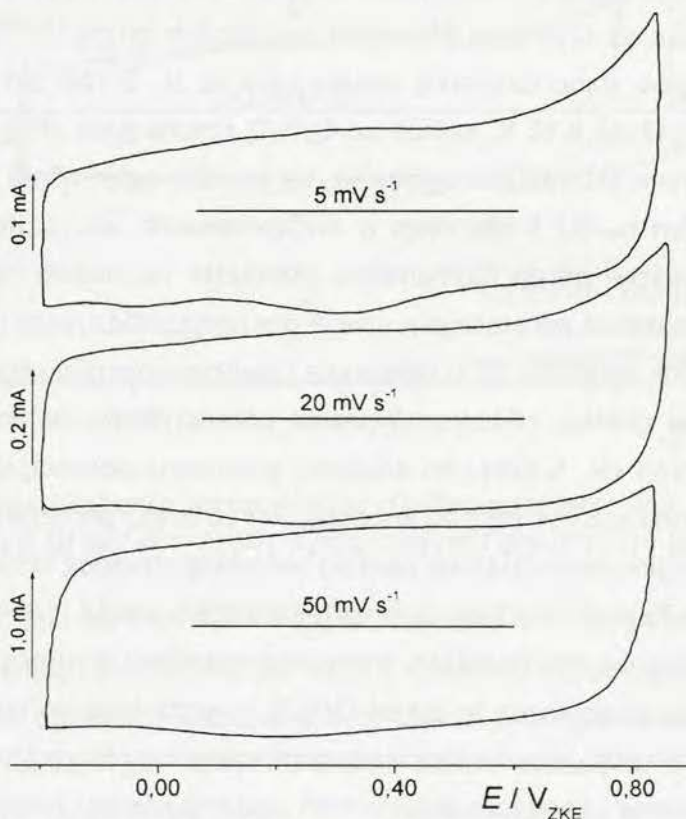
Pomeranjem katodne i anodne granice cikliziranja, nakon što se kiseonik iscrpi redukcijom u prielektrodnom sloju, na vrednosti od -0,40, odnosno 0,85 V, anodna voltametrijska struja nastavlja sa rastom u oblasti potencijala od 0,60 do 0,85 V. U katodnom delu voltametrijske struje počinju sa rastom na potencijalu od oko -0,20 V, što odgovara početku reakcije izdvajanja vodonika.<sup>121</sup> 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 V. Maruyama i Abe<sup>175</sup> su registrovali intenziviranje strujnih vrhova koji potiču od hinon/hidrohinon (Q/H<sub>2</sub>Q) redoks para (jednačina (5-8)), koji se javlja na potencijalu od oko 0,60 V<sub>RVE</sub>, nakon anodne aktivacije (oksidacije) staklastog ugljenika. Pojava i intenziviranje Q/H<sub>2</sub>Q redoks para usled anodne aktivacije elektrodnih materijala od ugljenika posledica su stvaranja hinonskih površinskih grupa.<sup>121,176</sup> Na osnovu ovoga može se zaključiti da pojava slabo izraženog redoks para na Sl. 5-52a, pri cikliziranju u granicama potencijala od -0,40 do 0,85 V, potiče od Q/H<sub>2</sub>Q redoks para zbog formiranja hinonskih grupa, nastalih anodnom aktivacijom ugljenika, na površini ugljeničnih čestica. Q/H<sub>2</sub>Q redoks par je slabije izražen na Sl. 5-52a nego u slučaju anodne aktivacije staklastog ugljenika<sup>175</sup> zbog vremenski kratke potenciodinamičke aktivacije na niskim vrednostima potencijala, ali i zbog visoke vrednosti nefaradejske struje punjenja/pražnjenja 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 V Q/H<sub>2</sub>Q redoks par postaje izraženiji (Sl. 5-52b). Pri anodnim granicama potencijala većim od 0,90 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 V, koje opadaju sa cikliziranjem, intenzitet katodnog strujnog vrha se ne menja sa cikliziranjem. Ovo ukazuje na to da se pored Q/H<sub>2</sub>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<sup>176</sup> registrovali su, pored hinonskih, i

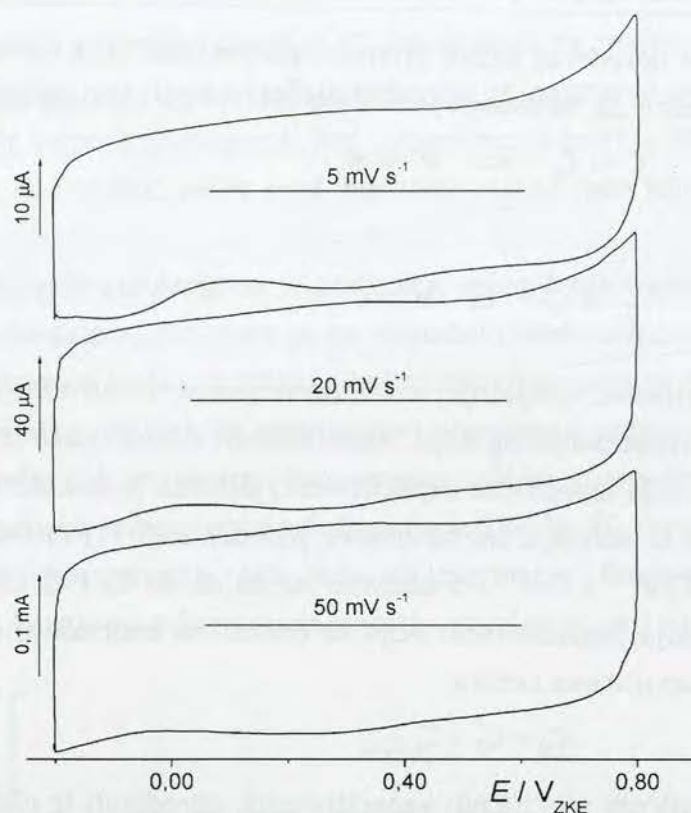
karbonilne i karboksilne grupe nastale aktivacijom ugljenika, koje se u narednom katodnom ciklusu redukuju.<sup>121</sup> Ukoliko se elektroda zadrži 10 minuta na potencijalu od 1,0 V, onda se u narednom katodnom ciklusu registruje intenzivan katodni strujni vrh na potencijalu od oko 0,15 V (Sl. 5-52b). 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, prikazani su na Sl. 5-53. Pošto se nefaradejska struja punjenja/pražnjenja dvojnog sloja smanjuje sa brzinom promene potencijala, Q/H<sub>2</sub>Q redoks par je najizraženiji pri brzini promene potencijala od 5 mV s<sup>-1</sup>, 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 V koji potiče od redukcije površinskih kiseoničnih grupa. Povećanjem brzine promene potencijala ovaj strujni vrh nestaje, zbog nedovoljno duge anodne aktivacije.

Slična ciklično-voltametrijska svojstva u rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> registrovana su i za ugljenični substrat XC. Ciklični voltamogrami za ovaj substrat, registrovani pri različitim brzinama promene potencijala, prikazani su na Sl. 5-54.



Sl. 5-53. Ciklični voltamogrami ugljeničnog substrata BP registrovani u deaerisanom 0,50 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri naznačenim brzinama promene potencijala.



Sl. 5-54. Ciklični voltamogrami ugljeničnog substrata XC registrovani u deaerisanom 0,50 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri naznačenim brzinama promene potencijala.

Q/H<sub>2</sub>Q 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 (odjeljak 2.5.3.2). Na osnovu pristupa Ardizzone i saradnika,<sup>160</sup> zavisnost kapacitivnosti od brzine promene potencijala, slično zavisnosti količine naelektrisanja, iskazuje se, na osnovu jednačine (2-112), sledećim funkcijama:

$$C = C_s + \frac{k}{\sqrt{v}} \quad (5-11)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_T} + k' \sqrt{v} \quad (5-12)$$

gde je  $C$  kapacitivnost pri određenoj brzini promene potencijala,  $v$ ,  $k$  i  $k'$  konstante proporcionalnosti. Uzimajući u obzir da na osnovu jednačina (5-11) i (5-12) sledi da:

$$C \rightarrow C_S \Leftrightarrow v \rightarrow \infty \quad (5-13)$$

i

$$\frac{1}{C} \rightarrow \frac{1}{C_T} \Leftrightarrow v \rightarrow 0 \quad (5-14)$$

proizilazi da je  $C_S$  kapacitivnost spoljašnje, direktno dostupne elektrolitu površine poroznog sloja i  $C_T$  ukupna kapacitivnost poroznog sloja. Kapacitivnost  $C$  izračunata je kao kapacitivnost jedinične mase poroznog sloja (specifična kapacitivnost) pomoću jednačine (5-1).

Kapacitivnosti  $C_T$  i  $C_S$  dobijaju se, na osnovu jednačina (5-11)-(5-14), ekstrapolacijom pravolinijskih zavisnosti  $C \div v^{-1/2}$  i  $C \div v^{1/2}$ . 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:

$$C_U = C_T - C_S \quad (5-15)$$

Vrednosti karakterističnih specifičnih kapacitivnosti, određenih iz cikličnih voltamograma uz primenu jednačina (5-11)-(5-15), prikazane su u Tabl. 5-14. 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  $\mu\text{F cm}^{-2}$ ).<sup>158</sup>

Tabl. 5-14. Vrednosti karakterističnih specifičnih kapacitivnosti ugljeničnih substrata BP i XC.

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 (odjeljak 5.3.1.1.1) može se zaključiti da kapacitivnost  $C_S$  potiče od kapacitivnih karakteristika makroskopske površine (Sl. 5-47a) koja se sastoji od krupnih aglomerata, dok kapacitivnost  $C_U$  potiče od unutrašnje površine mikro poroznih aglomerata (Sl. 5-47b).

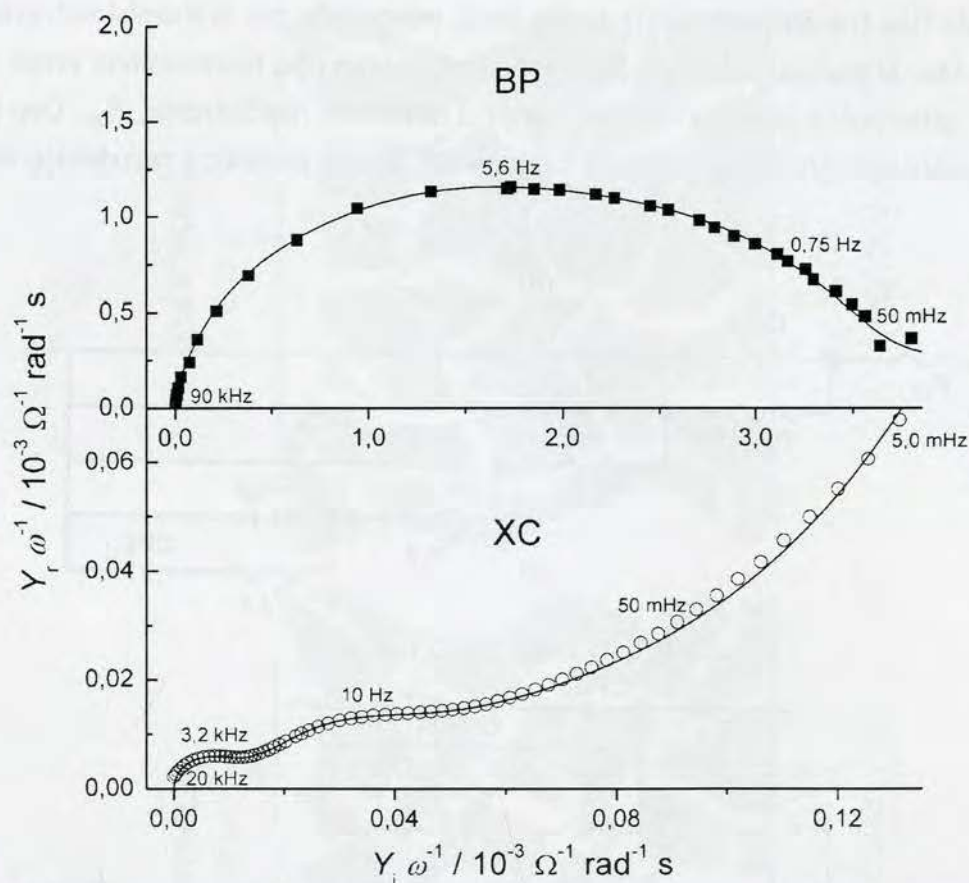
Rastresita struktura ugljeničnog substrata XC (Sl. 5-47c) prouzrokuje obrnutu raspodelu ukupne kapacitivnosti na spoljašnju i unutrašnju u odnosu na ugljenični substrat BP, pa je kapacitivnost površine direktno dostupne elektrolitu veća od unutrašnje.

#### 5.3.2.1.2. Impedansne karakteristike ugljeničnih substrata

Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni dobijeni na potencijalu od 0,55 V u rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za ugljenične substrate BP i XC prikazani su na Sl. 5-55. Znatno niže vrednosti admi-

tancije 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.

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.<sup>41</sup> Osnovna razlika u obliku admitansnih dijagrama za BP i XC registruje se u oblasti niskih učestanosti (< 10 Hz). Sa smanjenjem učestanosti realna komponenta admitancije ugljenika BP opada, dok imaginarna komponenta teži ka konstantnoj vrednosti. S druge strane, realna i imaginarna komponenta admitancije ugljenika XC rastu sa porastom učestanosti, pri čemu realna komponenta raste brže od imaginarne. Ovakve karakteristike admitancije ugljenika XC ukazuju na prisustvo otpornosti u paralelnoj vezi sa kapacitivnošću.



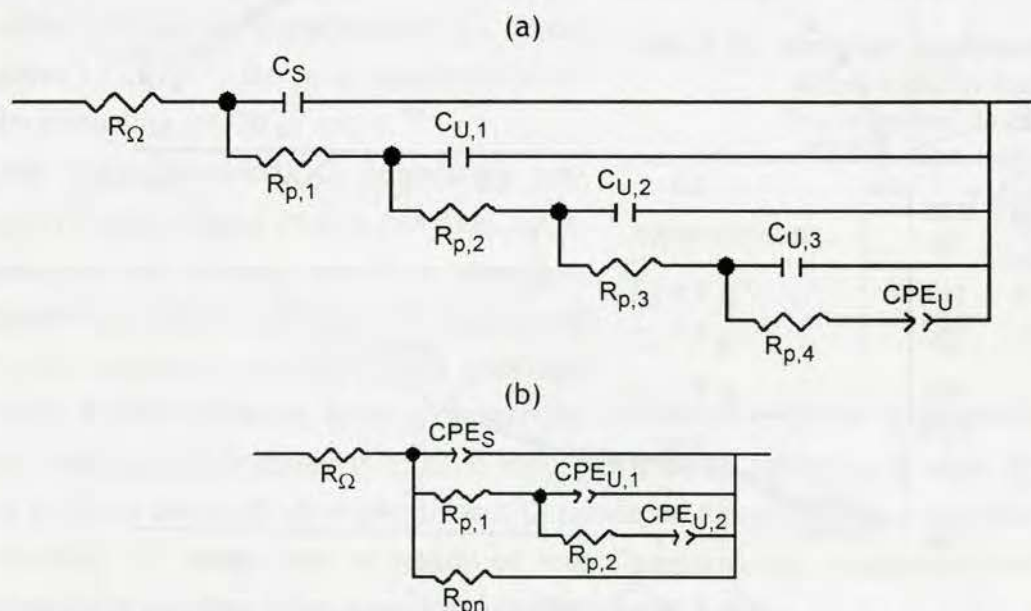
Sl. 5-55. Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni za ugljenične substrate BP i XC dobijeni na potencijalu od 0,55 V<sub>ZKE</sub> u 0,50 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Rezultati simulacije ekvivalentnim električnim kolom prikazani su linijama.

Oblik admitansnog dijagrama za ugljenik XC pri niskim učestanostima menja se u zavisnosti od broja ciklusa punjenje/pražnjenje u oblasti potencijala od -0,20 do 0,85 V, dok se admitansne karakteristike ugljenika BP ne menjaju. Ove promene kod ugljenika XC manife-



stuju se kao sporiji porast admitancije pri niskim učestanostima od onog prikazanog na Sl. 5-55. Otpornost u paralelnoj vezi koja prouzrokuje admitansna svojstva ugljenika XC pri niskim učestanostima se smanjuje ukoliko se materijal izloži sukcesivnim procesima punjenja/praznjenja. Imajući u vidu izraženije prisustvo strujnih vrhova Q/H<sub>2</sub>Q redoks para na cikličnim voltamogramima ugljenika XC (Sl. 5-54), koji se javljaju na potencijalu koji je negativniji od 0,55 V, otpornost u paralelnoj vezi može se pripisati otpornosti prenosu naelektrisanja pri oksidaciji hidrohina definisanog reakcijom (5-8). Tokom procesa punjenja/praznjenja aktivira se ugljenik formiranjem površinskih hinonskih grupa (odjeljak 5.3.2.1.1), uz intenziviranje Q/H<sub>2</sub>Q redoks para u strujnom odzivu,<sup>175</sup> odnosno smanjuje se otpornost prenosu naelektrisanja u oksidaciji hidrohina.

S obzirom na oblik admitansnih dijagrama (Sl. 5-55), osnovu za simulaciju SEI podataka činilo je ekvivalentno električno kolo tipa transmisione linije (odjeljak 5.2.1.4.1). Za simulaciju podataka dobijenih za ugljenik BP zadovoljavajuće rezultate, prikazane linijom na Sl. 5-55, dalo je kolo tipa transmisione linije petog reda, odnosno sa pet transmisionih grana, prikazano na Sl. 5-56a. U slučaju ugljenika XC, ekvivalentno kolo tipa transmisione linije je u paralelnoj vezi sa otpornošću prenosu naelektrisanja u oksidaciji hidrohina,  $R_{pn}$ . Ovo kolo sadrži manje transmisionih grana nego kolo za ugljenik BP, što je posledica razuđenije strukture ugljenika XC.

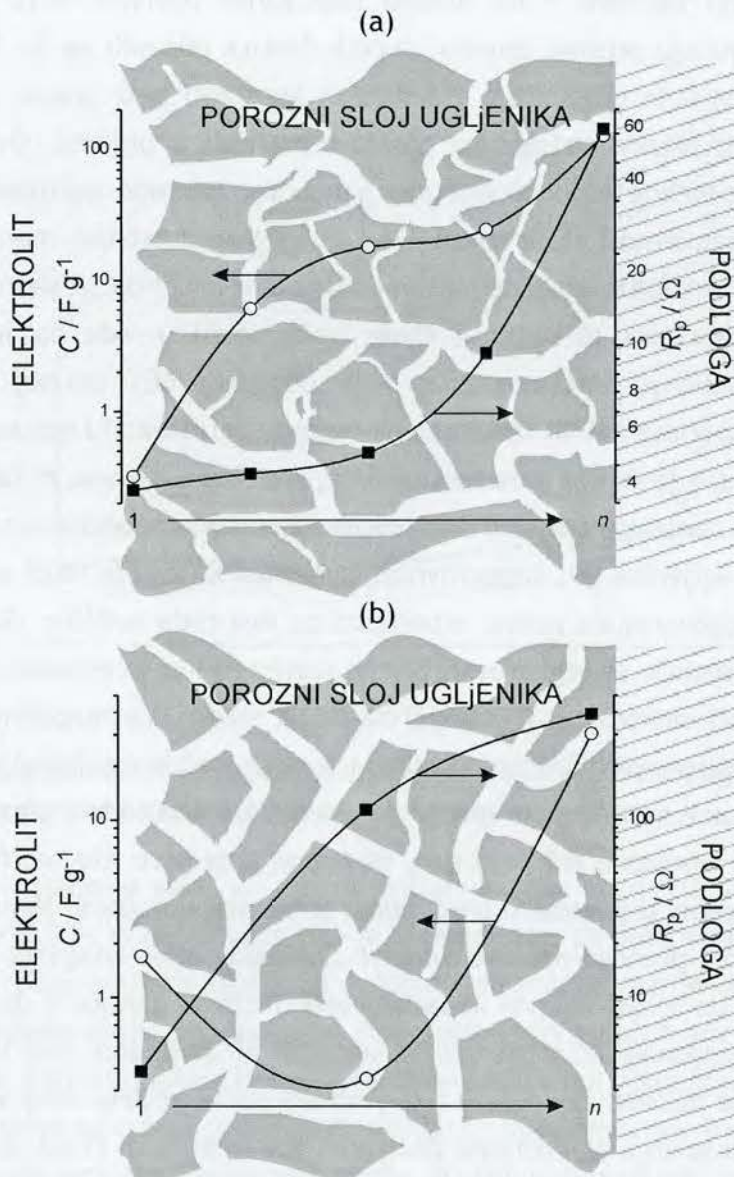


Sl. 5-56. Ekvivalentna električna kola koja simuliraju impedansno ponašanje ugljeničnih substrata BP (a) i XC (b) na potencijalu od 0,55 V u rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

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, elementi električnih kola sa Sl. 5-56 imaju fizičko značenje dato u narednom delu teksta. Otpornost

elektrolita u prielektrodnom sloju odgovara otporniku  $R_{\Omega}$ , 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 izuvijanosti pora, odeljak 2.5.3.2.1). Kapacitivnost unutrašnje površine poroznog sloja dostupne kroz pore otpornosti  $R_{p,m}$  ( $m = 1, \dots, n$ ) prikazane su kondenzatorima  $C_{U,n}$ , 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 Sl. 5-57.



Sl. 5-57. Raspodela kapacitivnosti i otpornosti u porama kroz porozni sloj ugljenika BP(a) i XC (b).

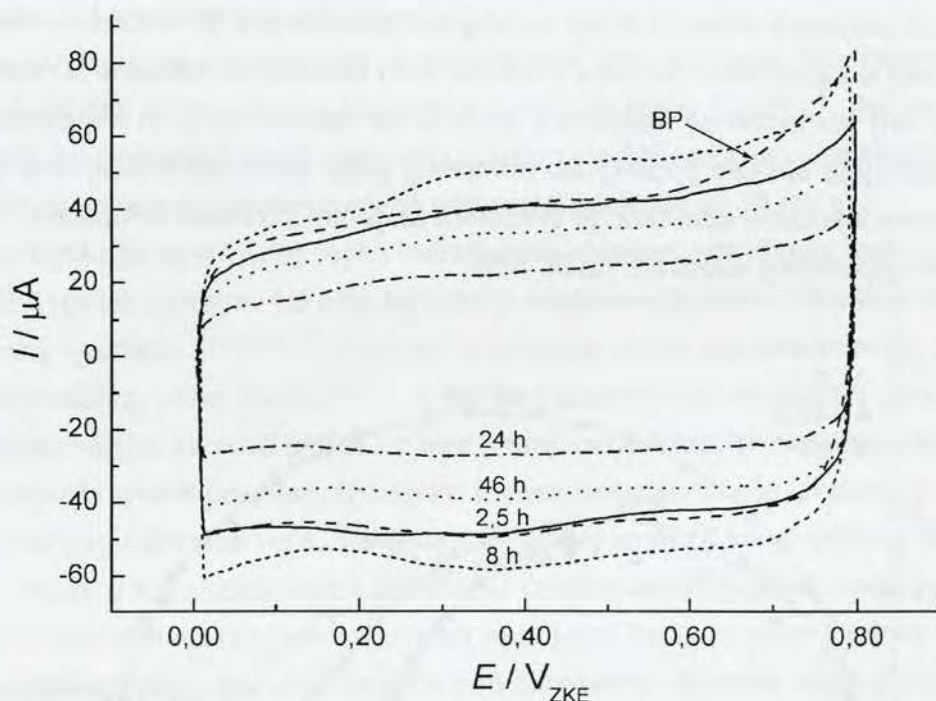
Kapacitivnost sloja ugljenika BP raste idući od spoljašnje površine ka unutrašnjosti sloja uz neznatan porast otpornosti u porama. Imajući u vidu mikroskopski snimak sloja (Sl. 5-47a), zaključuje se da kapacitivnost raste usled odziva spoljašnje površine sloja kao i površine iz unutrašnjosti sloja koja je lako dostupna elektrolitu kroz makropore veličine od oko 30  $\mu\text{m}$ , koje se uočavaju na Sl. 5-47a. U određenom frekventnom opsegu koji odgovara vremenskim konstantama transmisionih grana 3 i 4 vrednosti kapacitivnosti su slične. Pošto su kondenzatori u paralelnoj vezi (Sl. 5-56a) ukupna kapacitivnost sloja u datom frekventnom opsegu predstavlja zbir kapacitivnosti pojedinih grana kola. Kapacitivnost ugljenika BP do četvrte grane iznosi  $48 \text{ F g}^{-1}$ . Ova vrednost se slaže sa onom dobijenom cikličnom voltametrijom za spoljašnju kapacitivnost (Tabl. 5-14). 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 uočenih na Sl. 5-47a. Pri dovoljno niskim 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  $175 \text{ F g}^{-1}$ , 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 (Sl. 5-57b). 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 razganatije pore) od one definisane predhodnom (drugom po redu) transmisionom granom, nego pre odziv unutrašnje površine smeštene dublje u sloj, dostupne kroz pore iste morfologije kao one kojima odgovara otpornost u porama u predhodnoj transmisionoj grani. Naime, otpornost u porama, kao i otpornost prenosu naelektrisanja  $R_{pn}$ , 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 podatka za raspodelu ukupne kapacitivnosti na spoljašnju i unutrašnju koja je dobijena cikličnom voltametrijom (Tabl. 5-14). Spoljašnja kapacitivnost je veća od unutrašnje, slično SEI podacima za prvu i drugu transmisionu granu (Sl.

5-57b). Ukupna kapacitivnost ugljenika XC koja je dobijena simulacijom iznosi 32,6 F g<sup>-1</sup>, što se slaže sa vrednošću dobijenom cikličnom voltametrijom. Međutim, nakon izlaganja sloja sukcesivnim procesima punjenje/praznjenje, ukupna kapacitivnost se povećava na 39,9 F g<sup>-1</sup>. Ovo je rezultat povećane kvašljivosti ugljenika elektrolitom, što je posledica aktivacije ugljenika formiranjem površinskih kiseoničnih organskih grupa.<sup>121</sup>

### 5.3.2.2. Kapacitivne karakteristike BP/R kompozita

Ciklični voltamogrami BP/R kompozita, dobijenog iz RuO<sub>x</sub> sola različitog vremena starenja ( $t_{th}$ ) pri najmanjoj ispitivanoj koncentraciji oksida u impregirajućoj sredini od 2,2 g dm<sup>-3</sup>, prikazani su na Sl. 5-58. Ciklični voltamogram ugljeničnog substrata BP sa Sl. 5-53, sveden na jediničnu masu sloja, takođe je prikazan na Sl. 5-58. Ciklični voltamogrami su sličnog, približno pravougaonog oblika, što je posledica kapacitivnog ponašanja kompozita u datom opsegu potencijala, sa izraženim uticajem vremena starenja sola na intenzitet voltametrijskih struja.



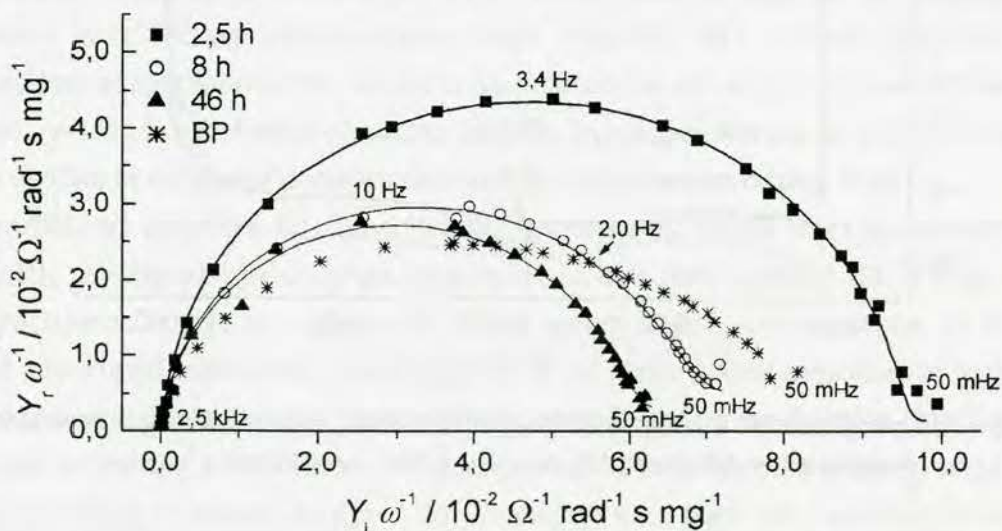
Sl. 5-58. Ciklični voltamogrami BP/R kompozita dobijenih iz RuO<sub>x</sub> sola različitog vremena starenja i ugljeničnog substrata BP;  $c_{IS} = 2,2 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Za kraća vremena starenja sola, specifične voltametrijske struje su slične strujama za ugljenični substrat ( $t_s = 2,5 \text{ h}$ ) ili nešto veće ( $t_s = 8 \text{ h}$ ). Međutim, za duža vremena starenja sola (46, odnosno 24 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 ukрупnjavanja čestica tokom starenja sola. Za bliška vremena starenja, promene u voltametrijskim strujama nisu jednoznačne, što može biti posledica hemijskih promena na površini oksidnih čestica tokom procesa formiranja sola, s obzirom na to da hemijska svojstva oksida utiču na njegove pseudokapacitivne karakteristike.

Na prisustvo oksida u kompozitu ukazuju karakteristični delovi voltametrijskih krivih sa Sl. 5-58. Naime, anodne voltametrijske struje na potencijalima većim od 0,70 V najveće su za ugljenični substrat, čak i u poređenju sa BP/R kompozitom dobijenim iz sola koji je stario 8 časova (BP/R 8), čije su voltametrijske struje na potencijalima izvan pomenutog opsega veće nego za ugljenični substrat. Pošto se na potencijalima većim od 0,70 V odigrava aktivacija ugljenika (odjeljak 5.3.2.1.1), zaključuje se da je aktivacija ugljenika otežana u kompozitu zbog prisustva oksidnih čestica na površini ugljenika. Najizraženija razlika u voltametrijskim strujama između BP/R 8 kompozita i ugljeničnog substrata javlja se u oblasti potencijala od 0,30 do 0,60 V, što odgovara oblasti u kojoj se odigrava pseudokapacitivni prelaz oksida.

Detaljniji uvid u kapacitivna svojstva pripremljenih kompozita, odnosno u raspodelu kapacitivnosti kroz sloj kompozitnog materijala stiče se na osnovu njihovih impedansnih karakteristika na potencijalu bliskom potencijalu otvorenog kola. Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni, sa komponentama admitancije svedenim na jediničnu masu kompozita, upoređeni su sa dijagramom ugljeničnog substrata na Sl. 5-59.



Sl. 5-59. Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni za BP/R kompozite dobijene iz oksidnih solova različitog vremena starenja ( $c_{15} = 2,2 \text{ g dm}^{-3}$ ) na potencijalu od 0,55 V.

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. Ovo znači da kapacitivnost kompozita opada sa vremenom starenja sola zbog ukрупnjavanja oksidnih čestica tokom starenja. Učestanosti pri kojoj je admitancija najveća ukazuju na formiranje krupnijih čestica tokom starenja sola. Ova

učestanost raste sa starenjem sola zbog lakšeg pristupa elektrolita razvedenijoj strukturi kompozita koji sadrži krupnije oksidne čestice.

Za razliku od kompozita, admitansni dijagram ugljeničnog substrata se sastoji od jasno razdvojena, najmanje dva kapacitivna polukruga. Pri učestanostima većim od 2,0 Hz najmanje vrednosti admitancije registruju se za ugljenični substrat. Ovo ukazuje na to 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 učestanostima manjim od 2,0 Hz admitancija ugljeničnog substrata postaje znatno veća od admitancije 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 učestanostima 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.

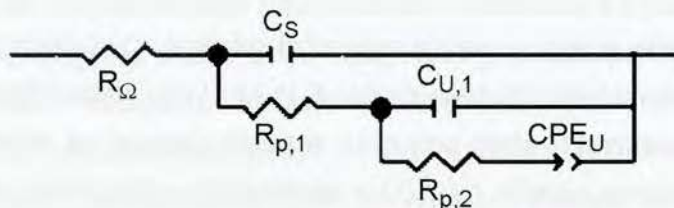
Ovi rezultati, sa izuzetkom BP/R 8 kompozita, su u skladu sa rezultatima ciklične voltametrije (Sl. 5-58). Naime, brzina promene potencijala iznosi  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , dok na osnovu SEI merenja sledi da će kapacitivnost ugljeničnog substrata biti veća pri učestanostima manjim od 2,0 Hz, što odgovara brzinama promene potencijala manjim od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Impregnacija ugljeničnog praha hidratizanim oksidom rutenijuma uvek prouzrokuje smanjenje BET realne površine, tako da kompoziti imaju manju realnu površinu od odgovarajućeg ugljeničnog substrata.<sup>26,121,129,176</sup> Pri tome, smanjenje realne površine postaje sve izraženije sa porastom masenog udela oksida,<sup>127,177</sup> 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. Iz ovoga sledi da 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 Sl. 5-59 prikazano je na Sl. 5-60. 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 (Sl. 5-56a), što ukazuje na to da se kompozit ima užu morfološku raspodelu pora. Kvalitativna razlika između kompozita i ugljeničnog substrata jeste u prisustvu oksidne faze, pa bi se očekivala komplikovanija morfologija pora kod kompozita. Međutim, sa aspekta kapacitivnih karakteristika to nije slučaj.

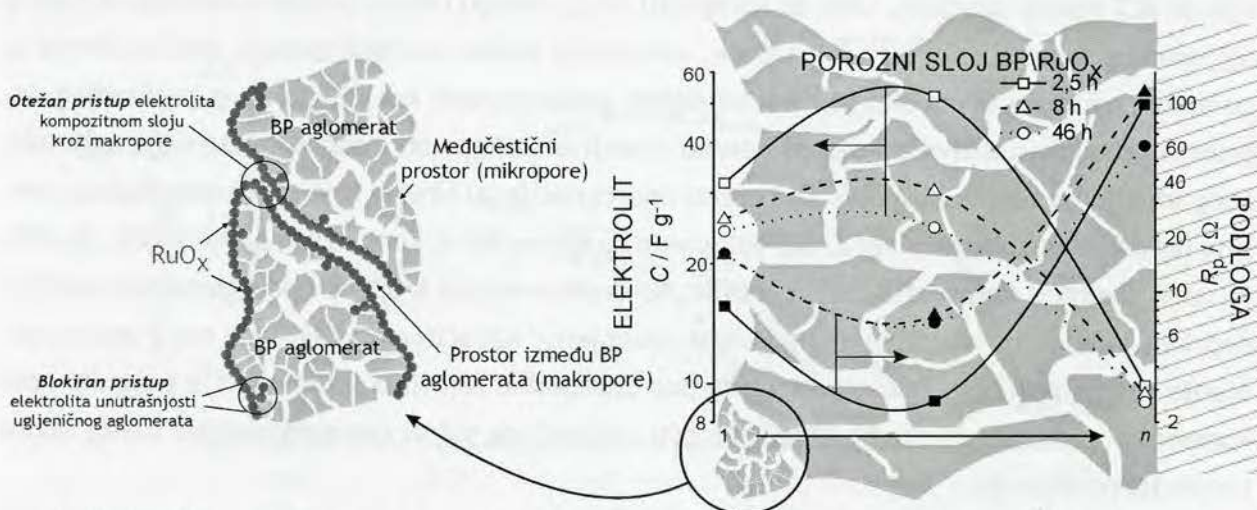
Vrednosti specifičnih kapacitivnosti i otpornosti u porama koje su dobijene simulacijom

impedansnog ponašanja BP/R kompozita kolom prikazanim na Sl. 5-60, date su u obliku raspodele kroz porozni sloj kompozita na Sl. 5-61, uz ilustraciju morfologije kompozita.



Sl. 5-60. Ekvivalentno električno kolo korišćeno za simulaciju imedansnih podataka za BP/R kompozit.

Spoljašnja kapacitivnost kompozita,  $C_S$  (prva vrednost kapacitivnosti u smeru elektrolit→podloga na Sl. 5-61), je za oko dva reda veličine veća od spoljašnje kapacitivnosti ugljeničnog substrata (Sl. 5-57a), i opada sa vremenom starenja sola. Znatno veća spoljanja kapacitivnost kompozita u odnosu na ugljenični substrat je posledica prisustva i 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.



Sl. 5-61. Raspodela kapacitivnosti i otpornosti u porama kroz porozni sloj BP/R kompozita dobijenih iz oksidnog sola različitog vremena starenja uz ilustraciju morfologije kompozita.

Opadanje kapacitivnosti sa starenjem sola uočava sa i kod vrednosti unutrašnjih kapacitivnosti (druga i teća 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,  $R_{p,1}$ . Ova otpornost u porama BP/R 2 kompozita odgovara otporno-

stima  $R_{p,1}$  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 (Sl. 5-61). Čestice oksida u BP/R 2 kompozitu su sitnije, pa ne dovode do znatnijeg smanjenja zapremine međučestičnog prostora. Rezultat ovoga je veća vrednost unutrašnje kapacitivnosti ovog kompozita zbog izraženijeg doprinosa oksidnih čestica smeštenih u međučestičnom prostoru.

Unutrašnja kapacitivnost kompozita, predstavljena elementom sa konstantnim faznim pomerajem u trećoj grani ekvivalentnog kola sa Sl. 5-60 (treća vrednost na Sl. 5-61 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 (Sl. 5-57a). 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 otvora pora koje vode ka ovoj površini ugljeničnog substrata. Oksidne čestice, prisutne na površini ugljeničnih zrna koja se vide na Sl. 5-47a, 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.

Imajuću u vidu podatke dobijene cikličnom voltametrijom (Sl. 5-58) i SEI merenjima (Sl. 5-59 i Sl. 5-61) ostaje nejasno zbog čega su za BP/R 8 kompozit registrovane najveće voltametrijske struje, dok njegovi SEI podaci ne ukazuju na najveću kapacitivnost. Takođe, na osnovu prikazanih rezultata u ovom odeljku nije jasno zbog čega BP/R 24 ima loše kapacitivne karakteristike. Međutim, sa povećanjem koncentracije oksidne faze kapacitivna svojstva ovog kompozita postaju znatno bolja, što će biti prikazano u narednim odeljcima.

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

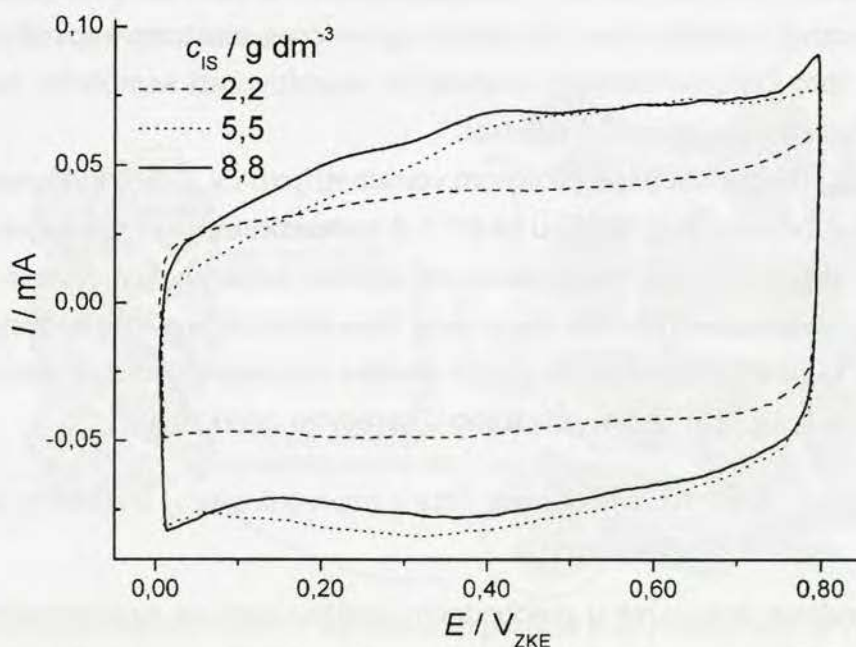
Na osnovu rezultata prikazanih u predhodnom odeljku sledi da najizraženije efekte na kapacitivne karakteristike kompozita prouzrokuje oksidni sol koji je stario 2,5 h, pa je uticaj koncentracije u impregnirajućoj sredini na kapacitivnost kompozita ispitivan na kompozitu dobijenom iz ovog sola. Ciklični voltamogrami BP/R 2 kompozita dobijenih pri različitim koncentracijama oksidne faze u impregnirajućoj sredini prikazani su na Sl. 5-62. Voltametrijske struje znatno rastu pri povećanju koncentracije sa 2,2 na 5,5 g dm<sup>-3</sup>. Povećanje anodnih voltametrijskih struja lokalizovano je na oblast potencijala od 0,20 do 0,80 V, koja se podudara sa oblašću potencijala u kojem se javlja reverzibilni pseudokapacitivni prelaz oksida ru-



tenijuma. U katodnom delu, povećanje struje se registruje u potpunom opsegu potencijala u kojem su registrovani ciklični voltamogrami.

Dodatno povećanje koncentracije  $c_{IS}$  na 8,8 g dm<sup>-3</sup> ne prouzrokuje bitno povećanje voltametriskih struja. Šta više, katodne voltametriske struje su nešto manje za kompozit dobijen pri ovoj koncentraciji u odnosu na kompozit dobijen pri koncentraciji od 5,5 g dm<sup>-3</sup>. Efekat povećanja anodnih voltametriskih struja registruje se u onoj oblasti potencijala gde je bio slabo izražen pri koncentraciji od 5,5 g dm<sup>-3</sup>: od 0,05 do 0,40 V. Ciklični voltamogrami na Sl. 5-62 ukazuju na to da se pri koncentraciji od 5,5 g dm<sup>-3</sup> dostiže približno maksimalni efekat impregnacije, i da dodatno povećanje koncentracije prouzrokuje neznatne efekte na kapacitivne karakteristike kompozita.

Anodne voltametriske struje na potencijalu od 0,55 V su identične za kompozite dobijene pri koncentracijama od 5,5 i 8,8 g dm<sup>-3</sup>. Ovo znači da je kapacitivnost ova dva kompozita na pomenutom potencijalu ima istu brojčanu vrednost, koja je znatno veća od kapacitivnosti kompozita dobijenog pri koncentraciji od 2,2 g dm<sup>-3</sup>. Međutim, SEI merenja i simulacija impedansnog ponašanja ekvivalentnim električnim kolom na potencijalu od 0,55 V ipak ukazuju na različite kapacitivne karakteristike kompozita dobijenih pri različitim koncentracijama oksidne faze u impregnirajućoj sredini.

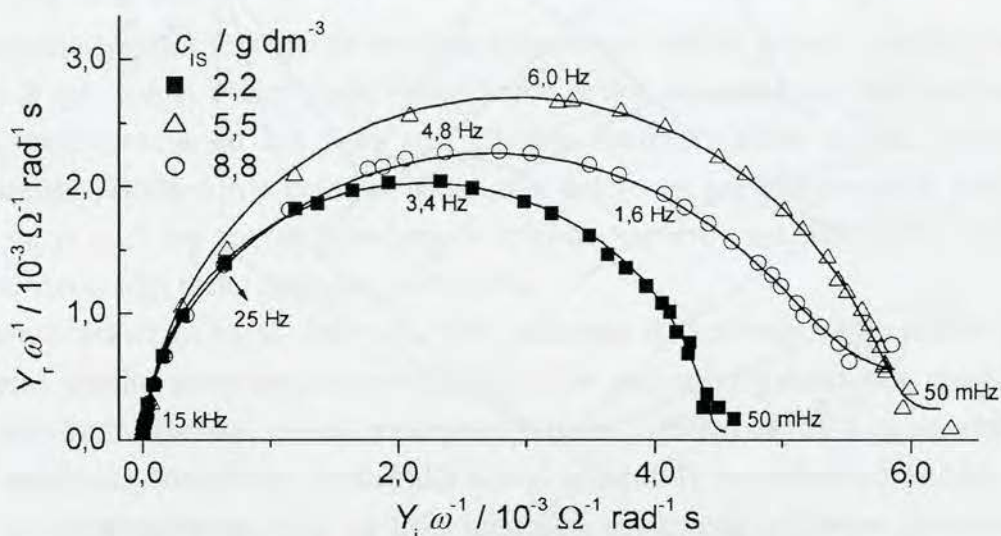


Sl. 5-62. Ciklični voltamogrami BP/R 2 kompozita dobijenog iz impregnirajuće sredine sa različitim koncentracijom oksidne faze. Brzina promene potencijala: 10 mV s<sup>-1</sup>.

Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni, registrovani na potencijalu od 0,55 V, za kompozite dobijene pri različitim koncentracijama oksidne faze u impregnirajućoj sredini prikazani su na Sl. 5-63. Kapacitivni polukrug najmanjeg prečnika registrovan je pri najmanjoj koncentraciji. Admitansni podaci pri većim učestanostima (25 Hz-15 kHz) su slični za sva tri kompozita, što ukazuje na slična kapacitivna svojstva spoljašnje površine kompozitnog sloja.

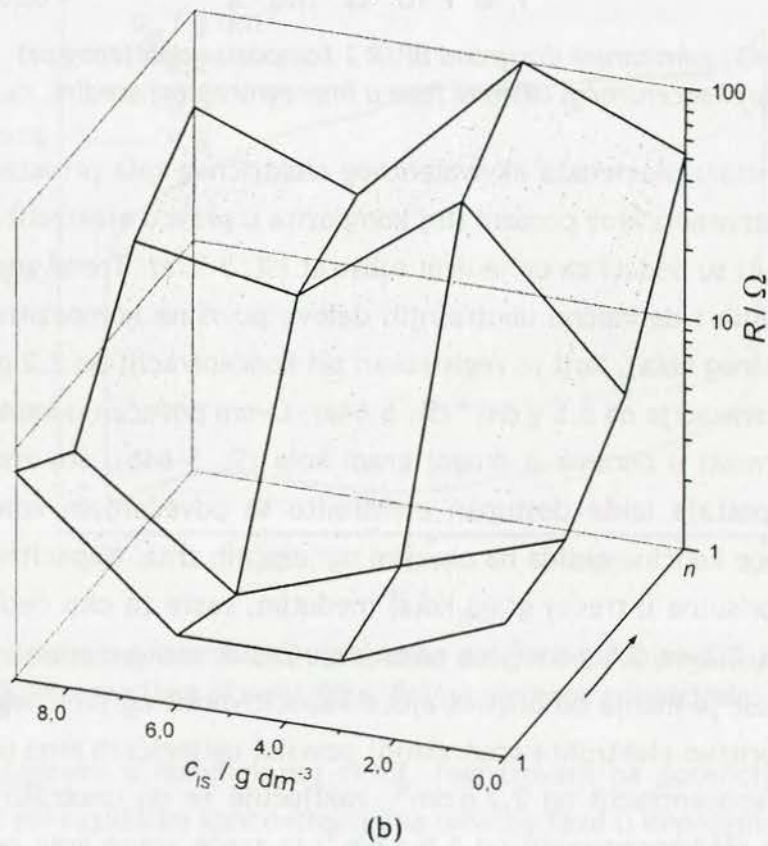
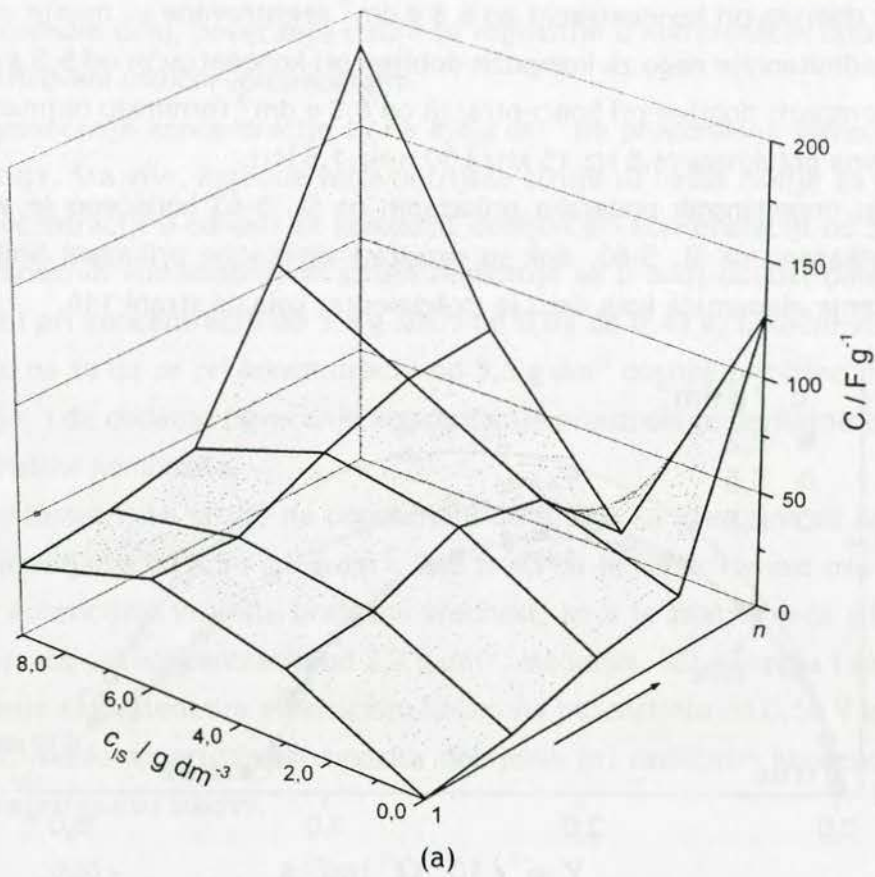
Za kompozit dobijen pri koncentraciji od 8,8 g dm<sup>-3</sup> registrovane su manje vrednosti realne komponente admitancije nego za kompozit dobijen pri koncentraciji od 5,5 g dm<sup>-3</sup>. Admitansni podaci za kompozit dobijen pri koncentraciji od 8,8 g dm<sup>-3</sup> formiraju najmanje dva preklapljena kapacitivna polukruga (4,8 Hz-15 kHz i 50 mHz-1,6 Hz).

Za simulaciju impedansnih podataka prikazanih na Sl. 5-63 korišćeno je ekvivalentno električno kolo prikazano na Sl. 5-60, dok su rezultati simulacije prikazani linijama na Sl. 5-63. Fizičko značenje elemenata kola dato je uz komentar kola na strani 146.



Sl. 5-63. Admitansni dijagrami BP/R 2 kompozita dobijenog pri različitoj koncentraciji oksidne faze u impregnirajućoj sredini,  $c_{1S}$ .

Vrednosti parametara elemenata ekvivalentnog električnog kola prikazani su kao raspodela kapacitivnosti i otpornost kroz porozni sloj kompozita u pravcu elektrolit→podloga na Sl. 5-64. U ravni  $c_{1S} = 0$  dati su podaci za ugljenični substrat (Sl. 5-57a). Trend znatnog povećanja kapacitivnosti spoljašnjih i delimično unutrašnjih delova površine kompozitnog sloja (prva i druga grana ekvivalentnog kola), koji je registrovan pri koncentraciji od 2,2 g dm<sup>-3</sup>, nastavlja se pri povećanju koncentracije na 5,5 g dm<sup>-3</sup> (Sl. 5-64a). Ovom povećanju kapacitivnosti odgovara smanjenje otpornosti u porama u drugoj grani kola (Sl. 5-64b), što znači da ovaj deo unutrašnje površine postaje lakše dostupan elektrolitu sa povećanjem koncentracije, kao posledica prisustva veće količine oksida na površini ugljeničnih zrna. Kapacitivnost unutrašnje površine kompozita, prisutna u trećoj grani kola, međutim, raste za oko četiri puta sa porastom koncentracije sa 2,2 na 5,5 g dm<sup>-3</sup>, uz smanjenje otpornosti u porama prisutne u istoj grani. Ova kapacitivnost je manja od odgovarajuće kapacitivnosti ugljeničnog substrata. Uzimajući u obzir da je pristup elektrolita unutrašnjoj površini ugljeničnih zrna potpuno blokiran (strana 146) već pri koncentraciji od 2,2 g dm<sup>-3</sup>, zaključuje se da unutrašnja kapacitivnost kompozita (dobijenog pri koncentraciji od 5,5 g dm<sup>-3</sup>) iz treće grane kola odgovara unutrašnjoj površini oksidnog sloja prisutnog na ugljeničnim zrnima, čija debljina raste sa koncentracijom.



Sl. 5-64. Raspodela kapacitivnosti (a) i otpornosti u porama (b) kroz sloj BP/R 2 kompozita u zavisnosti od koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini,  $c_{IS}$ . Podaci za ugljenični substrat dati su za nultu vrednost  $c_{IS}$ .

Ovakav zaključak potkrepljuje i podatak za unutrašnju kapacitivnost iz treće grane kola za kompozit dobijen pri koncentraciji od 8,8 g dm<sup>-3</sup>, koja je oko dva puta veća od vrednosti za kompozit dobijen pri koncentraciji od 5,5 g dm<sup>-3</sup>. Ova vrednost je takođe znatno veća i od odgovarajuće kapacitivnosti za ugljenični substrat (Sl. 5-64a). Međutim, spoljašnja i deo unutrašnje kapacitivnosti (prva i druga grana kola) kompozita dobijenog pri koncentraciji od 8,8 g dm<sup>-3</sup> su nešto manje od odgovarajućih kapacitivnosti za kompozit dobijen pri koncentraciji od 5,5 g dm<sup>-3</sup>. Takođe, pri povećanju koncentracije sa 5,5 na 8,8 g dm<sup>-3</sup> raste i otpornost u porama (Sl. 5-64b).

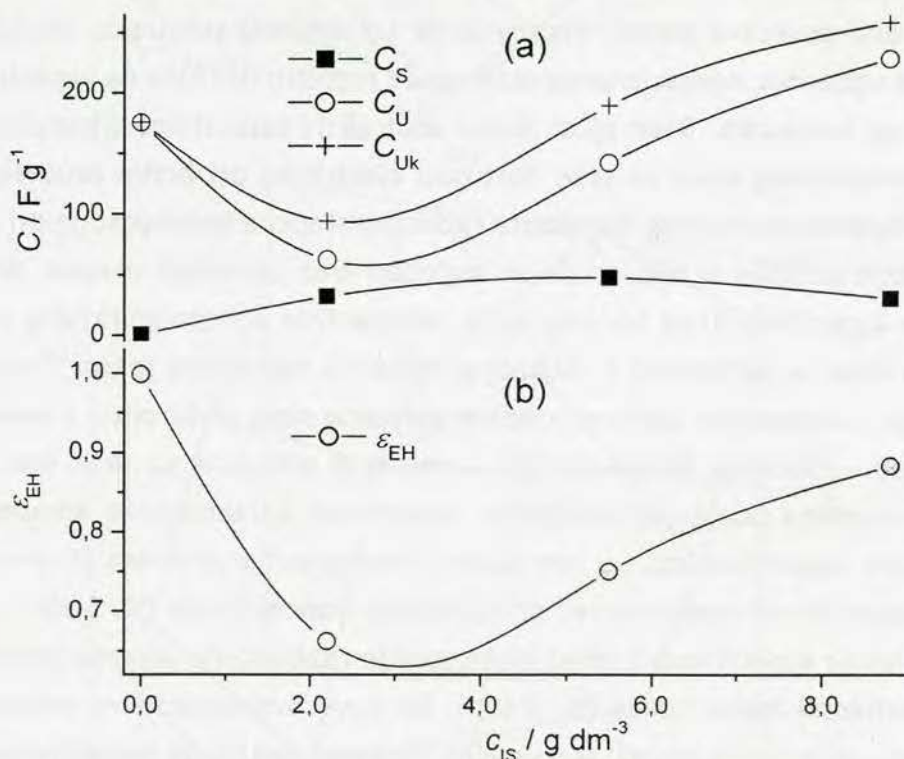
Smanjenje spoljašnje kapacitivnosti sa koncentracijom sa jedne, i porast otpornosti u porama sa druge strane, prouzrokuju efekat kojim realno dostupna površina kompozita dobijenog pri koncentraciji od 8,8 g dm<sup>-3</sup> pri ciklično-voltametrijskom procesu punjenje/pražnjenje postaje približno ista površini kompozita dobijenog pri koncentraciji od 5,5 g dm<sup>-3</sup>. Ovo znači da je veći deo znatno povećane unutrašnje kapacitivnosti kompozita dobijenog pri najvećoj koncentraciji teško dostupan elektrolitu.

Rezultati prikazani na Sl. 5-63 i Sl. 5-64 pokazuju da koncentracija oksidne faze u impregnirajućoj sredini povećava stepen impregnacije ugljeničnog substrata, međutim, zbog razvijene površine ugljenika, efekat impregnacije može različito 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/pražnjenje, kapacitivna svojstva kompozita različitog stepena impregnacije pri procesima punjenje/pražnjenje različite brzine, može se sagledati kroz zavisnosti ukupne, spoljašnje i zbirne unutrašnje kapacitivnosti od koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini. Pri tome, udeo unutrašnje kapacitivnosti u ukupnoj predstavlja *morfološki faktor*<sup>178</sup> koji daje direktnu informaciju o dostupnosti aktivne površine poroznog sloja elektrolitu. Pomenute zavisnosti, uz zavisnost morfološkog faktora od  $c_{15}$  koncentracije prikazane su na Sl. 5-65.

Pri brzim procesima punjenje/pražnjenje, kapacitivne karakteristike kompozita određene su spoljašnjom kapacitivnošću, i u tom slučaju impregnacija ugljenika BP dovodi do bitnog poboljšanja kapacitivnih svojstava već pri najmanjoj koncentraciji (Sl. 5-65a). Zbog znatnog porasta spoljašnje kapacitivnosti usled impregnacije i zatvaranja unutrašnje površine ugljeničnih zrna morfološki faktor opada (Sl. 5-65b), što povećava kapacitivnu efikasnost kompozita u odnosu na ugljenični substrat. Maksimalna vrednost spoljašnje kapacitivnosti dostiže se pri koncentraciji od 5,5 g dm<sup>-3</sup>, uz neznatan porast morfološkog faktora, te je ova koncentracija optimalna za dobijanje kompozita za brze procese punjenje/pražnjenje.

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

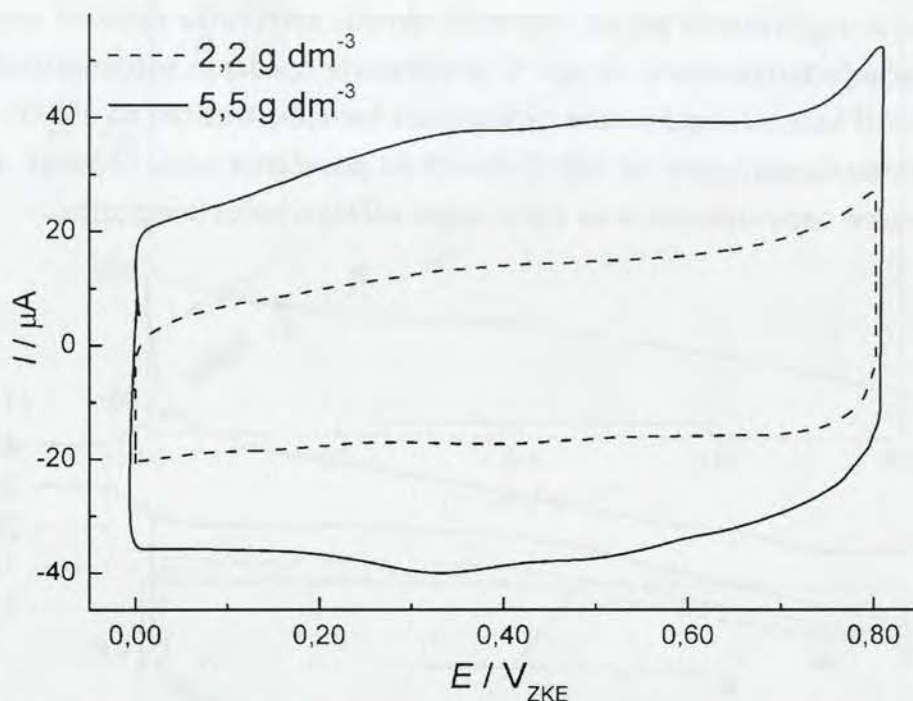
Ukupna kapacitivnost kompozita postaje veća od ukupne kapacitivnosti ugljeničnog substrata tek pri koncentraciji oksidne faze od 8,8 g dm<sup>-3</sup>. Ovo je, kao što je rečeno, posledica izostanka odziva unutrašnje površine ugljeničnih zrna, zbog zatvaranja pora oksidnim česticama. Međutim, unutrašnja površina ugljeničnih zrna može biti dostupna elektrolitu u kompozitu ukoliko se ugljenični substrat izloži većoj koncentraciji krupnijih čestica oksida. Ciklični voltamogrami BP/R 24 kompozita dobijenog pri koncentraciji oksidne faze od 2,2 i 5,5 g dm<sup>-3</sup> prikazani su na Sl. 5-66. Slično kao i u slučaju kompozita BP/R 2 (Sl. 5-62), povećanje koncentracije prouzrokuje znatno povećanje voltametrijskih struja, s tim što je ovo povećanje relativno izraženije kod BP/R 24 kompozita. Takođe, reverzibilni strujni vrhovi na potencijalima od oko 0,35 i 0,55 V, koji se odnose na pseudokapativne prelaze rutenijuma, su jasnije izraženi. Ovo ima za posledicu da je kapacitivnost BP/R 24 kompozita dobijenog pri koncentraciji od 5,5 g dm<sup>-3</sup>, koja na osnovu voltamograma sa Sl. 5-66 i jednačine (5-1) iznosi 154 F g<sup>-1</sup>, veća od kapacitivnosti BP/R 2 kompozita dobijenih pri koncentraciji 5,5 i 8,8 g dm<sup>-3</sup>, koje, izračunate na isti način, iznose 119 i 131 F g<sup>-1</sup>, respektivno.



Sl. 5-65. 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,  $c_{IS}$ .

Ovakve promene u voltametrijskim kapacitivnim karakteristikama kompozita dobijenog od oksidnog sola dužeg vremena starenja pri većoj koncentraciji oksidne faze ukazuju na izraženiji doprinos kapacitivnosti dvojnog sloja ugljenika nego u slučaju BP/R 2 kompozita. Zbog gušćeg pakovanja krupnih oksidnih čestica, one pri većoj koncentraciji oksidne faze u impregnirajućoj sredini ne zatvaraju potpuno pore unutrašnje površine ugljeničnih zrna.

Uzimajući u obzir dobre kapacitivne karakteristike BP/R 2 kompozita dobijenog pri koncentraciji oksidne faze od 5,5 g dm<sup>-3</sup>, uticaj temperature termičkog tretmana na kapacitivna svojstva ispitan je na ovom kompozitu.



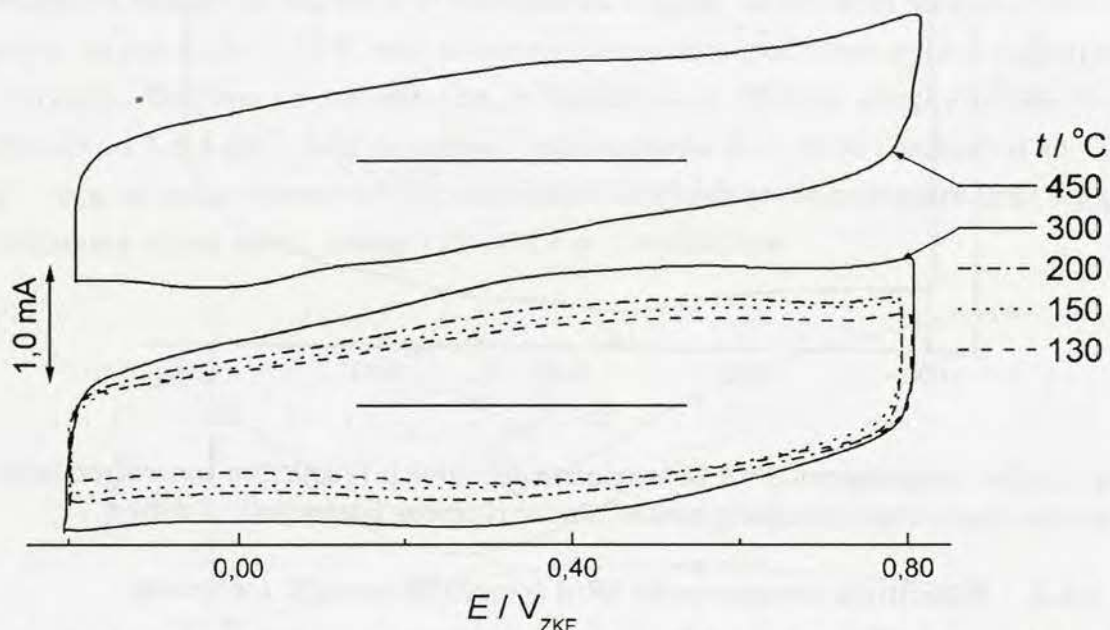
Sl. 5-66. Ciklični voltamogrami BP/R 24 kompozita dobijenih pri različitim koncentracijama oksidne faze u impregnirajućoj sredini. Brzina promene potencijala: 5,0 mV s<sup>-1</sup>.

#### 5.3.2.2.2. Kapacitivne karakteristike BP/R kompozita termički tretiranog na različitim temperaturama

Ciklični voltamogrami BP/R 24 kompozita, dobijenog pri koncentraciji oksidne faze u impregnirajućoj sredini od 5,5 g dm<sup>-3</sup>, i termički tretiranog na različitim temperaturama iz intervala od 130 do 450 °C, prikazani su na Sl. 5-67. Oblik cikličnog voltamograma se ne menja sa temperaturom u intervalu od 130 do 300 °C i odgovara uobičajenom obliku voltamograma za oksid rutenijuma.<sup>3,9</sup> Dva slabo izražena strujna vrha koja se registruju kod kompozita koji nije termički tretiran (Sl. 5-66), sa porastom temperature postepeno prelaze u jedan koji se javlja na potencijalu od oko 0,45 V (Sl. 5-67). Ovo je posledica postepenog prelaska amornog hidratisanog oksida (Sl. 5-51) u rutilnu kristalnu strukturu. 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 (Sl. 5-52), mada su za kompozit ovi vrhovi pomereni ka negativnijim potencijalima, što je posledica ote-

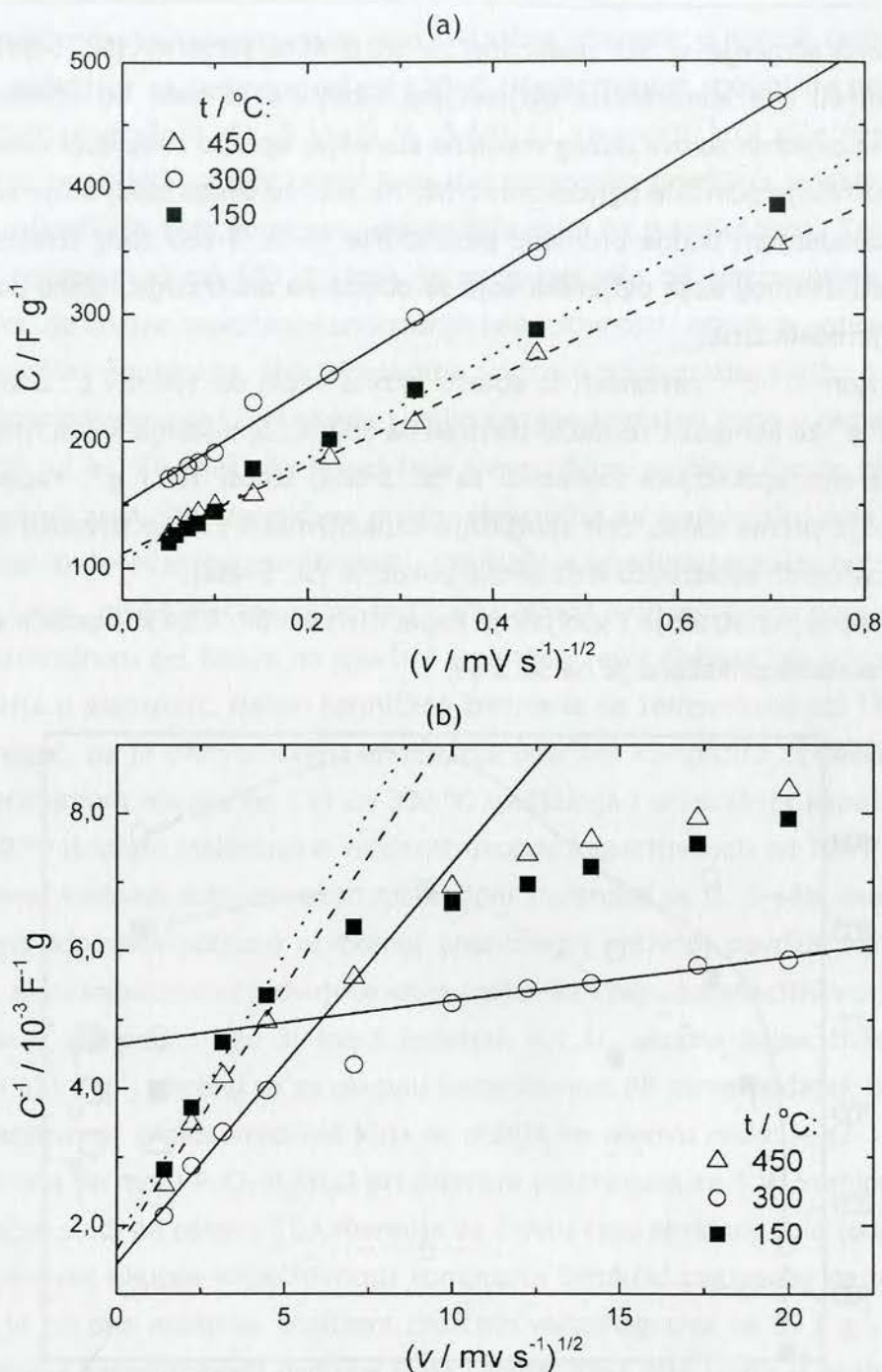
žane redukcije kiseoničnih organskih grupa formiranih aktivacijom ugljenika usled prisustva oksida na oksidovanoj površini ugljeničnog substrata.

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, a da dalje povećanje temperature nepovojno utiče na kapacitivne karakteristike kompozita.



Sl. 5-67. Ciklični voltamogrami BP/R 24 kompozita ( $c_{15} = 5,5 \text{ g dm}^{-3}$ ) termički tretiranog na različitim temperaturama. Brzina promene potencijala:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Detaljniji uvid u temperaturnu zavisnost voltametrijskih kapacitivnih karakteristika kompozita dobija se analizom zavisnosti voltametrijske kapacitivnosti od brzine promene potencijala (odjeljak 5.3.2.1.1, strana 137). Zavisnosti voltametrijskih kapacitivnosti, izračunatih na osnovu jednačine (5-1), od brzine promene potencijala prema jednačinama (5-11) i (5-12) prikazane su na Sl. 5-68, za kompozit termički tretiran na temperaturama pri kojima se javljaju karakteristične promene kapacitivnih svojstava. Zavisnost kapacitivnosti od recipročne vrednosti korena brzine promene potencijala (Sl. 5-68a) je linearna u potpunom opsegu ispitivanih brzina. Međutim, recipročna vrednost kapacitivnosti od korena brzine promene potencijala sastoji se od dve linearne zavisnosti različitog nagiba i odsečka (Sl. 5-68b). Pri brzinama manjim od  $20 \text{ mV s}^{-1}$  kapacitivnost brzo opada sa porastom brzine promene potencijala, dok pri brzinama većim od  $100 \text{ mV s}^{-1}$  opadanje kapacitivnosti postaje znatno manje izraženo. Približno iste vrednosti nagiba  $C^{-1} \cdot v^{1/2}$  zavisnosti pri brzinama manjim od  $20 \text{ mV s}^{-1}$  su dobijene za kompozite termički tretirane na temperaturama od 150 i 450 °C. Nagib ove zavisnost je manji za kompozit termički tretiran na temperaturi od 300 °C.



Sl. 5-68. Zavisnosti kapacitivnosti od brzine promene potencijala prema jednačinama (5-11) i (5-12) za BP/R 24 kompozit termički tretiran na različitim temperaturama.

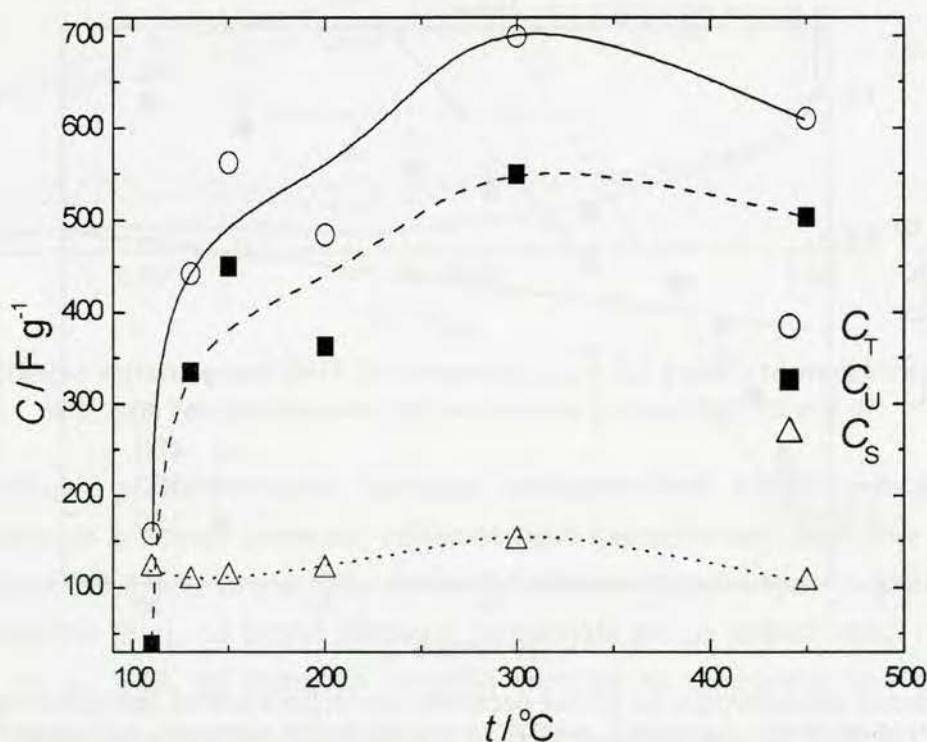
Zavisnosti sa dva nagiba na Sl. 5-68b ukazuju na različitu dostupnost pojedinih delova unutrašnje površine kompozita. Teško dostupni delovi površine doprinose ukupnoj kapacitivnosti samo pri brzinama promene potencijala manjim od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , što uslovljava nagli porast kapacitivnosti u ovom opsegu brzina promene potencijala. Ukupna kapacitivnost kompozita, kao i unutrašnja, određena je iz ovog dela zavisnosti sa Sl. 5-68b. Brzina promene potencijala od  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , koja predstavlja graničnu brzinu kapacitivnog odziva teško dostupnih delova unutrašnje površine kompozita, upravo odgovara graničnoj učestanosti od 2,0 Hz pri



procesu punjenje/pražnjenje u SEI podacima za ugljenični substrat (Sl. 5-59). Pri učestanostima manjim od ove admitancija ugljeničnog substrata je veća od admitancije kompozita dobijenih iz oksidnih solova dužeg vremena starenja, upravo zbog doprinosa teško dostupnih delova unutrašnje površine ugljeničnih zrna. Na osnovu ovoga zaključuje se da kapacitivnost raste sa opadanjem brzine promene potencijala na Sl. 5-68b zbog izraženijeg doprinosa kapacitivnosti dvojnog sloja ugljenika koja se odnosi na unutrašnje, teško dostupne, delove površine ugljeničnih zrna.

Ekstrapolacijom  $C^{-1} \cdot v^{1/2}$  zavisnosti iz oblasti brzina većih od 100 mV s<sup>-1</sup> dobija se kapacitivnost od 216 F g<sup>-1</sup> za kompozit termički tretiran na 300 °C. Spoljašnja kapacitivnost za ovaj uzorak, određena ekstrapolacijom zavisnosti sa Sl. 5-68a, iznosi 150 F g<sup>-1</sup>. Kapacitivnost od 216 F g<sup>-1</sup> predstavlja prema tome, zbir spoljašnje kapacitivnosti i kapacitivnosti delova površine kompozita dostupnih elektrolitu kroz široke pukotine (Sl. 5-48a).

Zavisnost ukupne, unutrašnje i spoljašnje kapacitivnosti BP/R 24 kompozita od temperature termičkog tretmana prikazana je na Sl. 5-69.



Sl. 5-69. Zavisnost ukupne,  $C_T$ , unutrašnje,  $C_U$ , i spoljašnje kapacitivnosti,  $C_S$ , BP/R 24 kompozita ( $c_{IS} = 5,5 \text{ g dm}^{-3}$ ) od temperature njegovog termičkog tretmana.

Ukupna kapacitivnost kompozita znatno raste u opsegu temperatura od 110 do 300 °C, što je posledica znatnog povećanja unutrašnje kapacitivnosti. Spoljašnja kapacitivnost blago raste u pomentom opsegu sa oko 100 na 150 F g<sup>-1</sup>, mada je spoljašnja kapacitivnost na 110 °C veća od spoljašnjih kapacitivnosti u intervalu od 130 do 200 °C. Vrednosti sve tri karakteristične kapacitivnosti na temperaturi od 450 °C su manje od odgovarajućih vrednosti na 300 °C, i postaju približno jednake vrednosti koje su registrovane na temperaturi od 150 °C.

Suštinsko povećanje kapacitivnosti, kao i ključne promene u njenoj raspodeli kroz sloj kompozita, događaju se na temperaturi od 130 °C. Kapacitivnost spoljašnje površine je veća od kapacitivnosti unutrašnje (Sl. 5-61a i Sl. 5-69) za kompozit koji nije termički tretiran (110 °C). Ovakva 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 (Sl. 5-3 i Sl. 5-51, minimumi a i b). To znači da je gel faza ireverzibilno 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 sol-gel prelaza po uranjanju kompozita u elektrolit. Nakon termičkog tretmana na temperaturi od 130 °C ovaj prelaz više nije moguć, pa je ovim otvorena unutrašnja površina kompozita 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 F g<sup>-1</sup>. Uzimajući u obzir da je ova vrednost dobijena ekstrapolacijom zavisnosti sa Sl. 5-68b, može se smatrati da ova vrednost 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% (odjeljak 4.1.3), ukupna kapacitivnost kompozita teorijski iznosi 631 F g<sup>-1</sup>, ukoliko se za ukupnu kapacitivnost BP uzme podatak iz Tabl. 5-14, a za pseudokapacitivnost oksida vrednost koja se dobija na osnovu reakcije (2-15) za dva razmenjena elektrona po molu RuO<sub>2</sub>·0,8H<sub>2</sub>O pri promeni potencijala za 1 V. Stehiometrija oksida uzeta za proračun sledi na osnovu TGA merenja za čvrstu fazu oksidnog sola (odjeljak 5.1.1.1). Proračunata vrednost ukupne kapacitivnosti kompozita termički tretiranog na temperaturi od 300 °C manja je od one dobijene analizom cikličnih voltamograma za 69 F g<sup>-1</sup>. Ova vrednost može biti pripisana kapacitivnosti dvojnog sloja oksida, koja nije uzeta u obzir prilikom proračuna ukupne kapacitivnosti kompozita. Uzimajući vrednost od 20 μF cm<sup>-2</sup> za specifičnu kapacitivnost kao uobičajenu vrednost za kapacitivnost dvojnog sloja, udeo oksida u kompozitu i uočenu razliku od 69 F g<sup>-1</sup>, proizilazi da realna površina oksida u kompozitu, termički tretiranog na temperaturi od 300 °C, iznosi 350 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Pošto je veza između realne površine, *A*, i prečnika čestice, *d*, data jednačinom:

$$A = \frac{6}{d \rho} \quad (5-16)$$

proizilazi da prečnik hidratiziranih oksidnih čestica termički tretiranih na 300 °C, čija je gustina 3,28 g dm<sup>-3</sup>, iznosi 9 nm, što je u skladu sa HRTEM rezultatima (odjeljak 5.1.1.2).

Upoređivanjem podataka sa Sl. 5-69 sa TGA merenjima za čvrstu fazu oksidnog sola (Sl. 5-3) i kompozit (Sl. 5-51), zavisnost kapacitivnosti od temperature u opsegu od 130 do 450 °C može se povezati sa hemijsko-strukturnim promenama oksida. Procesi punjenje/pražnjenje na hidratisanom oksidu rutenijuma uključuju simultani transport elektrona i protona kroz međufazu oksid/elektrolit, što ga čini tzv. mešovitim provodnikom. McKeown i saradnici<sup>54</sup> su pokazali da struktura mešovitog provodnog materijala koja je pogodna za transport elektrona ne mora da bude pogodna i za transport protona. U slučaju hidratisanog oksida rutenijuma, veći sadržaj molekula vode u oksidu povoljno utiče na protonsku provodnost, međutim smanjuje elektronsku provodnost. Obrnuto, veći stepen kristaliničnosti i uređenosti RuO<sub>6</sub>-oktaedarske strukture povoljno utiče na elektronsku, a nepovoljno na protonsku provodnost.<sup>23,54</sup> Porast temperature termičkog tretmana oksida prouzrokuje uređeniju strukturu, ali dolazi i do smanjenja sadržaja kristalne vode u molekulu oksida. Najveća vrednost kapacitivnosti dostiže se na optimalnoj temperaturi kada su dva tipa provodnosti izbalansirana, pa se dobija temperaturna zavisnost kapacitivnosti vulkanskog tipa. Na osnovu Sl. 5-69 optimalna struktura za najbolje kapacitivne karakteristike kompozita dostignuta je na temperaturi od 300 °C i sa sastavom oksida koji odgovara formuli RuO<sub>2</sub>·0,8H<sub>2</sub>O. Zheng i Jow<sup>21</sup> su registrovali metodom ciklične voltametrije najveću kapacitivnost od 720 F g<sup>-1</sup> za hidratisani oksid rutenijuma termički tretiran na 150 °C u vazduhu. Optimalna kapacitivna svojstva u ovom radu su dobijena za kompozit termički tretiran na 300 °C, pošto je tretman izveden u atmosferi azota.

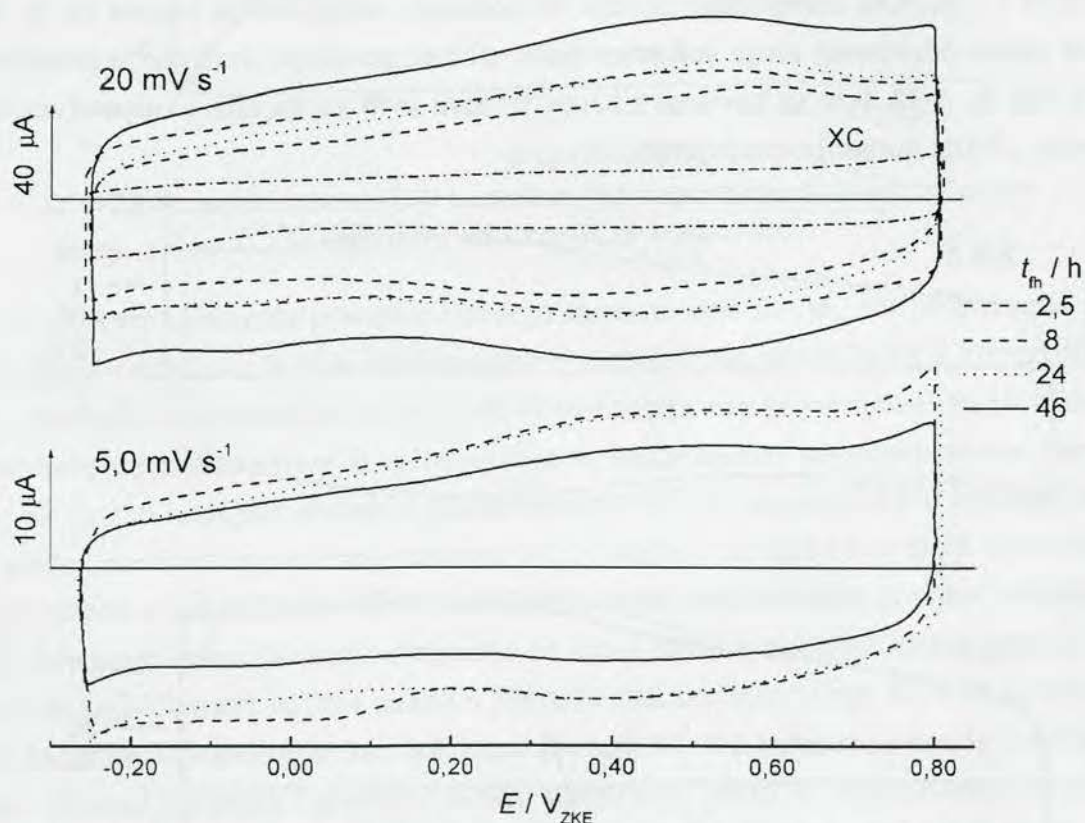
Ukupna kapacitivnost kompozita termički tretiranog na temperaturi od 450 °C opada u odnosu na temperaturu od 300 °C, zbog potpunog gubitka kristalne vode i formiranja rutilne kristalne strukture (Sl. 5-50). Opadanje ukupne kapacitivnosti na temperaturi od 450 °C pretežno je posledica smanjenja spoljašnje 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 na 300 °C. Pored toga, morfološki faktor kompozita termički tretiranih na različitim temperaturama približno je isti i iznosi oko 0,8. Morfološki faktor ugljeničnog substrata takođe ima vrednost sličnu ovoj, koja na osnovu Tabl. 5-14 iznosi 0,77. Neznatna promena unutrašnje kapacitivnosti sa povišenjem temperature na 450 °C, kao i nezavisnost morfološkog faktora od temperature, ukazuju na to da kapacitivnost dvojnog sloja ugljenika čini pretežno unutrašnju kapacitivnost kompozita.

### **5.3.2.3. Kapacitivne karakteristike XC/R kompozita**

Imajući u vidu da je optimalna koncentracija čvrste faze 5,5 g dm<sup>-3</sup> 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 Sl. 5-70.

Voltametrijske struje za XC/R kompozite su višestruko veće od struja registrovanih za ugljenični substrat XC, zbog znatnog povećanja kapacitivnosti impregnacijom ugljeničnog sub-

strata oksidom rutenijuma (Sl. 5-70, 20 mV s<sup>-1</sup>). Voltamogrami su sličnog oblika, sa pojavom dva redoks para strujnih vrhova. Kod kompozita, par širokih stujnih vrhova na potencijalu od oko 0,45 V je izraženiji od para strujnih vrhova koji se javlja na potencijalu od oko -0,05 V. Izraženiji par strujnih vrhova pomeren je ka pozitivnijim potencijalima u odnosu hinon/hidrohion redoks par koji se javlja na cikličnom voltamogramu ugljeničnog substrata (Sl. 5-54). Položaj ovih strujnih vrhova pre odgovara redoks pseudokapacitivnom prelazu rutenijum-okside (jednačina 2-15). Karakteristike ovog para strujnih vrhova (položaj i intenzitet) zavise od dužine starenja sola (XC/R 8 i XC/R 24 u odnosu na XC/R 2 i XC/R 46). Položaj slabije izraženog para strujnih vrhova na potencijalu od -0,05 V poklapa se sa položajem ireverzibilnog katodnog strujnog vrha na cikličnom voltamogramu ugljeničnog substrata, koji potiče od redukcije površinskih kiseoničnih grupa nastalih anodnom aktivacijom ugljenika. Reverzibilnost strujnih vrhova na cikličnom voltamogramu kompozita ukazuje na to da ovaj par strujnih vrhova, pored redukcije površinskih grupa na ugljeniku, uključuje i redoks proces koji potiče od oksida rutenijuma (odjeljak 2.2.2.2.1).



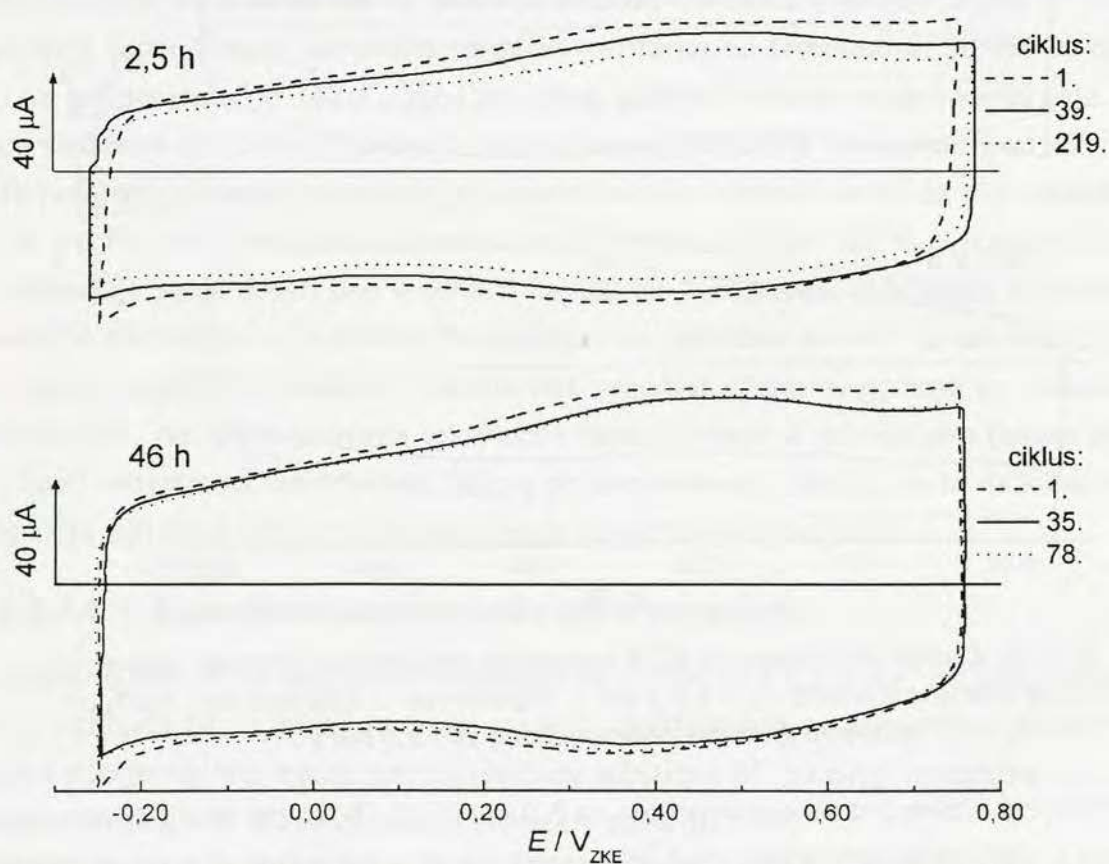
Sl. 5-70. Ciklični voltamogrami XC/R kompozita dobijenih od oksidnih solova različitog vremena starenja ( $c_{15} = 5,5 \text{ g dm}^{-3}$ ), registrovani u  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  pri brzinama promene potencijala od 20 i  $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ .

Smanjenjem brzine promene potencijala na  $5,0 \text{ mV s}^{-1}$  (Sl. 5-70) par strujnih vrhova koji se pri  $20 \text{ mV s}^{-1}$  javljao na potencijalu od 0,45 V registruje se u nešto široj oblasti potencijala, a položaj vrhova se pomera ka negativnijim potencijalima. Pored toga, ireverzibilni karakter

strujnog vrha na potencijalu od -0,05 V postaje izraženiji sa smanjenjem brzine promene potencijala, posebno kod XC/R 2 kompozita. Uočene promene ukazuju na to da smanjenjem brzine promene potencijala doprinos ugljeničnog substrata u voltametrijskom odzivu kompozita postaje izraženiji.

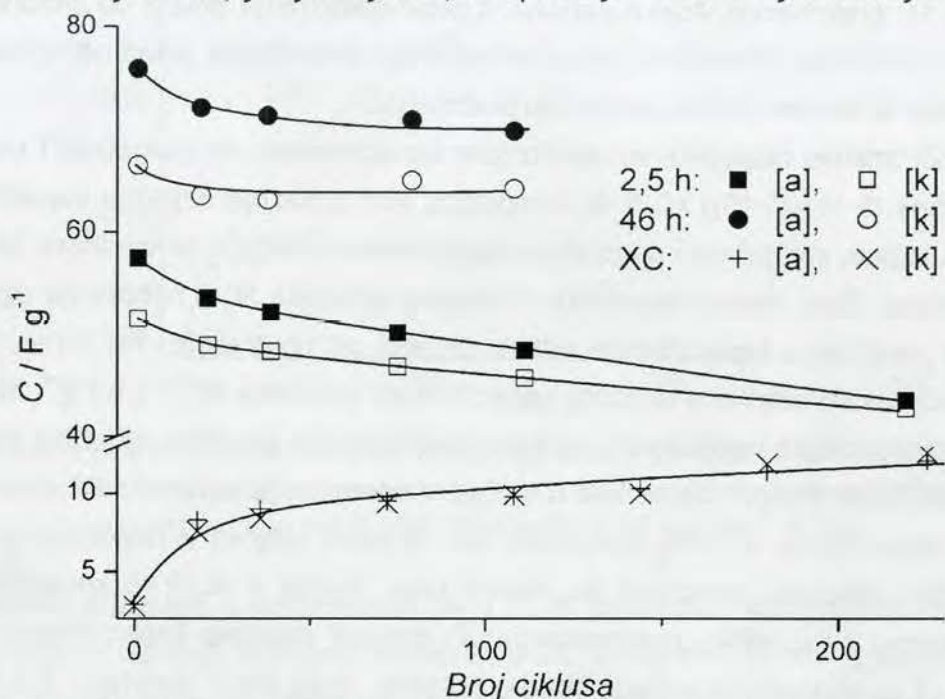
Uticaj starenja oksidnog sola na voltametrijske karakteristike kompozita zavisi od brzine promene potencijala (Sl. 5-70). Pri brzini promene potencijala od 20 mV s<sup>-1</sup> veće voltametrijske struje registruju se za kompozite dobijene od solova koji su duže starili, dok se pri manjoj brzini veće struje dobijaju za kompozite dobijene od solova koji su kraće starili. Voltametrijske struje za kompozite XC/R 2 i XC/R 19 su slične pri obema brzinama promene potencijala. Uočene promene u voltametrijskim odzivima sa starenjem sola na različitim brzinama promene potencijala ukazuju na različite efekte impregnacije spoljašnje i unutrašnje površine ugljenika solovima različitog vremena starenja. Unutrašnja površina kompozita dobijenih od solova kraćeg starenja je teže dostupna elektrolitu.

Voltametrijske karakteristike kompozita postaju lošije tokom cikliziranja. Ciklični voltamogrami XC/R 2 i XC/R 46 kompozita, za koje se uočavaju najizraženije razlike na Sl. 5-70, registrovani nakon određenog broja voltametrijskih ciklusa punjenje/pražnjenje prikazani su na Sl. 5-71. Na Sl. 5-72 date su zavisnosti kapacitivnosti ovih kompozita i ugljeničnog substrata od broja ciklusa punjenje/pražnjenje.



Sl. 5-71. Promene na cikličnim voltamogramima tokom cikliziranja XC/R kompozita, dobijenih iz solova za vremena starenja od 2,5 i 46 h, pri brzini promene potencijala od 20 mV s<sup>-1</sup>.

Najveće voltametrijske struje registruju se u prvom ciklusu (Sl. 5-71). Umesto jednog anodnog strujnog vrha na potencijalu od 0,45 V uočavaju se dva, na potencijalima od 0,35 i 0,60 V, kao za BP/R kompozit (Sl. 5-66). Nakon približno 30 ciklusa punjenja/praznjenja, umesto ova dva strujna vrha, javlja se jedan, uz opadanje voltametrijskih struja.



Sl. 5-72. Promene anodne ([a]) i katodne ([k]) kapacitivnosti sa cikliziranjem za ugljenični substrat XC/R kompozite.

Kod XC/R 46 kompozita primetno opadaju samo anodne struje, dok je promena u katodnim strujama neznatna. Daljim cikliziranjem voltametrijske struje XC/R 2 kompozita dalje opadaju, međutim voltametrijski odziv XC/R 46 kompozita više se menja nakon 39. ciklusa.

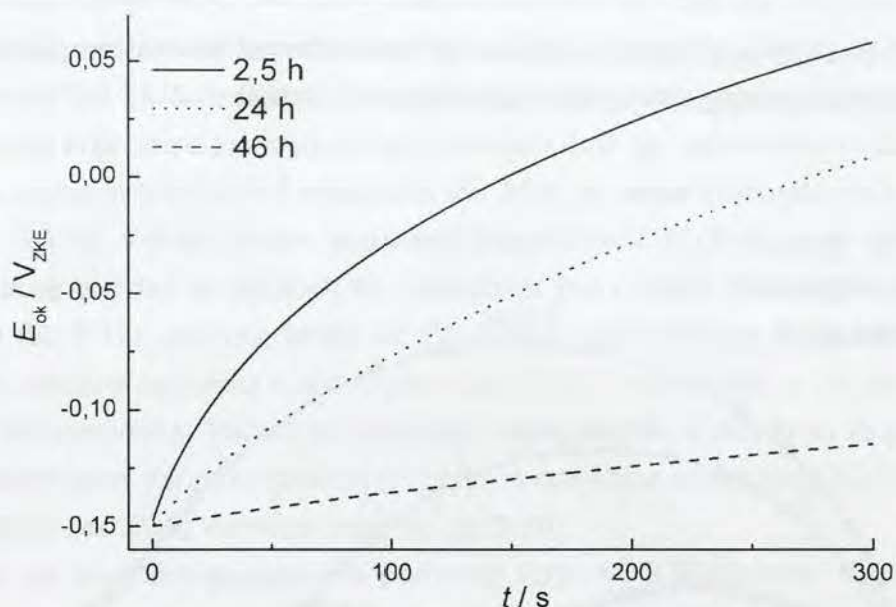
Promene sa cikliziranjem u voltametrijskim kapacitivnim karakteristikama kompozita ukazuju na fizičko-hemijske promene oksida rutenijuma i/ili na promene u interakcijama između oksida i površine ugljeničnog substrata XC, s obzirom na to da kod BP/R kompozita nisu uočene promene u kapacitivnim karakteristikama tokom kontinuiranih procesa punjenje/praznjenje. Zavisnosti kapacitivnosti kompozita od broja ciklusa punjenje/praznjenje (Sl. 5-72) pokazuju da 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. Ovakve kapacitivne karakteristike kompozita sa cikliziranjem ukazuju na fizičko-hemijske promene oksida tokom cikliziranja. Anodna i katodna kapacitivnost ugljeničnog substrata se ne razlikuju i rastu sa cikli-

ziranjem (Sl. 5-72). Nakon približno 200 ciklusa, kapacitivnost ugljeničnog substrata postaje približno konstantna i iznosi 12 F g<sup>-1</sup>. Ovakva promena kapacitivnosti ugljeničnog substrata sa cikliziranjem posledica je loše kvašljivosti ugljeničnog substrata, inače izraženo hidrofobnog (odjeljak 5.3.2.1.1), prekrivenog slojem nafiona. Tokom cikliziranja dolazi do anodne aktivacije ugljenika, a formirane kiseonične grupe povećavaju hidrofилnost površine ugljenika, pa kapacitivnost raste sa brojem ciklusa punjenje/praznjenje.

Primenjujući analizu raspodele voltometrijske kapacitivnosti na spoljašnju i unutrašnju površinu (jednačine (5-11)-(5-15)) 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>, Sl. 5-57b), pa se može pretpostaviti da je pri datim uslovima impregnacije površina ugljenika prekrivena maksimalnom količinom oksida, slično kao u slučaju impregnacije ugljenika BP (strana 156). 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 (odjeljak 5.1.1.1) koji razmenjuje dva elektrona sa elektrolitom u jednačini (2-15), 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.

Voltometrijske karakteristike XC/R kompozita (Sl. 5-70 i Sl. 5-72) 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 efekte impregnacije i posledično na kapacitivne karakteristike kompozita. Brzina uspostavljanja potencijala otvorenog kola nakon potenciostatskih punjenja ili praznjenja jeste pokazatelj sposobnosti kompozita da uskladišti električnu snagu. Vremenske promene potencijala XC/R kompozita dobijenih od solova različitog vremena starenja nakon potenciostatskog praznjenja na potencijalu od -0,15 V prikazane su na Sl. 5-73.

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.



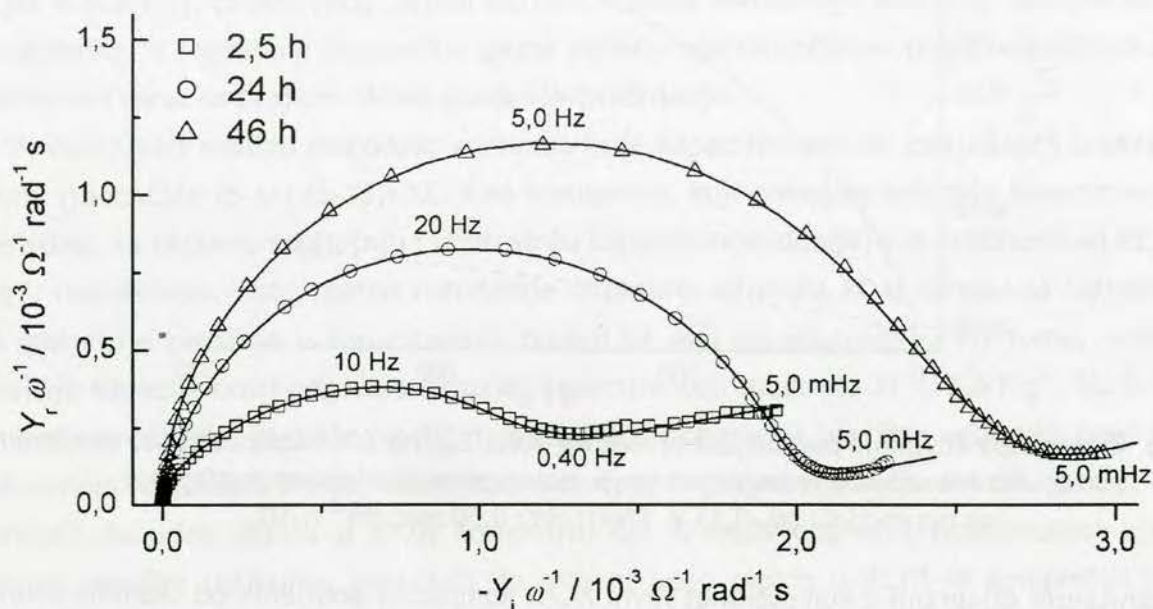
Sl. 5-73. Brzine uspostavljanja potencijala otvorenog kola,  $E_{ok}$ , na XC/R kompozitima, dobijenim od solova naznačenog vremena starenja, nakon potenciostatskog pražnjenja na potencijalu od  $-0,15$  V. Elektrolit:  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ .

Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni XC/R kompozita dobijenih od oksidnih solova različitog vremena starenja prikazani su na Sl. 5-74. Dijagrami su oblika kapacitivnih polukrugova, čiji prečnik raste sa vremenom starenja sola korišćenog za impregnaciju. Oblik dijagrama za XC/R 2 razlikuje se od oblika za ostala dva kompozita, i sličan je dijagramu koji je registrovan za ugljenični substrat (Sl. 5-55). Za XC/R 2 kompozit dva jasno razdvojena kapacitivna polukrugova pomerena su ka nižim učestanostima u odnosu na ugljenični substrat, a takođe na dijagramu izostaje porast admitancije na niskim učestanostima, koji je bio posledica otpornosti prenosu naelektrisanja u hinon/hidrohion redoks prelazu kod ugljeničnog substrata (odjeljak 5.3.2.1.2). U SEI podacima za kompozit ova otpornost ne dolazi do izražaja pošto je površina ugljenika pokrivena oksidom. Oblik dijagrama za XC/R 2 kompozit ukazuje na otežan pristup elektrolita unutrašnjoj površini kompozita.

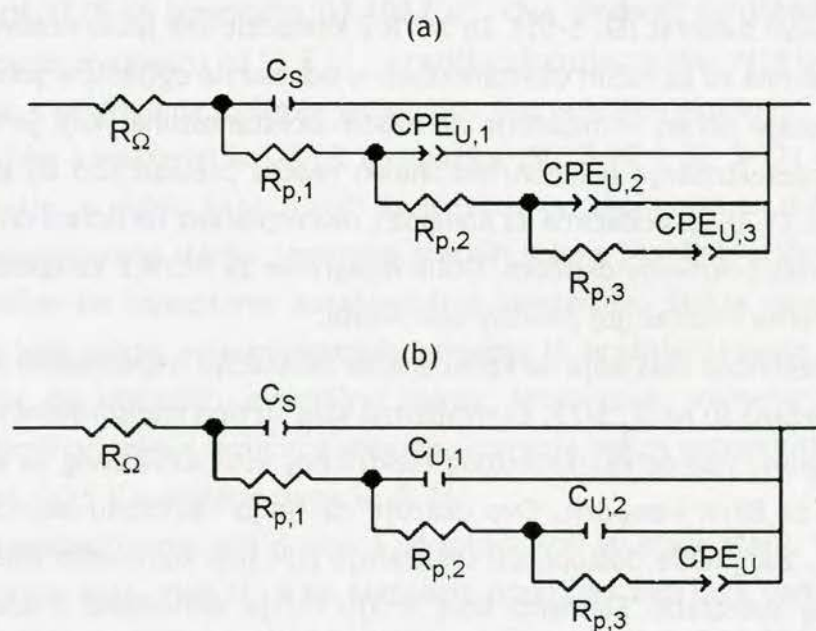
Ekvivalentna električna kola koja su korišćena za simulaciju impedansnih karakteristika XC/R kompozita prikazana su na Sl. 5-75. Ekvivalentna kola su tipa transmisiona linije koja sadrži 4 grane, jednu granu više od ekvivalentnog električnog kola korišćenog za simulaciju impedansnih podataka za BP/R kompozit. Ovo ukazuje na finiju raspodelu kapacitivnosti kroz sloj XC/R kompozita, zbog lakše dostupnosti unutrašnje površine kompozita usled razuđenije strukture ugljeničnog substrata. Elementi kola imaju ranije definisano značenje (odjeljak 5.3.2.1.2), a ekvivalentno kolo za XC/R 2 kompozit (Sl. 5-75a) razlikuje se od onog za preostala dva kompozita (Sl. 5-75b) po tome što je kapacitivnost unutrašnje površine predstavljena elementima sa konstantnim faznim pomerajem. Kod XC/R 24 i XC/R 46 kompozita element sa konstantnim faznim pomerajem uključen je samo u poslednjoj, četvrtoj grani kola. Ovakva struktura ekvivalentnih električnih kola takođe ukazuje na slabiji efekat impregnacije kod



XC/R 2, pošto je u slučaju ugljeničnog substrata XC kapacitivnost unutrašnje površine takođe opisana elementima sa konstantnim faznim pomerajem (Sl. 5-56b).



Sl. 5-74. Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni XC/R kompozita dobijenih od solova naznačenog vremena starenja ( $c_s = 5,5 \text{ g dm}^{-3}$ ). Elektrolit:  $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ; potencijal:  $0,55 \text{ V}$ .



Sl. 5-75. Ekvivalentna električna kola korišćena za simulaciju impedansnih karakteristika XC/R 2 (a), XC/R 24 i XC/R 46 (b) kompozita.

Impedansne karakteristike ekvivalentnih električnih kola prikazane su linijama na Sl. 5-74, a vrednosti parametara elemenata ekvivalentnih kola u obliku raspodele kapacitivnosti i otpornosti u porama kroz porozni sloj XC/R kompozita na Sl. 5-76. Spoljašnja kapacitivnost

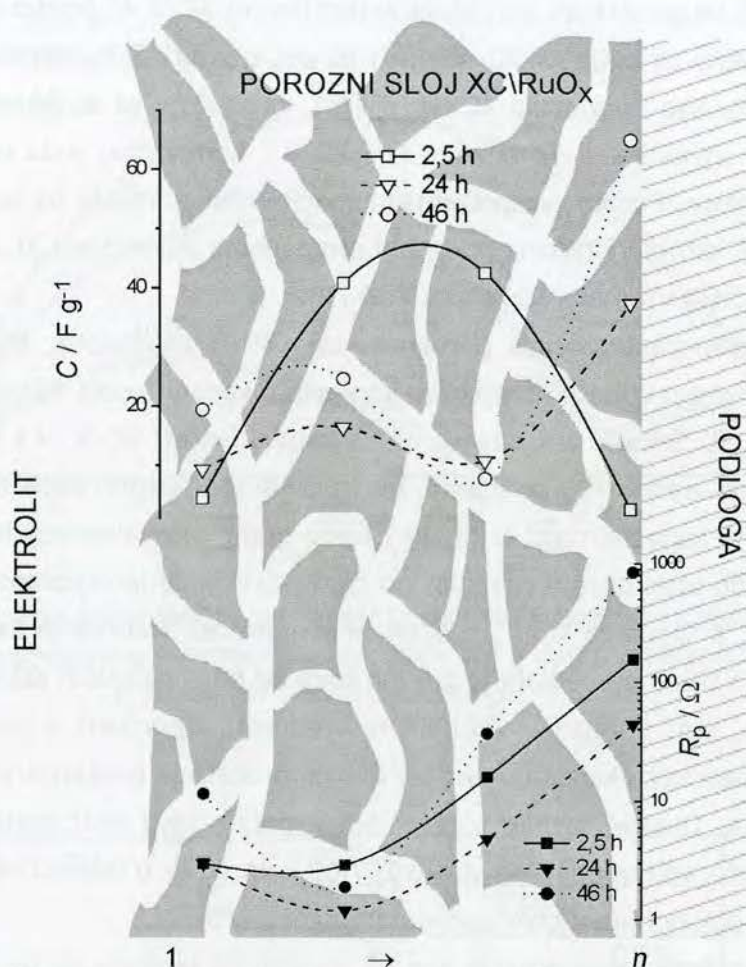
kompozita,  $C_s$ , raste sa vremenom starenja sola, što je obrnuto u odnosu na istu zavisnost ove kapacitivnosti kod BP/R kompozita (Sl. 5-61). Za razliku od višestrukog povećanja spoljašnje kapacitivnosti impregnacijom ugljeničnog substrata koja je registrovana kod BP/R kompozita, spoljašnja kapacitivnost XC/R 2 kompozita (Sl. 5-76) je svega dvostruko veća od ove za ugljenik XC (Sl. 5-57b). S druge strane, spoljašnja kapacitivnost XC/R 46 je oko deset puta veća od odgovarajućeg podatka za ugljenik XC. Imajući uz ovo u vidu i SEM snimke XC/R 2 i XC/R 46 kompozita (Sl. 5-49), kao i ugljenika XC (Sl. 5-47c), zaključuje se da je efekat impregnacije spoljašnje površine ugljenika slabo izražen kod XC/R 2 kompozita, a da postaje izražen tek kod XC/R 46 kompozita. Podaci za spoljašnju kapacitivnost u skladu su sa razlikama u ciklično-voltametrijskim karakteristikama pri bržim promenama potencijala XC/R kompozita dobijenih iz solova različitog vremena starenja (Sl. 5-70).

Idući ka unutrašnjim delovima poroznog sloja XC/R kompozita, kapacitivnost XC/R 2 kompozita znatno raste u odnosu na njegovu spoljašnju kapacitivnost (druga i treća grana ekvivalentnog kola sa Sl. 5-75a), dok odgovarajuće kapacitivnosti XC/R 24 i XC/R 46 kompozita imaju približno slične vrednosti u poređenju sa njihovim spoljašnjim kapacitivnostima. 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 razlike u raspodeli kapacitivnosti kroz porozni sloj kompozita upravo su razlog većih voltametrijskih struja XC/R 2 kompozita u odnosu na XC/R 46 kompozit pri sporij promeni potencijala u cikličnoj voltametriji (Sl. 5-70).

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 kohezivnih 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 impenisanih 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. Imajući u vidu i prateću otpornost u porama od oko

170 Ω, 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 kompozita (Sl. 5-64), reverzibilno formirana gel oksidna faza otežava pristup elektrolita njenoj unutrašnjoj površini.



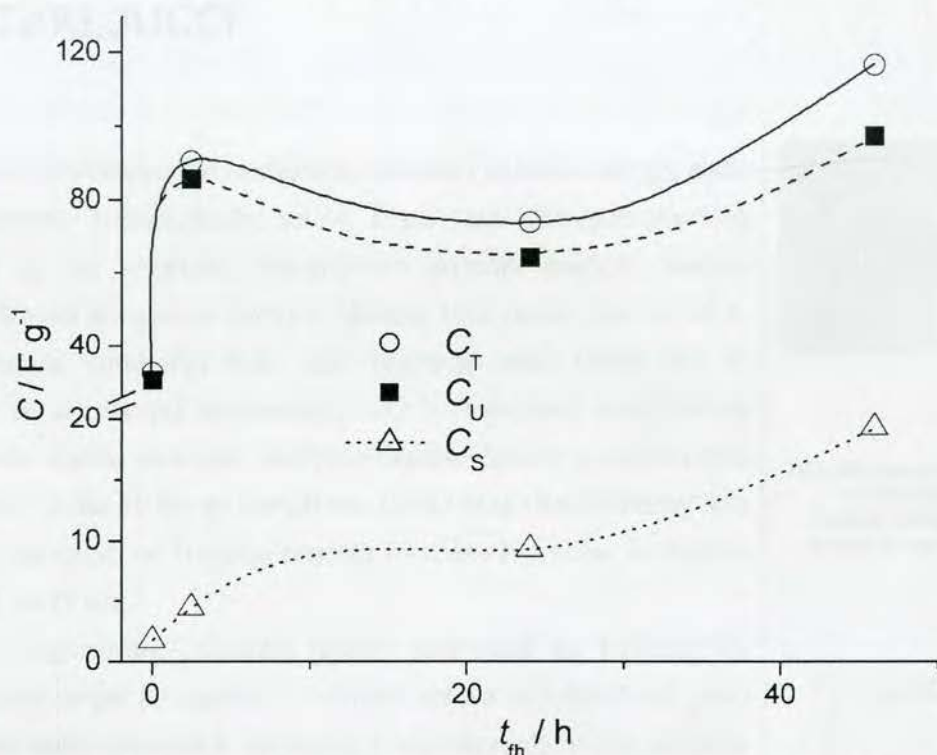
Sl. 5-76. Raspodela kapacitivnosti i otpornosti u porama, dobijenih simulacijom impedansnih podataka, kroz porozni sloj XC/R kompozita dobijenih od solova različitog vremena starenja.

Odgovarajuće unutrašnje kapacitivnosti XC/R 24 i XC/R 46 kompozita (četvrta grana kola) su znatno veće, a vrednost registrovana za XC/R 46 kompozit je i pojedinačno najveća vrednost kapacitivnosti.

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 Sl. 5-77.

Unutrašnja kapacitivnost izračunata je kao zbir vrednosti kapacitivnosti druge, treće i četvrte grane ekvivalentnih kola (Sl. 5-75). 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. Odgovarajuće vrednosti za XC/R 24 kompozit nalaze se između vrednosti za XC/R 2 i XC/R 46 kompozit. Udeo unutrašnje kapacitivnosti u

ukupnoj opada sa starenjem sola, pa bi XC/R 46 kompozit imao bolje karakteristike pri brzim procesima punjenja/pražnjenja, dok bi dobra kapacitivna svojstva XC/R 2 kompozita došla do izražaja samo pri sporijim procesima punjenje/pražnjenje.



Sl. 5-77. Zavisnost ukupne,  $C_T$ , spoljašnje,  $C_S$ , i unutrašnje,  $C_U$ , kapacitivnosti XC/R kompozita od vremena starenja sola upotrebljenog za impregnaciju ( $c_{IS} = 5,5 \text{ g dm}^{-3}$ ).

Sumiranjem rezultata ispitivanja kapacitivnih svojstava ugljenično-oksidnih kompozita zaključuje se da 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 kohezivnih 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 °C postiže se maksimalna ukupna kapacitivnost ugljenično-oksidnih kompozita od 700 F g<sup>-1</sup>, zbog formiranja oksida optimalne strukture.

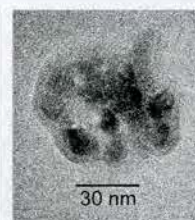
## 6. ZAKLJUČCI

Forsiranom hidrolizom rutenijum(III)-hlorida i titan(III)-hlorida dobijeni su rutenijum- i titan-oksadni solovi. Čvrsta faza rutenijum-oksadnog sola sastoji se od amorfni, hidratiranih oksidnih čestica, sastava  $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Stepenn konverzije  $\text{RuCl}_3$  u oksidnu fazu iznosi više od 95%. Trajanje procesa formiranja  $\text{RuO}_2$  sola (starenje sola) iznosi oko 46 časova, dok se pri manjoj koncentraciji  $\text{HCl}$  u reakcionoj smeši vreme formiranja sola znatno skraćuje. Dobijene oksidne čestice su nepravilnog oblika veličine od oko 10 nm do oko 20 nm. Čvrsta faza titan-oksadnog sola sastoji se, u zavisnosti od trajanja procesa forsirane hidrolize, od čestica veličine od 5 do 25 nm.

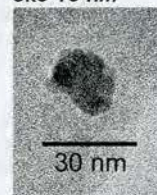
Podaci registrovani ubrzanim testom stabilnosti za  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$  anode dobijene sol-gel postupkom iz oksidnih solova koji formiraju prevlaku najboljih elektrohemijskih svojstava, i odgovarajuće anode dobijene postupkom termičke razgradnje hlorida metala, ukazuje na sličan vek trajanja ovih anoda ukoliko je prevlaka tanka. Pri samom kraju veka trajanja potencijal sol-gel dobijene anode znatno brže raste od potencijala anode dobijene termičkom razgradnjom zbog drugačijeg mehanizma degradacije oksidne prevlake.

Ciklično-voltametrijska ispitivanja  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$  anoda pre i nakon degradacije ukazuju na veću elektrohemijski aktivnu površinu sol-gel dobijene prevlake, zbog sitnozrnije strukture. Otpornost termički dobijene prevlake je veća i izraženije raste tokom degradacije. Kapacitivnost prevlaka najpre raste tokom degradacije usled hrapavljenja površine prevlake, a zatim opada usled rastvaranja rutenijum-oksida. Hrapavljenje površine termički dobijene prevlake je izraženije zbog krupnozrnije strukture. Na samom kraju radnog veka, promene u kapacitivnosti termički dobijene prevlake se ne registruju zbog znatno povećane otpornosti prevlake.

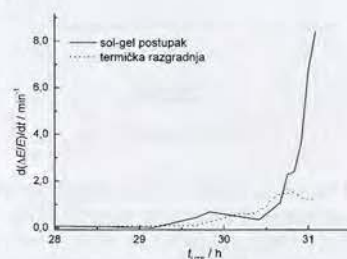
Elektrokatalitička aktivnost  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$  anoda za reakcije izdvajanja hlora i kiseonika najpre raste tokom degradacije, a zatim opada usled rastvaranja rutenijum-oksida. Opadanje aktivnosti praćeno je porastom Tafelovog nagiba za obe reakcije. Opadanje aktivnosti za reakciju iz-



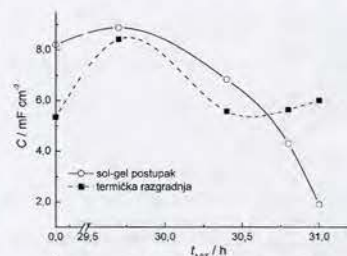
← Dobijeni  $\text{RuO}_2$  sol sadrži amorfne hidratirane oksidne čestice sastava  $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i veličine od oko 10 nm



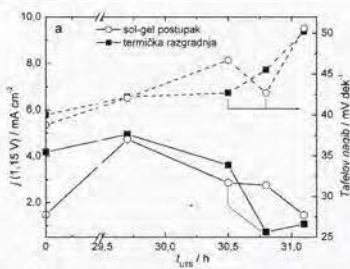
$\text{TiO}_2$  sol sastoji se od amorfni čestica veličine od oko 25 nm →



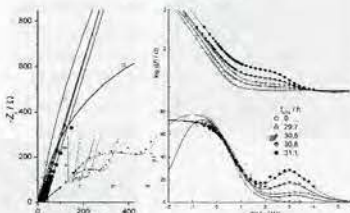
↑ Potencijal  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$  anode dobijene sol-gel postupkom znatno brže raste na kraju radnog veka anode



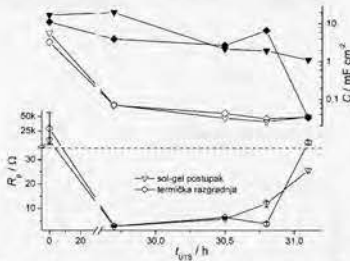
↑ Prevlaka dobijena sol-gel postupkom pokazuje veću kapacitivnost; kapacitivnost opada tokom degradacije uz porast otpornosti, znatno više izraženog za termički dobijenu prevlaku



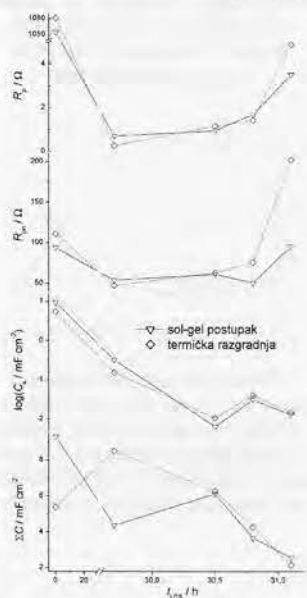
↑Aktivnost Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anode dobijene termičkom razgradnjom izraženije opada tokom degradacije



↑Tokom degradacije anoda javlja se polukrug u kompleksnoj ravni pri visokim učestanostima



↑Na kraju radnog veka anode veća otpornost u porama površinskog TiO<sub>2</sub> sloja dobijena je za prevlaku formiranu termičkom razgradnjom



↑Znatno veća otpornost u unutrašnjim delovima prevlake dobijene termičkom razgradnjom nakon degradacije

dvajanja hlora tokom degradacije više je izraženo za anodu dobijenu termičkom razgradnjom zbog bržeg rastvaranja rutenijum-oksida usled krupnozrnije strukture. Trend promene aktivnosti anode drugačiji je nego trend promene kapacitivnosti usled različite dostupnosti unutrašnje površine različito dobijenih prevlaka. Uz opadanje aktivnosti prevlaka tokom degradacije raste njihova otpornost, pri čemu otpornost termički dobijene prevlake brže raste, usled bržeg formiranja sloja TiO<sub>2</sub> u međufazi prevlaka/podloga.

Impedansne karakteristike, na potencijalu otvorenog kola i na potencijalima iz Tafelovih oblasti reakcija izdvajanja hlora i kiseonika, različito dobijenih Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda ukazuju na veću kapacitivnost i aktivnost anode dobijene sol-gel postupkom zbog veće realne površine. Tokom degradacije anoda u dijagramima u kompleksnoj ravni javlja se polukrug rastućeg prečnika pri visokim učestanostima. Polukrug potiče od poroznog sloja na površini prevlake obogaćenog titan-oksikom koji nastaje usled rastvaranja RuO<sub>2</sub> i odgovara otpornosti u porama ovog sloja. Debljina ovog sloja raste tokom degradacije, te raste i prečnik dodatnog polukruga. Odgovarajuća otpornost u porama veća je za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom zbog bržeg rasta slabo provodnog sloja na površini ove prevlake. Otpornost u porama ne zavisi od potencijala, ali zavisi od provodnosti elektrolita.

Tokom degradacije kapacitivnost i aktivnost prevlake najpre rastu, a zatim opadaju. Usled bržeg rastvaranja RuO<sub>2</sub> iz prevlake dobijene termičkom razgradnjom otpornost prenosu naelektrisanja u reakcijama izdvajanja hlora i kiseonika veća je za ovu prevlaku na kraju radnog veka anode. Otpornost u unutrašnjim slojevima prevlake dobijene termičkom razgradnjom nakon degradacije znatno je veća od otpornosti anode dobijene sol-gel postupkom. Ova otpornost potiče od debljeg neprovodnog sloja TiO<sub>2</sub> nastalog oksidacijom titanske podloge tokom degradacije anode.

Ciklično-voltametrijska, polarizaciona i impedansna ispitivanja Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anoda ukazuju na različite mehanizme gubitka stabilnosti dveju prevlaka na samom kraju radnog veka. Na početku procesa degradacije intenzivno se rastvaraju aktivna mesta iz površinskog sloja prevlake, a brzina rastvaranja je veća za prevlaku dobijenu termičkom razgradnjom zbog krupnozrnije strukture. Pošto površinski sloj biva iscrpljen, a pore i pukotine dovoljno proširene, otpočinje rastvaranje i aktivnih mesta smeštenih dublje u prevlaku.

Brzina rastvaranja aktivnih mesta takođe je veća za prevlaku dobi-

jenu termičkom razgradnjom, ali sada i zbog širih pora i pukotina u odnosu na prevlaku dobijenu sol-gel postupkom.

Ovo prouzrokuje brže iscrpljivanje prevlake u odnosu na aktivnu komponentu, te olakšan pristup elektrolita titanskoj osnovi zbog proširenih pora i pukotina. Na samom kraju radnog veka termički dobijene anode, otpočinje formiranje pasivnog sloja  $\text{TiO}_2$  u međufazi prevlaka/podloga. Zbog ravnomernog formiranja pasivnog sloja potencijal ove anode ravnomerno raste, dok kod prevlake dobijene sol-gel postupkom i dalje dominira rastvaranje aktivne komponente. Zbog uskih pora i pukotina kod ove prevlake dolazi do izraženijeg porasta potencijala na samom kraju UTS.

Ispitivanja elektrohemijskih svojstava elektroda sa dodatim  $\text{TiO}_2$  slojem jasno ukazuju na to da formiranje  $\text{TiO}_2$  sloja u međufazi prevlaka/podloga tokom degradacije anode nije ključan uzrok gubitka aktivnosti anode dobijene sol-gel postupkom. S druge strane, impedansne karakteristike anode sa slojem  $\text{TiO}_2$  dodatim u međufazu prevlaka/podloga pokazuju da upravo formiranje ovog sloja tokom degradacije anode dobijene termičkom razgradnjom dovode do naglog gubitka njene aktivnosti.

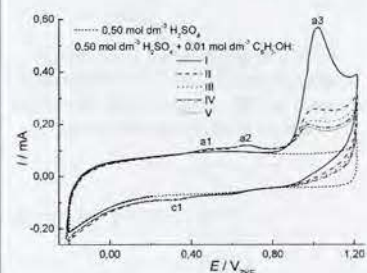
Elektrohemijska oksidacija fenola na  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  elektrodi dobijenoj sol-gel postupkom sledi složen mehanizam koji uključuje dva reakciona puta sa istom početnom reakcijom. Na potencijalima nižim od potencijala reakcije izdvajanja kiseonika, najpre se odigrava reakcija formiranja fenoksi radikala. Ova reakcija je nepovratna i difuziono kontrolisana, a njen mehanizam obuhvata i stupanj adsorpcije fenoksi radikala.

Naknadna polimerizacija fenoksi radikala i molekula fenola prouzrokuje formiranje polioksifenilenskog filma na elektrodnoj površini. Nastali film sprečava dalju oksidaciju molekula fenola i formiranje fenoksi radikala. U paralelnoj nukleofilnoj reakciji fenoksi radikala sa molekulima vode nastaju hinonske vrste kao konačni proizvodi oksidacije fenola.

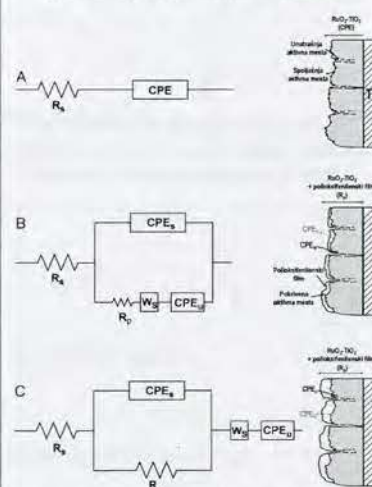
Film, nastao polimerizacijom, permeabilan je za protone i molekule vode, tako da njegovo prisustvo ne remeti pseudokapacitivne karakteristike oksidne prevlake niti njena elektrokatalitička svojstva u reakciji izdvajanja kiseonika. Film pokriva samo površinska aktivna mesta prevlake, dok ona u unutrašnjosti ostaju nepokrivena, zbog dominacije reakcionog puta u kojem nastaju hinonske vrste kao krajnji proizvodi oksidacije. Ovo je posledica znatno manje koncentracije fenola u porama i pukotinama prevlake, što favorizuje pomenuti reakcioni put.

Impregnacijom ugljeničnih prahova BP i XC različite realne površine

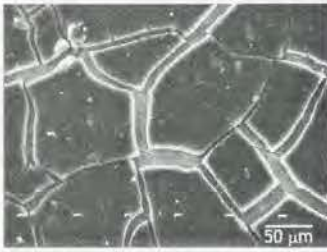
**U industrijskim uslovima očekuje se duži radni vek anode dobijene sol-gel postupkom zbog znatno sporijeg formiranja neprovodnog  $\text{TiO}_2$  sloja u međufazi prevlaka/podloga i sporijeg rastvaranja  $\text{RuO}_2$**



**↑ Početna reakcija pri elektrohemijskoj oksidaciji fenola na  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  elektrodi jeste formiranje fenoksi radikala**



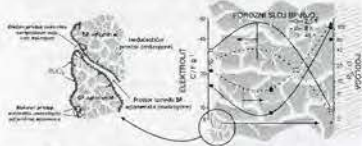
**↑ Polioksifenilenski film blokira površinu prevlake, ali se u porama prevlake odigrava reakcija oksidacije fenola do hinonskih molekulskih vrsta**



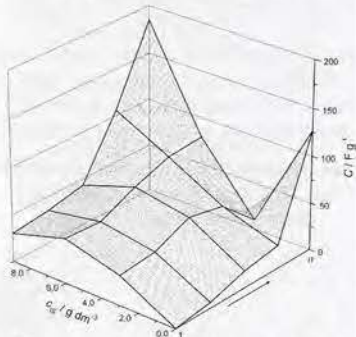
↑Izgled površine BP/R kompozita podseća na RuO<sub>2</sub>/Ti anodu



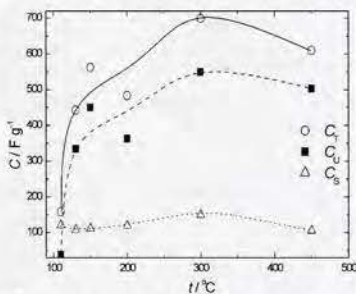
↑Izgled površine XC/R kompozita dobijenih iz starijih solova ne podseća na ugljenični substrat XC



↑Znatno povećanje spoljašnje kapacitivnosti BP/R kompozita u odnosu na BP; unutrašnja površina BP je blokirana oksidom



↑Znatno povećanje kapacitivnosti sa porastom koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini



↑Maksimalni ukupni kapacitet od 700 F g<sup>-1</sup> BP/R kompozita termički tretiranog na temperaturi od 300 °C

hidratiranim rutenijum-oksidom dobijeni su ugljenično oksidni kompoziti čije kapacitivne karakteristike zavise od svojstava oksidnog sola i parametara impregnacije. Maksimalni udeo oksida u kompozitu za date uslove impregnacije iznosi oko 30 mas% kod BP/R kompozita, a oko 7 mas% kod XC/R kompozita.

Izgled površine BP/R kompozita pokazuje ispucalu strukturu kompozitnog sloja koja podseća na izgled površine aktiviranih titanskih anoda. Površina XC/R kompozita izgledom podseća na ugljenični substrat XC ukoliko je kompozit dobijen iz sola koji je kratko stario, dok upotrebom starijih solova XC/R kompozit dobija ispucalu strukturu. Oksid u kompozitu je amorfne strukture pri termičkom tretmanu u atmosferi azota do 300 °C, a sadržaj kristalne vode odgovara sadržaju registrovanom kod oksidnog sola. Na temperaturi od 300 °C sastav oksida u kompozitu odgovara formuli RuO<sub>2</sub>·0,8H<sub>2</sub>O.

Mala koncentracija oksidne faze u impregnirajućoj sredini pri dobijanju BP/R kompozita dovodi do impregnacije spoljašnje površine ugljeničnog substrata i povećanja odgovarajuće kapacitivnosti, međutim oksid na površini ugljeničnih zrna zatvara pristup elektrolita unutrašnjoj površini ugljenika. Pri većim koncentracijama oksidne faze raste kapacitivnost kompozita. Kompoziti dobijeni iz solova koji su kraće starili imaju veću kapacitivnost zbog sitnozrnije strukture oksida.

Kapacitivnost BP/R kompozita raste sa temperaturom termičkog tretmana u atmosferi azota. Maksimalna ukupna kapacitivnost, koja odgovara zbiru kapacitivnosti dvojnog sloja ugljenika i kapacitivnosti oksida, registrovana je na temperaturi od 300 °C i iznosi 700 F g<sup>-1</sup>. Na ovoj temperaturi izbalansiran je uticaj sadržaja kristalne vode i uređenosti kristalne strukture oksida na pseudokapacitivnost kompozita.

Kapacitivnost termički netretiranog XC/R kompozita znatno je veća od kapacitivnosti ugljeničnog substrata, i to pretežno zbog povećanja unutrašnje kapacitivnosti. Kapacitivnost XC/R kompozita raste sa vremenom starenja sola upotrebljenog za njegovo dobijanje zbog slabe kohezije između sitnih oksidnih čestica i ugljeničnih zrna pri impregnaciji solovima koji su kratko starili.

Iz ove doktorske disertacije proistekla su četiri rada štampana u vodećim međunarodnim časopisima,<sup>179-182</sup> četiri rada štampana u časopisima međunarodnog značaja<sup>183-186</sup> i više saopštenja na međunarodnim i domaćim naučnim skupovima.



## 7. LITERATURA

1. Vladimir Panić, *Magistarski rad*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
2. V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić, *Colloids Surfaces A* **157** (1999) 259.
3. S. Trasatti and W. E. O' Grady, u: *Advance in Electrochemistry and Electrochemical Engineerings Vol. 12*, Gerisher and Tobias Eds., Wiley & Sons Inc., New York 1982, p. 177.
4. V. Jovanović, A. Dekanski, P. Despotov, B. Nikolić, R. Atanasoski, *J. Electroanal. Chem.* **339** (1992) 147.
5. S. Trasatti: "Interfacial Electrochemistry of Conductive Oxides for Electrocatalysis", in "Interfacial Electrochemistry - Theory, Experiment and Applications" (A. Wieckowski, Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1999, p. 769.
6. P. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1977.
7. Ю. Фролов, *Курс коллоидной химии*, Химия, Москва, 1982.
8. S. Milonjić, *Mater. Sci. Forum* **214** (1996) 197.
9. V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić, *Electrochim. Acta* **46** (2000) 415.
10. E. Matijević, M. Budnik, L. Meites, *J. Colloid Interface Sci.* **61** (1977) 302.
11. M. Guglielmi, P. Colombo, V. Rigoto, G. Battaglin, A. Boscolo-Boscoletto, A. De Battisti, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 1655.
12. K. Komeyama, S. Shohji, S. Onoue, K. Nishimura, K. Yahikozawa and Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 1034.
13. F. I. Mattos-Costa, P. de Lima-Neto, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, *Electrochim. Acta* **44** (1998) 1515.
14. M. T. Colomer, J. R. Jurado, *Chem. Mater.* **12** (2000) 923.
15. A. J. Terezo, E. C. Pereira, *Mater. Lett.* **53** (2002) 339.
16. M. Aparicio, L. C. Klein, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **29** (2004) 81.
17. H. B. Suffredini, V. Tricoli, L. A. Avaca, N. Vatisstas, *Electrochem. Comm.* **6** (2004) 1025.
18. L. Armelao, D. Barreca, B. Moraru, *J. Non-Cryst. Solids* **316** (2003) 364.
19. K. Swider, C. I. Merzbacher, P. L. Hagans, D. R. Rolison, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1248.
20. D. J. Suh, T.-J. Park, W.-I. Kim, I.-K. Hong, *J. Power Sources* **117** (2003) 1.
21. J. P. Zheng, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) L6.
22. J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2699.

23. T. R. Jow, J. P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 49.
24. D. Evans, J. Zheng, S. Roberson, *9th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach, USA, 2000, <http://www.evanscap.com/99SW.pdf>.
25. M. Fallet, H. Mahdjoub, B. Gautier, J. P. Bauer, *J. Non-Cryst. Solids* **293** (2001) 527.
26. J. M. Miller, B. Dunn, *Langmuir* **15** (1999) 799.
27. W. Yong-Gang, Z. Xiao-Gang, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 1957.
28. X. M. Sun, Y. D. Li, *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 2229.
29. R. S. Chen, C. C. Chen, Y.S. Huang, C. T. Chia, H. P. Chen, D. S. Tsai, K. K. Tiong, *Solid State Comm.* **131** (2004) 349.
30. C.N.R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, *Prog. Solid State Chem.* **31** (2003) 5.
31. Y. Takasu, Y. Murakami, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 4135.
32. Y. Murakami, T. Kondo, X.-G. Zhang, Y. Takasu, *Denki Kagaku* **65** (1997) 997.
33. Y. Murakami, T. Kondo, Y. Shimoda, H. Koji, K. Yahikozawa, Y. Takasu, *J. Alloys Compounds* **239** (1996) 111.
34. Y. Murakami, T. Kondo, Y. Shimoda, H. Koji, X.-G. Zhang, Y. Takasu, *J. Alloys Compounds* **261** (1997) 176.
35. M. Spasojević, *Doktorski rad*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1982.
36. A. Dekanski, *Magistarski rad*, Centar za multidisciplinarne studije, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1988.
37. M. Hrovat, J. Holc, Z. Samardžija, G. Dražič, *J. Mater Res.* **11** (1996) 727.
38. W. A. Gerrard, B. C. H. Steele, *J. Appl. Electrochem.* **8** (1977) 417.
39. Lj. Atanasoska, W. E. O'Grady, R. T. Atanasoski, F. H. Pollak, *Surf. Sci.* **202** (1988) 142.
40. A. de Battisti, G. Lodi, M. Cappadonia, G. Battaglin, R. Kötz, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 2596.
41. B. Conway, "Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications", Plenum Publishers, New York, 1999.
42. T. Liu, W. G. Pell, B. E. Conway, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 3541.
43. B. Pillay, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1806.
44. D. Galizzioli, F. Tantardini, S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **4** (1974) 57.
45. T. Arikado, C. Iwakura, H. Tamura, *Electrochim. Acta* **22** (1977) 513.
46. A. Daggetti, G. Lodi, S. Trasatti, *Mater. Chem. Phys.* **8** (1983) 1.
47. E. Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists*, VCH Publishers, Inc., New York, 1993.
48. S. Ardizzone, S. Trasatti, *Adv. Colloid Interface Sci.* **64** (1996) 173.

49. L. D. Burke, M. E. Lyons, E. J. M. O'Sullivan, D. P. Whelan, *J. Electroanal. Chem.* **122** (1981) 403.
50. S. Trasatti, G. Buzzanca, *J. Electroanal. Chem.* **29** (1971) 1.
51. T. Jacobsen, K. West, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 255.
52. D. Mitchell, D. A. J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* **89** (1978) 11.
53. J. P. Zheng, Y. Xin, *J. Power Sources* **110** (2002) 86.
54. D. McKeown, P. Hagans, L. Carette, A. Russell, K. Swider, D. Rolison, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4825.
55. W. Sugimoto, T. Kizaki, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 313.
56. M. Vuković, D. Čukman, *J. Electroanal. Chem.* **474** (1999) 167.
57. L. M. Doubova, S. Daolio, A. De Battisti, *J. Electroanal. Chem.* **532** (2002) 25.
58. В. В. Городецкий, П. Н. Зорин, М. М. Печерский, В. Б. Буссе-Мачукас, В. Л. Кубасов, Ю. Я. Томашпольский, *Электрохимия* **17** (1981) 79.
59. Yu. E. Roginskaya, O. V. Morozova, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 817.
60. L. Krishtalik, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 329.
61. L. Krishtalik in: *Comprehensive treatise of electrochemistry* Vol. 7, B. Conway, J. Bockris, E. Yeager, S. Khan, R. White eds., Plenum press, New York 1983, p. 87.
62. K. Tokuda, K. Niki, *Pure & Appl. Chem.* **63** (1991) 1759.
63. L. Tomcsányi, A. de Battisti, G. Hirschberg, K. Varga, J. Liszi, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 2463.
64. L. M. da Silva, J.F.C. Boodts, L. A. de Faria, *J. Braz. Chem. Soc.* **14** (2003) 388.
65. L. A. de Faria, J.F.C. Boodts, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 3525.
66. J. L. Fernández, M. R. G. de Chialvo, A. C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 1129-1152, u tri dela.
67. G. Lodi, E. Sivieri, A. De Battisti, S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **8** (1978) 135.
68. Ch. Comninellis, G. P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 335.
69. N. Krstajić, *Doktorska disertacija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1988.
70. C.-C. Chang, T.-C. Wen, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 355.
71. H. M. Villullas, F. I. Mattos-Costa, L. O. S. Bulhões, *J. Electroanal. Chem.* **545** (2003) 89.
72. C. Iwakura, M. Tanaka, S. Nakamatsu, H. Inoue, M. Matsuoka, N. Furukawa, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 977.
73. N. Spätaru, J.-G. le Helloco, R. Durand, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 397.
74. M. Blouin, D. Guay, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 573.
75. L. Chen, D. Guay, F. H. Pollak, F. Lévy, *J. Electroanal. Chem.* **429** (1997) 185.
76. N. Krstajić, S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 1291.
77. Ch. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993) 108.

78. Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 1857.
79. Ch. Comninellis, A. Nerini, *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 23.
80. S. Stucki, R. Kötz, B. Carcer, W. Suter, *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 99.
81. Y. J. Feng, X. Y. Li, *Water Research* **37** (2003) 2399.
82. E. J. M. O'Sullivan, J. R. White, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 2576.
83. S.-M. Lin, T.-C. Wen, *J. Appl. Electrochem.* **25** (1998) 73.
84. C.L.P.S. Zanta, A. R. de Andrade, J.F.C.Boots, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3333.
85. S.-H. Lee, P. Liu, H. M. Cheong, C. E. Tracy, S. K. Deb, *Solid St. Ionics* **165** (2003) 217.
86. P. A. Christensen, A. Hamnet, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, Springer, New York, 1994. \*
87. B. Li, A. R. Hillman, S. D. Lubetkin, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 2715.
88. N. Krstajić, M. Spasojević, R. Atanasoski, *Hemijska Industrija* **36** (1982) 121.
89. T. Arikawa, Y. Murakami, Y. Takasu, *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 511.
90. N. Krstajić, V. Jović, B. Bilen, Z. Nikolić, *Zaštita Materijala* **35** (1994) 12.
91. <http://www.denoraelectrodi.com/products/lida.asp>
92. K. Darowicki, S. Janicki, *Corr. Sci.* **41** (1999) 1165.
93. S.M.A. Shibli, V.S. Gireesh, S. George, *Corr. Sci.* **46** (2004) 819.
94. G. Chen, *Separ. Purif. Technol.* **38** (2004) 11.
95. J. Iniesta, E. Expósito, J. González-García, V. Montiel, A. Aldaz, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) D57.
96. C. Feng, K. Suzuki, S. Zhao, N. Sugiura, S. Shimada, T. Maekawa, *Biores. Technol.* **94** (2004) 21.
97. H. Al-Maznai, B. Conway, *J. Serb. Chem. Soc.* **66** (2001) 765.
98. F. Bruno, M. C. Pham, J. E. Dubois, *Electrochim. Acta* **22** (1977) 451.
99. S. H. Glarum, J. H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 2939.
100. S. H. Glarum, J. H. Marshall, M. Y. Hellman, G. N. Taylor, *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 81.
101. R. Lapuente, F. Cases, P. Garcés, E. Marallón, J. L. Vázquez, *J Electroanal. Chem.* **451** (1998) 163.
102. P. I. Iotov, S. V. Kalcheva, *J. Electroanal. Chem.* **442** (1998) 19.
103. M. S. Ureta-Zañatu, P. Bustos, M. C. Diez, M. L. Mora, C. Gutiérrez, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 2545.
104. W. Jedral, S. G. Merica, N. J. Bunce, *Electrochem. Comm.* **1** (1999) 108.
105. B. Conway, E. Ayranci, H. Al-Maznai, *Electrochim. Acta* **47** (2001) 705.
106. M. Sistiaga, A. R. Pierna, F. F. Marzo, A. Altube, A. Lorenzo, *Appl. Surface. Sci.* **133** (1998) 124.
107. J. Iniesta, P. A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldez, C. Comninellis, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3573.
108. P. L. Hagans, P. M. Natishan, B. R. Stoner, W. E. O'Grady, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) E298.

109. M. S. Ureta-Zañatu, P. Bustos, C. Berríos, M. C. Diez, M. L. Mora, C. Gutiérrez, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 2399.
110. J. L. Boudenne, O. Cerclier, J. Galéa, E. Van der Vlist, *Appl. Catalysis A: General* **143** (1996) 185.
111. M. Gattrell, D. Kirk, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 2736.
112. M. Musiani, C. Pagura, G. Mengoli, *Electrochim. Acta* **30** (1985) 501.
113. G. Mengoli, M. Musiani, *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 643C.
114. G. N. Martelli, R. Ornelas, G. Fajta, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 1551.
115. F. Beck, *Electrochim. Acta* **34** (1992) 811.
116. Lj. M. Gajić-Krstajić, T. Lj. Trišović, N. V. Krstajić, *Corr. Sci.*, **46** (2004) 65.
117. A. M. Namisnyk, *B.Sc. Thesis*, University of Technology, Sidney, Australia, 2003.
118. E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* **39** (2001) 937.
119. C.-C. Hu, C.-C. Wang, *J. Power Sources* **125** (2004) 299.
120. A. B. Fuertes, F. Pico, J. M. Rojo, *J. Power Sources* **133** (2004) 329.
121. A. Braun, J. Kohlbrecher, M. Bärtsch, B. Schnyder, R. Kötz, O. Haas, A. Wokaun, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 1105.
122. M. Ramani, B. Haran, R. White, B. Popov, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A374.
123. C.-C. Hu, C.-C. Wang, *Electrochem. Comm.* **4** (2002) 554.
124. J. H. Park, O. O. Park, *J. Power Sources* **109** (2002) 121.
125. J. H. Jang, S. Han, T. Hyeon, S. M. Oh, *J. Power Sources* **123** (2003) 79.
126. M. S. Dandekar, G. Arabale, K. Vijayamohanam, *J. Power Sources* **141** (2005) 198.
127. H. Kim, B. N. Popov, *J. Power Sources* **104** (2002) 52.
128. C.-C. Wang, C.-C. Hu, *Mater. Chem. Phys.* **83** (2004) 289.
129. Y. Sato, K. Yomogida, T. Nanaumi, K. Kobayakawa, Y. Ohsawa, M. Kawai, *Electrochem. Solid State Lett.* **3** (2000) 113.
130. J. Zhang, D. Jiang, B. Chen, J. Zhu, L. Jiang, H. Fang, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A1362.
131. C.-C. Hu, W.-C. Chen, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3469.
132. W.-C. Chen, C.-C. Hu, C.-C. Wang, C.-K. Min, *J. Power Sources* **125** (2004) 292.
133. T. Iwata, T. Hirose, A. Ueda, N. Sawtari, *Electrochem.* **69** (2001) 177.
134. C.-C. Hu, W.-C. Chen, K.-H. Chang, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A281.
135. W. X. Chen, G. Han, J. Y. Lee, Z. L. Liu, Z. D. Xu, *Acta Chim. Sin.* **61** (2003) 2033.
136. F. Cao, J. Prakash, *J. Power Sources* **92** (2001) 40.
137. X. M. Liu, X. G. Zhang, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 229.
138. E.-O. Chi, Y.-U. Kwon, S.-il Mho, *Bull. Korean Chem. Soc.* **18** (1997) 972.
139. Yu. Chizmadzev, Yu. Chirkov in: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry Vol. 6*, E. Yeager, J. Bockris, B. Conway, S. Sarangapani Eds., Ch. 5, Plenum press, New York, 1983.

140. C. A. Marozzi, A. C. Chialvo, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 2351.
141. S. K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.* **41** (1973) 491.
142. B. V. Tilak, C. G. Rader, S. K. Rangarajan, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1879.
143. J. L. Fernández, C. A. Marozzi, M. R. Gennaro de Chialvo, A. C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* **457** (1998) 109.
144. C. Gabrielli, Electrochemical Impedance Spectroscopy: Principles, Instrumentation and Applications, in *Physical Chemistry: Principles, Methods and Applications*, uredio I. Rubinstein, Marcel Dekker, New York, 1995, p. 243.
145. A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Ch. 9, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1980.
146. S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **36** (1991) 225.
147. W. H. Mulder, J. H. Sluytes, T. Pajkossy, I. Nyikos, *J. Electroanal. Chem.* **285** (1990) 103.
148. G. J. Brug, A. L. G. van Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* **176** (1984) 275.
149. V. D. Jović, B. M. Jović, *J. Electroanal. Chem.* **541** (2003) 12.
150. V. D. Jović, "Determination of the correct value of  $C_{dl}$  from the impedance results fitted by the commercially available software", [http://www.gamry.com/App\\_Notes/pdf/jovic.pdf](http://www.gamry.com/App_Notes/pdf/jovic.pdf) (i reference u radu), postavljeno ljubaznošću Gamry Instruments, Inc.
151. M. Boillot, S. Didierjean, F. Lapique, *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004) 1191.
152. Derek Johnson, ZView<sup>®</sup> Software, Help file, Copyright ©1990-2002 Scribner Associates, Inc.
153. R. de Levie, *Electrochim. Acta* **8** (1963) 751-780.
154. J-P. Candy, P. Fouilloux, M. Keddani, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 1029.
155. R. D. Armstrong, K. Edmondson, *J. Electroanal. Chem.* **63** (1975) 287.
156. H. Keiser, K. D. Beccu, M. A. Gutjahr, *Electrochim. Acta* **21** (1976) 539.
157. V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić, *Mater. Sci. Forum* **352** (2000) 117.
158. K. Kinoshita, *Carbon-Electrochemical and Physicochemical Properties*, Ch. 2, Wiley, New York, 1988.
159. L. Wang, P. Brazis, M. Rocci, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3298.
160. S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 263.
161. V. A. Alves, L. A. Silva, J. F. C. Boodts, *J. Applied Electrochem.* **28** (1998) 899.
162. L. M. Da Silva, L. A. De Faria, J. F. C. Boodts, *J. Electroanal. Chem.* **532** (2002) 141.
163. T. A. F. Lassali, J. F. C. Boodts, L. O. S. Bulhões, *J. Appl. Electrochem.* **30** (2000) 625.
164. P. Castelli, S. Trasatti, F. H. Pollak, W. E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.* **210** (1986) 189.
165. A. Terezo, J. Bisquert, E. Pereira, G. Garcia-Belmonte, *J. Electroanal. Chem.* **508** (2001) 59.
166. A. de Oliveira-Sousa, P. de Lima-Neto, *J. Braz. Chem. Soc.* **13** (2002) 218.
167. M. J. Thompson, P. J. Zeegers, *Tetrahedron* **45** (1989) 191.

168. H.-K. Song, J.-H. Sung, Y.-H. Jung, K.-H. Lee, Le H. Dao, M.-H. Kim, H.-N. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) E102.
169. J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N. S. Ferriols, P. Bogdanoff, E. C. Pereira, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 2287.
170. J. M. Elliott, J. R. Owen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 5653.
171. G. Chen, C. C. Waraksa, H. Cho, D. D. Macdonald, T. E. Mallouk, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) E423.
172. K.-W. Park, B.-K. Kwon, J.-H. Choi, I.-S. Park, Y.-M. Kim, Y.-E. Sung, *J. Power Sources* **109** (2002) 439.
173. D. Rolison, P. Hagans, K. Swider, J. Long, *Langmuir* **15** (1999) 774.
174. H. Fuess, *Fourth International Conference on Electrocatalysis*, Book of Abstracts, Como, Italy, 2002, p. 19.
175. J. Maruyama, I. Abe, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3381.
176. M.G. Sullivan, R. Kötz, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 308.
177. J. M. Miller, B. Dunn, *Langmuir* **15** (1999) 799.
178. L. M. Da Silva, L. A. De Faria, J. F. C. Boodts, *Electrochim. Acta* **47** (2001) 395.
179. V. Panić, A. Dekanski, G. Wang, M. Fedoroff, S. Milonjić, B. Nikolić, *J. Colloid Interface Sci.* **263** (2003) 68.
180. V. Panić, T. Vidaković, S. Gojković, A. Dekanski, S. Milonjić, B. Nikolić, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3789.
181. V. V. Panić, A. B. Dekanski, T. R. Vidaković, V. B. Mišković-Stanković, B. Jovanović, B. Ž. Nikolić, *J. Solid State Electrochem.* **9** (2005) 43.
182. V. Panić, A. Dekanski, V. B. Mišković-Stanković, S. Milonjić, B. Nikolić, *J. Electroanal. Chem.* **579** (2005) 67.
183. V. V. Panić, A. B. Dekanski, V. B. Mišković-Stanković, S. K. Milonjić, B. Ž. Nikolić, *J. Serb. Chem. Soc.* **68** (2003) 979.
184. V. Panić, A. Dekanski, S. Gojković, V. Mišković-Stanković, B. Nikolić, *Mater. Sci. Forum* **453-454** (2004) 133.
185. V. Panić, A. Dekanski, V. Mišković-Stanković, B. Nikolić, S. Milonjić, *Mater. Manufacturing Proc.* **20** (2005) 89.
186. V. Panić, A. Dekanski, S. Gojković, S. Milonjić, V. B. Mišković-Stanković, B. Nikolić, *Mater. Sci. Forum* **494** (2005) 235.



## KRATKA BIOGRAFIJA VLADIMIRA V. PANIĆA

Vladimir V. Panić rođen je 1969. godine u Zemunu. Osnovnu školu završio je u Novim Banovcima, a srednju školu u Zemunu 1988. godine. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisao je 1989. godine, a diplomirao je na Katedri za fizičku hemiju i elektrohemiju 1997. godine. Na istom fakultetu upisao je poslediplomske studije na profilu "Fizička hemija i elektrohemijsko inženjerstvo" 1997. godine. Magistarski rad sa naslovom «*Morfološke i elektrohemijske karakteristike titanskih anoda aktiviranih rutenijum(IV)-oksidom i titan(IV)-oksidom primenom sol-gel postupka*» odbranio je 2000. godine. U periodu od 1997. do 2000. godine radi na Katedri za fizičku hemiju i elektrohemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu kao istraživač-pripravnik i učestvuje u nastavi iz predmeta Fizička hemija i Elektrohemijsko inženjerstvo. Od 2000. godine zaposlen je u Centru za elektrohemiju Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu, kao istraživač-saradnik. Autor je i koautor četrnaest naučnih radova objavljenih u međunarodnim časopisima, jednog rada u domaćem časopisu i većeg broja radova saopštenih na domaćim i međunarodnim naučnim skupovima. Kao istraživač trenutno je angažovan na projektu pod nazivom "*Provodne oksidne prevlake u elektrokatalizi i superkondenzatorima*", koji finansira Ministarstvo za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije. Govori engleski jezik, a služi se francuskim i ruskim jezikom.



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Панић Владимир В.

### Изјављујем

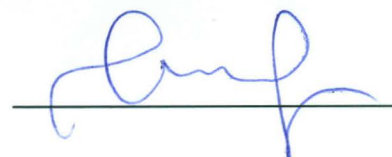
да је докторска дисертација под насловом

Електрокаталитичке и капацитивне карактеристике електрода на бази рутенијум-оксида

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, \_\_31.01.2014.\_\_\_\_\_



Прилог 2.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

### **Електрокаталитичке и капацитивне карактеристике електрода на бази рутенијум-оксида**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, \_\_\_\_\_ 31.01.2014. \_\_\_\_\_

Потпис

