

## ISPITIVANJE SUPERKONDENZATORSKIH SVOJSTAVA IMPREGNIRANOG UGLJENIČNOG PRAHA VELIKE POVRŠINE TEHNIKOM *ac* IMPEDANSE

Vladimir Panić, Aleksandar Dekanski, *IHTM-Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, P. fah 815, Beograd, Srbija i Crna Gora*  
Vesna B. Mišković-Stanković, Branislav Nikolić, *Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, P. fah 3503, YU-11120, Beograd, Srbija i Crna Gora*

**Sadržaj** – U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja kapacitivnih karakteristika ugljeniĉnog praha velike površine pod trgovaĉkim nazivom *Black Pearls 2000<sup>®</sup>* i odgovarajućeg nanokompozitnog materijala dobijenog impregnacijom ugljeniĉnog praha hidratiranim rutenijum-oksikom. Kapacitivna svojstva ugljeniĉnog praha mogu biti znatno poboljšana zahvaljujući prisustvu oksida koji poseduje pseudokapacitivne karakteristike u kiselim elektrolitima. Materijali su ispitivani tehnikama ciklične voltometrije i *ac* impedanse u rastvoru  $H_2SO_4$ , u formi tankog poroznog elektrodnog sloja. Kapacitivnost dobijenog kompozita i stepen impregnacije ugljeniĉnog praha zavisi od starosti oksidnog sola korišćenog za impregnaciju kao i od koncentracije oksidne faze u impregnirajućoj sredini. Simulacijom impedansnih karakteristika dobijenih kompozita i ugljeniĉnog nosaĉa ekvivalentnim elektriĉnim kolom dobijena je raspodela kapacitivnosti kroz porozni sloj materijala, koja ukazuje na frekventno razdvojene kapacitivne odzive elektrolitu lakše i teže dostupne spoljašnje, odnosno unutrašnje površine poroznog sloja. Impregnacijom ugljeniĉnog nosaĉa višesruko se povećava kapacitivnost spoljašnje površine, dok unutrašnja površina ugljeniĉnog nosaĉa biva impregnacijom potpuno isključena iz procesa punjenja/pražnjenja kondenzatora.

### 1. UVOD

Uranjanjem ĉvrstog elektronskog provodnika u vodeni rastvor elektrolita (jonskog provodnika) na granici faza uspostavlja se *elektrohemijski dvojni sloj*, kojeg karakteriše diskontinualna promena termodinamiĉkih veličina u odnosu na vrednosti u dodirnim fazama [1]. Zahvaljujući razlici u elektrohemijskim potencijalima između jona sa jedne i elektrona sa druge strane dvojnog sloja uspostavlja se Galvanijeva razlika elektriĉnih potencijala kroz dvojni sloj, naseljenog jonima i molekulima vode u karakteristiĉnom rasporedu. Dvojni sloj je razgraniĉen od faza na ĉijoj granici se uspostavlja planparalelnim jonskim ravnima (oblogama), a joni i molekuli koji ga naseljavaju daju mu dielektriĉne karakteristike. Elektrohemijski dvojni sloj je elektriĉno analogan kondenzatoru mikronske debljine. Specifiĉna kapacitivnost dvojnog sloja kreće se u ganicama od 10 do 30  $\mu F cm^{-2}$ .

Kapacitivnost poroznih elektrodnih materijala razvijene površine, na osnovu uobiĉajene vrednosti za specifiĉnu kapacitivnost, može da iznosi i do nekoliko stotina Farada po gramu, zbog ĉega se ova vrsta kondenzatorskih materijala naziva *elektrohemijskim superkondenzatorima* [2]. U ovu svrhu najĉešće se istraţuju i primenjuju materijali na bazi ugljeniĉnih prahova velike realne površine ( $100-2000 m^2 g^{-1}$ ) [3], koji spadaju u tzv. dvoslojne elektrohemijske superkondenzatore. Međutim, u novije vreme predmet istraţivanja su materijali ĉija se kapacitivnost zasniva na Faradejskim procesima, sa razmenom elektrona između elektrolita i elektrode [2]. Ovu vrstu materijala provodni polimeri i oksidi nekih matala. Pomenuti procesi odigravaju se reverzibilno u oblasti potencijala punjenja/pražnjenja i ne prouzrokuju hemijsku transformaciju materijala, uz linearnu zavisnost razmenjene koliĉine naelektrisanja od vremena. Ovo su karakteristike kondenzatora, a kapacitivnost zasnovana na redoks elektrohemijskom procesu naziva se pseudokapacitivnost. U kompozitnim superkondenzatorskim materijalima kapacitivnost dvojnog

sloja ugljeniĉnog praha kombinuje se sa pseudokapacitivnošću nanostrukturnih oksida.

Hidratirani rutenijum-oksikid je jedan od osnovnih oksidnih superkondenzatorskih materijala sa visokom vrednošću pseudokapacitivnosti koja potiče od redoks prelaza rutenijuma uz uĉešće protona iz rastvora:



Pseudokapacitivnost dihidrata rutenijum-oksida na osnovu jednaĉine (1) teorijski iznosi  $1150 F g^{-1}$ , dok je najveća eksperimentalno izmerena vrednost  $720 F g^{-1}$  [4]. Kapacitivnost rutenijum-oksida zavisi od stepena hidratacije i kristaliniĉnosti, koji su opet funkcija uslova dobijanja oksida, odnosno kompozita [4,5]. Primenom nanotehnologija dobijanja oksida, kao što je sol-gel postupak [6], bitno se može uticati na kapacitivne karakteristike ovih materijala.

Cilj ovog rada je da prikaţe rezultate impregnacije ugljeniĉnog praha velike površine hidratiranim rutenijum-oksikom,  $RuO_x$ , polazeći od oksidnog sola, dobijenog pod razliĉitim uslovima procesom forsirane hidrolize rutenijum-hlorida. Kapacitivne karakteristike dobijenog kompozita ispitivane su u vodenom rastvoru  $H_2SO_4$  na potencijalima u oblasti elektrohemijske stabilnosti elektrolita, pri sinusnom potenciodinamiĉkom procesu punjenja/pražnjenja, tehnikom spektroskopije elektrohemijske impedanse (SEI).

### 2. EKSPERIMENTI

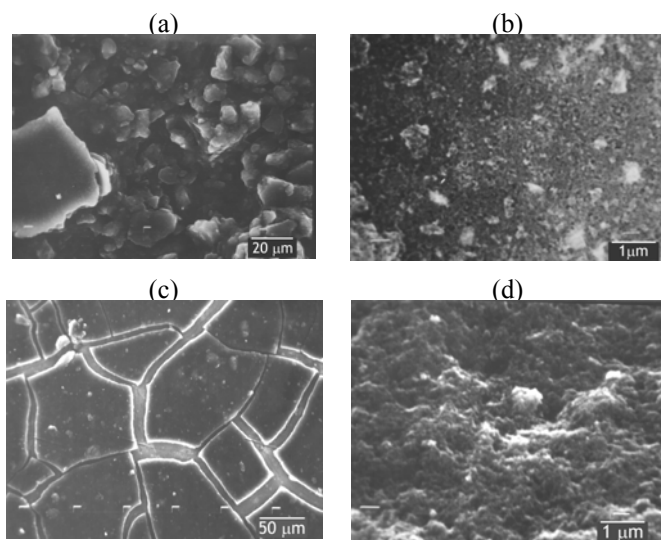
$RuO_x$  sol dobijen je forsiranom hidrolizom  $10 g dm^{-3}$   $RuCl_3$  u vodenom rastvoru  $HCl$  ( $0,27 mol dm^{-3}$ ) pri temperaturi kljuĉanja [7]. Proces formiranja sola trajao je (starost sola,  $t_s$ ) 2,5, 8 i 46 ĉasova, ĉime se dobijaju oksidne ĉestice razliĉitih veličina [8]. Ugljeniĉno-oksidni kompozit,  $BP/RuO_x$ , dobijen je impregnacijom komercijalnog ugljeniĉnog praha *Black Pearls 2000<sup>®</sup>* (Cabot Corp., Canada,  $1745 m^2 g^{-1}$ , BP) ultrazvuĉnim tretmanom smeše disperzije ugljeniĉnog praha i oksidnog sola. Ugljeniĉni prah je prethodno dispergovan u vodenom rastvoru  $HCl$  ( $0,27 mol dm^{-3}$ ). Koncentracija oksidne faze u impregnirajućoj sredini,  $c_{1S}$ , iznosila je  $2,2 g dm^{-3}$ . Nakon odvajanja dobijenog kompozita od impregnirajuće sredine, kompozit je sušen na temperaturi od  $120 ^\circ C$  na vazduhu tokom 24 ĉasa. Sloj kompozita na odgovarajućem strujnom konektoru dobijen je nanošenjem vodene suspenzije dobijenog kompozita, pripremljene ultrazvuĉnim tretmanom, i otparavanjem vode na sobnoj temperaturi. Preko formiranog sloja kompozita nanet je sloj Nafiona<sup>®</sup>, da bi se izbeglo eventualno odvajanje sloja nakon potapanja elektrode u elektrolit.

Morfologija formiranog sloja kompozita kao i ugljeniĉnog nosaĉa ispitivana je skenirajućim elektronskim mikroskopom. Kapacitivne karakteristike dobijenog kompozita i ugljeniĉnog nosaĉa u formi elektrodnog sloja ispitivane su u  $1,0 mol dm^{-3}$   $H_2SO_4$  na sobnoj temperaturi tehnikom SEI. Elektrohemijska ĉelija sastojala se od platinske mreţice kao pomoćne elektrode i referentne zasićene kalomelove elektrode (ZKE). Svi potencijali u radu iskazani su prema ZKE. CV i SEI merenja obavljena su na potenciostatu/galvanostatu marke PAR (Princeton Applied Research), model 273A, i *lock-in* pojaĉi-

vaču PAR 5301. SEI odziv elektrodnog sloja registrovan je pri sinusnom ulaznom signalu potencijala amplitude od 5 mV (*peak-to-peak*) oko vrednosti potencijala od 0,55 V. Simulacija registrovanih SEI podataka ekvivalentnim kolom obavljena je računarskim programom Z-View® [9].

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Tipični mikroskopski izgledi površine ugljeničnog nosača BP i BP/RuO<sub>x</sub> kompozita, u formi sloja nastalog otparavanjem suspenzije, prikazani su na Sl. 1. Ugljenični nosač BP ima strukturu nasumice raspoređenih aglomerata nepravilnog oblika i različite veličine, od 10 do 60 μm (Sl.1a). Takođe se uočava i pojava karakterističnih šupljina prečnika i do oko 40 μm. Tipični izgled površine aglomerata, prikazan na Sl.1b, ukazuje na to da se aglomerati sastoje od uniformne porozne matrice finih 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 međučestične šupljine. Ovakvo tumačenje izgleda površine u skladu je sa literaturnim navodima [3].

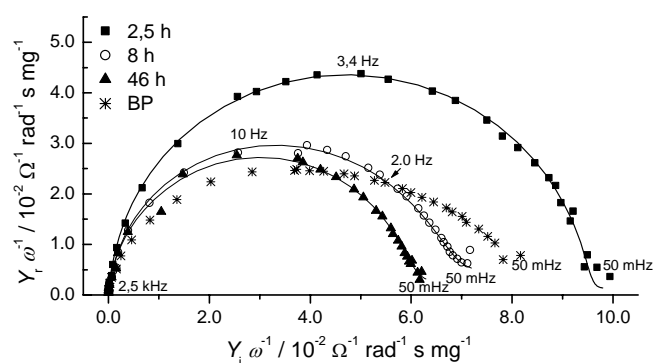


Sl.1. Tipični mikroskopski snimci površine sloja ugljeničnog nosača BP (a i b) i kompozita BP/RuO<sub>x</sub> ( $t_s = 46$  h)(c i d) pri različitim uvećanjima.

Kompozitni sloj javlja se u formi ostrva razdvojenih pukotinama (Sl.1c). Način nagomilavanja čestica u makroskopske skupine potpuno se razlikuje za kompozit i ugljenični nosač, što je posledica fino raspoređenog oksida na površini čestica nosača. Izgled kompaktnog dela kompozitnog materijala, fine strukture, koji je prikazan na Sl.1d, podseća na izgled kompaktnog dela ugljeničnog nosača pri istom uvećanju (Sl.1b), međutim kod kompozita zrna nisu tako jasno definisana. Ovo je posledica prisustva oksidnih čestica na površini ugljeničnih zrna.

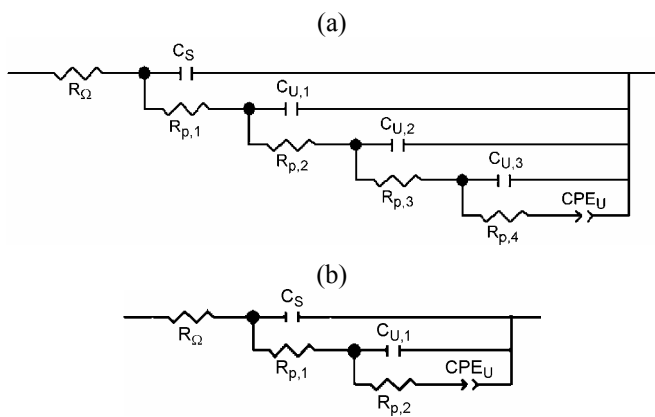
Admitansni dijagrami dobijenih kompozita u kompleksnoj ravni, sa komponentama admitancije svedenim na jediničnu masu kompozita i ugaonu učestanost, upoređeni su sa odgovarajućim dijagramom ugljeničnog nosača na Sl. 2. Admitansni dijagrami se sastoje od kapacitivnih polukrugova, čiji poluprečnik opada sa starošću sola od kojeg je napravljen kompozit. Ovo znači da kapacitivnost kompozita opada sa starošću sola zbog ukрупnjavanja oksidnih čestica tokom starenja. Formiranje krupnijih čestica tokom starenja sola takođe se ogleda i u učestanosti pri kojoj admitansa dostiže najveću vrednost. Ova učestanost raste sa starošću sola zbog lakšeg pristupa elektrolita razuđenijoj strukturi kompozita

koji sadrži krupnije oksidne čestice. Za razliku od kompozita, admitansni dijagram ugljeničnog nosača se sastoji od najmanje dva kapacitivna polukruga. Pri učestanostima većim od 2,0 Hz najmanje vrednosti admitanse registruju se za ugljenični nosač. Ovo ukazuje na to da delovi površine kompozita kojima elektrolit lako pristupa imaju veću kapacitivnost od odgovarajuće površine ugljeničnog nosača, zbog prisustva oksidnih čestica na ovim delovima površine. Međutim, pri učestanostima manjim od 2,0 Hz admitansa ugljeničnog nosača postaje znatno veća od admitanse BP/RuO<sub>x</sub> 8h, a pogotovo od BP/RuO<sub>x</sub> 46h kompozita, zbog pojave dodatnog kapacitivnog polukruga koji ne postoji u admitansnim dijagramima kompozita. Ovo upravo znači da je kapacitivnost ugljeničnog nosača pri učestanostima manjim od 2,0 Hz veća od kapacitivnosti BP/RuO<sub>x</sub> 8h i BP/RuO<sub>x</sub> 46h kompozita, odnosno približno jednaka kapacitivnosti BP/RuO<sub>x</sub> 2,5h kompozita, pošto je ukupna kapacitivnost ugljeničnog nosača jednaka zbiru kapacitivnosti predstavljenih kapacitivnim polukrugovima.



Sl.2. Admitansni dijagrami u kompleksnoj ravni za BP/RuO<sub>x</sub> kompozite dobijene iz oksidnih solova različite starosti ( $c_s = 2,2$  g dm<sup>-3</sup>).

S obzirom na oblik admitansnih dijagrama (Sl.2), osnovu za simulaciju SEI podataka činilo je ekvivalentno električno kolo tipa transmisionne linije [2]. Za simulaciju SEI podataka za ugljenik, zadovoljavajuće rezultate, prikazane linijom na Sl. 2, dalo je kolo tipa transmisionne linije petog reda, odnosno sa pet transmisionnih grana, koje je prikazano na Sl. 3a. Impedansno ponašanje kompozita zadovoljavajuće opisuju tri transmisionne grane, Sl. 3b, što znači da se kompozit sastoji od manjeg broja grupa pora sa sličnom morfologijom čije površine učestvuju u kapacitivnom odzivu. Kvalitativna razlika između kompozita i ugljeničnog nosača jeste u prisustvu oksidne faze, pa bi se i očekivala komplikovanija morfologija pora kod kompozita. Međutim, sa aspekta kapacitivnih karakteristika to nije slučaj. S obzirom na to da transmisionna 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.3 imaju sledeće fizičko značenje. Otpornost elektrolita u prielektrodnom sloju odgovara otporniku  $R_{\Omega}$ , dok je otpornost elektrolita u porama porozog sloja predstavljena otpornicima  $R_{p,n}$  ( $n = 1,2,\dots$ ). Broj  $R_{p,n}$  otpornika u  $n$  zasebnih transmisionnih grana zavisi od broja različitih grupa pora određene morfologije (geometrija poprečnog preseka, ekvivalentni prečnik, dužina i tortuoznost). 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,  $CPE_U$ . Ovaj element iskazuje dimenzionalnost kompletne unutrašnje površine. Kondenzator  $C_s$  opisuje kapacitivnost spoljašnje, elektrolitu direktno dostupne, površine elektrodnog sloja.



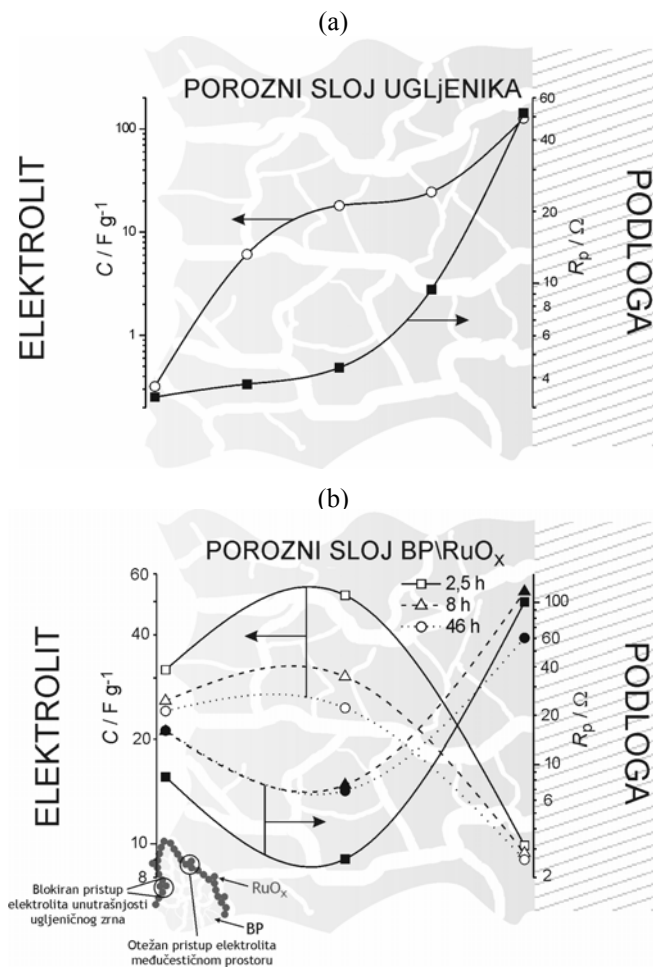
Sl.3. Ekvivalentna električna kola koja simuliraju impedansno ponašanje ugljeničnog nosača BP (a) i BP/RuO<sub>x</sub> kompozita (b).

Vrednosti kapacitivnosti i otpornosti u porama, dobijene simulacijom impedansnih podataka, daju raspodelu ovih veličina kroz porozni elektrodni sloj. Ilustracija raspodele kapacitivnosti i otpornosti u porama kroz sloj prikazana je na Sl. 4. Kapacitivnost sloja ugljenika BP raste idući od spoljašnje površine ka unutrašnjosti sloja uz neznatan porast otpornosti u porama (Sl. 4a). Imajući u vidu mikroskopski snimak sloja (Sl. 1a), zaključuje se da kapacitivnost raste usled doprinosa površine iz unutrašnjosti sloja koja je lako dostupna elektrolitu kroz makropore veličine od oko 40 μm, koje se uočavaju na Sl. 1a. U određenom frekventnom opsegu koji odgovara vremenskim konstantama transmisionih grana 3 i 4 vrednosti kapacitivnosti su slične, pa 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 zbira kapacitivnost do četvrtre grane odnosi na spoljašnju površinu i na delove unutrašnje površine koju čine makro i dve vrste mikro pora koje čine prostor između krupnih čestica uočenih na Sl. 1a. Pri dovoljno niskim frekvencijama 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, koja je teško dostupna elektrolitu. Ukupna kapacitivnost sloja iznosi 175 F g<sup>-1</sup>.

Spoljašnja kapacitivnost kompozita, C<sub>S</sub> (prva vrednost kapacitivnosti u smeru elektrolit→podloga na Sl. 4b), je za oko dva reda veličina veća od spoljašnje kapacitivnosti ugljeničnog nosača (Sl. 4a), i opada sa starošću sola. Znatno veća spoljašnja kapacitivnost kompozita u odnosu na ugljenični nosač je posledica prisustva čestica oksida, impregniranih u spoljašnju površinu ugljeničnih zrna, i jednaka je zbiru pseudokapacitivnosti i kapacitivnosti dvojnog sloja na granici faza elektrolit/oksid. Oksidne čestice rastu sa starošću sola, što pruzrokuje smanjenje kapacitivnosti dvojnog sloja, pa spoljašnja kapacitivnost opada sa starenjem sola. 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<sub>U,1</sub> + C<sub>U,2</sub>) unutrašnjih kapacitivnosti ugljeničnog nosača, osim za BP/RuO<sub>x</sub> 2,5h kompozit, čija je unutašnja kapacitivnost veća nego za ugljenični nosač.

Opadanju unutrašnje kapacitivnosti kompozita sa starošću sola odgovara porast otpornosti u porama, R<sub>p,2</sub>. Ova otpornost u porama BP/RuO<sub>x</sub> 2,5h kompozita odgovara otpornostima R<sub>p,1</sub> i R<sub>p,2</sub> ugljeničnog nosača, dok su otpornosti u porama BP/RuO<sub>x</sub> 8h i BP/RuO<sub>x</sub> 46h veće nego za ugljenični nosač. Ovo je posledica smanjenja zapremine mikropora koje čine

međučestični prostor u kojem su prisutne čestice oksida, pa je pristup elektrolita ovom prostoru otežan (Sl. 4b, ilustracija). Čestice oksida u BP/RuO<sub>x</sub> 2,5h 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 smeštih u međučestičnom prostoru.



Sl.4. Raspodela kapacitivnosti i otpornosti u porama kroz porozni sloj BP (a) i BP/RuO<sub>x</sub> kompozita dobijenih iz oksidnog sola različite starosti i ilustracija morfologije kompozita (b).

Unutrašnja kapacitivnost kompozita predstavljena elementom sa konstantnim faznim pomerajem u trećoj grani ekvivalentnog kola sa Sl. 3b (treća vrednost u smeru elektrolit→podloga na Sl.4b) znatno je manja od unutrašnje kapacitivnosti iz druge grane i slična je za sve kompozite, bez obzira na starost upotrebljenog sola. Ova vrednost kapacitivnosti je takođe za oko red veličine manja i od odgovarajuće vrednosti za ugljenični nosač (Sl.4a). Međutim, otpornost u porama, R<sub>p,2</sub> je slična vrednosti R<sub>p,3</sub> za ugljenični nosač, a gotovo identična sa ovom u slučaju kompozita BP/RuO<sub>x</sub> 46h. Ovo znači da se kapacitivnost C<sub>U,2</sub> odnosi na morfološki slične delove poroznog sloja kompozita i ugljeničnog nosača, i to one koje odgovaraju površini u unutrašnjosti ugljeničnih zrna. U ovim delovima površine ne dolazi do impregnacije ugljeničnog nosača zbog toga što su čestice oksida krupnije od otvora pora koje vode ka ovoj površini. Oksidne čestice, prisutne na površini ugljeničnih zrna koja se vide na Sl. 1a, zatvaraju pore na površini zrna i onemogućuju pristup elektrolita poroznoj strukturi zrna. Ovi delovi ugljeničnog nosača kapacitivno su neaktivni u kompozitu, zbog čega su vrednosti unutrašnje kapacitivnosti

C<sub>U,2</sub> kompozita znatno manje od odgovarajuće vrednosti za ugljenični nosač.

#### 4. ZAKLJUČAK

RuO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>/ugljenični kompozitni superkapacitivni materijali dobijeni su impregnacijom ugljeničnog praha čvrstom fazom neorganskog oksidnog sola. Tehnikom spektroskopije elektrohemijske impedanse ispitivane su kapacitivne karakteristike ugljeničnog praha i dobijenih RuO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>/ugljeničnih kompozitnih materijala. Na osnovu simulacije impedansnih podataka ekvivalentnim električnim kolom tipa transmisionne linije i mikroskopskih snimaka uzraka utvrđeno je da mala koncentracija oksidne faze u impregnirajućoj sredini pri dobijanju BP/RuO<sub>x</sub> kompozita dovodi do impregnacije spoljašnje površine ugljeničnog nosača i povećanja odgovarajuće spoljašnje kapacitivnosti, međutim oksid na površini ugljeničnih zrna zatvara pristup elektrolita unutrašnjoj površini ugljenika. Ovo ima za posledicu da je unutrašnja kapacitivnost dobijenih kompozita manja od odgovarajuće kapacitivnosti ugljeničnog praha. Kompoziti dobijeni iz solova koji su kraće starili imaju veću kapacitivnost zbog sitnozrnije strukture oksida.

#### LITERATURA

- [1] J. O'M. Bockris, "Modern Electrochemistry", Vol. 2, Plenum Publishers, New York, 1970.
- [2] B. Conway, "Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications", Plenum Publishers, New York, 1999.
- [3] K. Kinoshita, "Carbon-Electrochemical and Physicochemical Properties", Wiley, New York, 1988.
- [4] J.P. Zheng, T.R. Jow, "A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors", *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L6.
- [5] M. Ramani, B. Haran, R. White, B. Popov, "Synthesis and Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide-Carbon Supercapacitors", *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A374.
- [6] V. Panić, T. Vidaković, S. Gojković, A. Dekanski, S. Milonjić, B. Nikolić, "The properties of carbon-supported hydrous ruthenium oxide obtained from RuO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> sol", *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3805.
- [7] V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić, "RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Coated Titanium Anodes Obtained by the Sol-Gel Procedure and Their Electrochemical Behavior in the Chlorine Evolution Reaction", *Colloids Surfaces A* 157 (1999) 259.
- [8] E. Matijević, M. Budnik and L. Meites, "Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution", *J. Colloid Interface Sci.* 61 (1977) 302.
- [9] Derek Johnson, *ZView® Software*, Copyright ©1990-2002 Scribner Associates, Inc.

**Abstract** – Capacitive properties of the commercial high-surface area carbon black Black Pearls 2000<sup>®</sup> and nanocomposite material prepared by the impregnation of carbon black by hydrous ruthenium-oxide are investigated. Capacitive characteristics of carbon black are considerably improved by the presence of the oxide, owing to its pseudocapacitive behavior in acid solution. The materials in the form of thin electrode layer were investigated by cyclic voltammetry and ac impedance measurements in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte. Composite capacitance as well as the degree of impregnation depends on the aging time of oxide sol used for the impregnation and on oxide concentration in the impregnating medium. The fitting of impedance data by appropriate equivalent electrical circuits gave the in-depth capacitance profile of porous electrode layers, which indicates the frequency-separated capacitive responses of the inner and outer layer surfaces, with different electrolyte accessibility. The impregnation results in considerable increase of the outer-surface capacitances of carbon black, while its inner surface is completely expelled from the charging/discharging processes of the composite.

#### INVESTIGATION OF THE SUPERCAPACITIVE PROPERTIES OF THE IMPREGNATED HIGH-SURFACE-AREA CARBON BLACK BY *ac* IMPEDANCE TECHNIQUE

Vladimir Panić, Aleksandar Dekanski, Vesna B. Mišković-Stanković, Branislav Nikolić