Stefan Stojku

Ispitivanje elektrohemijskih svojstava vanadijum(V)-oksida modifikovanog Fe²⁺ i Fe³⁺ jonima u vodenim rastvorima Li⁺ i Mg²⁺ jona

U ovom eksperimentalnom istraživanju je pokazano da modifikacija vanadijum-oksida (V2O5) vodonik--peroksidom i dopovanje jonima gvožđa (Fe^{2+} i Fe^{3+}) značajno menjaju elektrohemijske osobine materijala. V₂O₅ je modifikovan različitim količinama vodonik-peroksida. Pri tome je odnos količina polaznog materijala i jona dopanta održavan konstantnim (1.5%). Pokazano je da je ovako modifikovani V₂O₅ termički stabilan u intervalu temperatura (od 20 do 140°C) koje su korišćene u eksperimentima tokom sinteze i pripreme elektroda. Stacionarnom metodom elektrokinetičih merenja vršena su ispitivanja interkalcije litijumovih jona u sintetisane materijale. Merenja su rađena u dvoelektrodnom sistemu, pri čemu su kao elektroliti korišćeni zasićeni vodeni rastvori litijum-perhlorata i magnezijum-nitrata. Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da najpovoljniji efekat na interkalaciona svojstva modifikovanog V₂O₅ daje dopovanje jonima Fe³⁺, pri korišćenju magnezijum-nitrata kao elektrolita. U ovom slučaju brzina procesa interkalacije litijumovih jona je višestruko povećana u poređenju sa drugim ispitivanim materijalima.

žnjenja. Otkrićem uspešne interkalacije (proces ugradnje jona iz elektrolita u kristalnu strukturu elektrode) Li⁺ jona u LiMn₂O₄ u vodenim elektrolitima (Li et al. 1994), punjive baterije bazirane na istom principu postale su predmet izučavanja elektrohemije. Vodene punjive litijum-jonske baterije (eng. aqueous rechargeable lithium-ion battery, ARLB) potencijalno su naprednije od onih sa organskim elektrolitom u pogledu zaštite zdravlja, životne okoline i jednostavnije proizvodnje. Takođe, vodeni rastvori elektrolita u poređenju sa organskim imaju mnogo veći koeficijent protoka mase (Wang et al. 2007). S druge strane, problemi u razvoju komercijalnih litijum-jonskih baterija sa vodenim elektrolitom su visok stepen samopražnjenja ovih baterija i ograničenost radnog potecijala naponom razlaganja vode. Takođe je problem pronalaženje odgovarajućeg para katodnog i anodnog materijala koji će omogućiti efikasnu interakalaciju i deinterkalaciju litijuma u toku rada baterije.

Vanadijum(V)-oksid je materijal koji ima sposobnost interkalacije jona i kao takav ima potencijalnu primenu u elektrohemijskim izvorima električne struje. V₂O₅ ima slojevitu kristalnu strukturu koja omogućava interkalaciju katjona između susednih slojeva. Proces interkalacije katjona u V₂O₅ praćen je promenom međuravanskih rastojanja unutar slojevite kristalne strukture vanadijum(V)-oksida. Ovom prilikom dolazi i do promene boje materijala usled promene valence vanadijumovih jona (Takahashi et al. 2006). Prilikom interkalacije (ugradnje) jona Li⁺ u strukturu V₂O₅ oksida dolazi do skladištenja električne energije u vidu hemijskog potencijala. Ova energija se oslobođa kada joni Li⁺ napuštaju Li_xV₂O₅ strukturu. Za primenu u elektrohemiji bitni parametri su brzina punjenja/pražnjenja baterije, kao i kapacitet energije koja se skladišti. Do

Uvod

Punjive litijum—jonske baterije sa organskim elektrolitima imaju veliku komercijalnu primenu zbog svojih kvaliteta u vidu velike gustine energije, visokog radnog potencijala i malog stepena samopra-

Stefan Stojku (1994), Glogonj (Pančevo), Školska 159, učenik 2. razreda Gimnazije "Uroš Predić" u Pančevu interkalacije jona dolazi samo u površinskom sloju materijala, pa je poželjno da materijal ima visok odnos površina/zapremina čestice, kako bi se obezbedio veći kapacitet materijala. Kraća difuzna rastojanja obezbeđuju brže procese punjenja i pražnjenja baterija. Zato se najčešće koriste dosta fini prahovi (čestice dimenzija reda nanometra), kako bi se obezbedio veći kapacitet.

Pokazano je da se vanadijum(V)-oksid sol-gel postupkom može modifikovati na takav način da mu se kulonski kapacitet značajno poveća, pri čemu tako modifikovani materijal zadržava sposobnost interkalacije litijumovih jona iz vodenih rastvora litijumovih soli (Stojković et al. 2009). Pored različitih procesa modifikacije vanadijum(V)-oksida, poboljšanje elektrohemijskih svojstava ovog sintetisanog materijala može se postići i dopovanje jonima prelaznih metala. Objašnjenje ovog fenomena leži u unošenju defekata u kristalnu strukturu V₂O₅ usled prisustva stranih atoma i povećanju njegove provodljivosti. Defekti uneseni u kristalnu rešetku elektrodnog materijala doprinose stabilnosti materijala, a s druge strane formiraju rastresitiju strukturu i time olakšavaju interkalaciju stranih jona.

Cilj rada je bio da se sistematski ispita kako modifikacija komercijalnog vanadijum(V)-oksida sol-gel postupkom i dopiranje Fe³⁺ i Fe²⁺ jonima utiče na elektrohemijska svojstva dobijenih proizvoda.

Materijal i metode

Sinteza uzoraka. čist vanadijum(V)-oksida (p. a.; Carlo Erba) modifikovan je mešanjem sa 30% vodenim rastvorom vodonik-peroksida (p. a., NRK Inženjering Beograd), praćeno dopovanjem Fe³⁺ i Fe²⁺ jonima. Ovako modifikovani materijal je dalje poslužio za pravljenje elektroda. Napravljene su dve različite serije gelova prema sledećem protokolu.

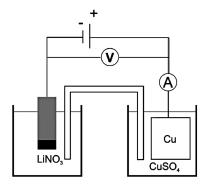
Prva serija. U pet čaša od 250 mL odmereno je po 250 mg vanadijum(V)-oksida. U svaku čašu je dodat 30% vodeni rastvor vodonik-peroksida i to u prvu 6 mL, drugu 9 mL, treću 12 mL, četvrtu 15 mL i petu 18 mL. Nakon egzotermne reakcije koja je trajala oko 10 min, dobijen je tamnocrveni gel, koji je dopovan jonima gvožđa(III), dodavanjem soli FeCl₃ (p. a., Merck), u obliku 1M rastvora, tako da masa jona Fe³⁺ iznosi 1.5% mase vanadijum(V)-oksida. Gel je ostavljen da stari 6 h, a zatim sušen na 120°C u sušnici 12 h. Nakon toga, po 50 mg svakog gela je preneseno u epruvete gde je po-

mešano sa 25 mg amorfnog ugljenika (XC-72) nakon čega je dodato 664 μ L PVDF-a (polvinilidendifluorid). Na ovaj način maseni odnos aktivnog materijala, amorfnog ugljenika i polimernog veziva bio je 60 : 30 : 10 za sve ispitivane matrijale. Smeše su zatím mešane 1.5 h u ultrazvučnom kupatilu.

Druga serija pripremljena je na isti način, osim što su gelovi dopirani jonima Fe²⁺, umesto Fe³⁺, dodavanjem soli FeSO₄ (p. a., MP Hemija) u obliku 1 M rastvora.

Pripremanje elektroda. Od svakog sintetisanog gela napravljene su po dve elektrode. Gel je u tankom sloju nanošen na bakarne pločice koje su zatim sušene 12 h na 140 °C.

Snimanje stacionarnih I-E krivih. Elektrokinetička merenja vršena su u dielektrodnom sistemu (slika 1). Merenja su vršena stacionarnom metodom (Janković et al. 2008). Kao radne korišćene su elektrode izrađene na opisan način, a kao pomoćna i referentna korišćena je bakarna elektroda. Rastvor unutrašnjeg elektrolita radne elektrode bio je, u dve serije, zasićen rastvor litijum-perhlorata (p. a., Merck), a u druge dve, zasićen rastvor magnezijum-nitrata (p. a., Merck), dok je elektrolit pomoćne elektrode bio zasićen rastvor bakar(II)-sulfata (p. a., Kemika). Kao izvor jednosmerne električne struje korišćen je uređaj Voltcraft - Universal System MS-9150. Za svaku elektrodu merena je jačina električne struje u kolu pomoću ampermetra, (Iskra Unimer 3) u zavisnosti od napona između elektroda koji je podešavan u



Slika 1. Shema aparature

Figure 1. Instrumental setup

opsegu od 0–1,5 V. Čaše sa elektrodama bile su povezane elektrolitičkim mostom koji je sadržao rastvor kalijum–hlorida (p. a., Zorka Šabac).

Snimanje rendgenograma praškastih uzoraka. Kristalna struktura nekih modifikovanih uzoraka ispitana je pomoću difrakcije x-zraka. Rengenogrami uzoraka su dobijeni pomoću Philips 1710 difraktometra, korišćenjem Cu Kα izvora x-zraka (34 kV, 20 mA), u opsegu uglova 2θ od 10° do 70°, sa korakom 0.05°, i vremenom ekspozicije od 5 sekundi po koraku.

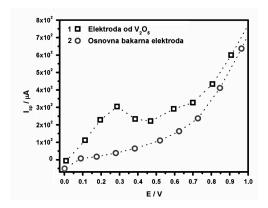
Rezultati i diskusija

Ispitivanje podobnosti elektrohemijskog sistema za merenje

Iz literature je poznato (Janković *et al.* 2008) da stacionarna metoda elektrohemijskih merenja ima ograničenu primenljivost za sisteme kod kojih dolazi do formiranja novih faza u toku elektrohemijske reakcije. Da bismo opravdali primenu korišćenog sistema i metode merenja potrebno je prodiskutovati nekoliko važnih pitanja.

Kao prvo, korišćeni dvoelektrodni sistem je primenjen imajući u vidu da je potencijal Cu elektrode u zasićenom rastvoru CuSO₄ skoro konstantan bez obzira na struju koja protiče kroz elektrodu. To je uslovljeno činjenicom da je rastvorljivost CuSO4 bliska jediničnoj, pa u uslovima bezstrujnosti, prema Nernstovoj jednačini, potencijal odgovara standardnom (formalnom) potencijalu Cu/Cu²⁺ elektrode. U opisanim eksperimentima bakarna elektroda je korišćena kao anoda, i ona se tokom vremena rastvarala. Pošto su reakcije anodne oksidacije metala izuzetno brze (Janković et al. 2008) ova elektroda se ne polarizuje u toku merenja pa se sve promene radnog napona ostvaruju na granici radna elektroda/elektrolit. Na ovaj način korišćeni dvoelektrodni sistem efektivno zamenjuje troelektrodni sistem koji sadrži pored radne i pomoćnu i referentnu elektrodu.

Korišćenje stacionarne metode elektrohemijskih merenja opravdavamo dobijenim rezultatima za čist V_2O_5 (slika 2). Efekat interkalacije litijumovih jona je jasno vidljiv. S obzirom da jednom korišćenu elektrodu nije bilo moguće ponovo ciklirati (jer se sastav materijala menja) od svakog sintetisanog gela pripremljene su dve elektrode, a prezentovani rezultati su srednje vrednosti ova dva merenja. Pored toga, u toku eksperimenata posebna pažnja je poklo-



Slika 2. Stacionarne I–E krive čistog vanadijum(V)-oksida (1) i osnovne bakarne elektrode (2) na koju su nanošeni materijali koji su ispitivani. Ove krive korišćene su kao referentne pri daljem elektrohemijskom ispitivanju.

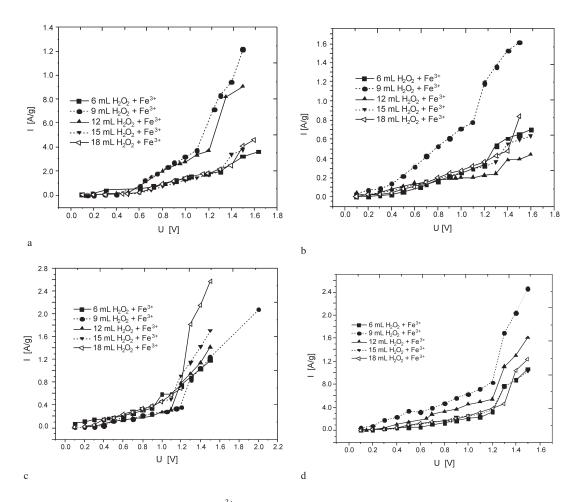
Figure 2. Stationary I-E graphs of pure vanadium(V)-oxide (1) and main copper electrode (2) which the analyzed materials were deposited to. These graphs were used as a reference for further electrochemical analysis.

njena tome da potencijali do kojih se različiti materijali polarizuju koincidiraju i da se očitavanje struje uvek vrši nakon tačno definisanog vremena od trenutka polarizacije. U toku celog trajanja istraživanja mehanička stabilnost mernog sistema je pažljivo čuvana. Merene vrednosti struje su date po jedinici mase korišćenog materijala kako bi se moglo vršiti poređenje elektrohemijskih osobina materijala.

Rezultati elektrohemijskog ispitivanja sintetisanih materijala

Rezultati elektrohemijskih merenja su prikazani na slici 3 (a-d).

U prvoj kombinaciji elektroda i elektrolita (slika 3a), korišćena je elektroda dopirana Fe³⁺ jonima, a kao elektrolit je korišćen litijum-perhlorat. Najbolji rezultat pokazuje serija elektroda čiji je gel sintetisan dodavanjem 9 mL 30% vodenog rastvora vodonik-peroksida čistom oksidu V₂O₅. Primećuje se da postoji minimalna razlika između serija sintetisanih dodavanjem 18, 15 i 6 mL vodonik-peroksida. Kod elektroda sa najboljim elektrohemijskim osobinama može se primetiti nagli rast jačine struje u opsegu 1.1 do 1.2 V.



Slika 3. I-E krive serije dopovane jonima Fe³⁺: unutrašnji rastvor litijum-perhlorat (a) i magnezijum-nitrat (c); I-E krive serije dopovane jonima Fe²⁺: unutrašnji rastvor litijum-perhlorat (b) i magnezijum-nitrat (d)

Figure 3. I-E graphs of the set doped with Fe3+: inner solution lithium-perchlorate (a) and magnesium-nitrate (c); I-E graphs of the set doped with Fe2+: inner solution lithium-perchlorate (b) and magnesium-nitrate (d).

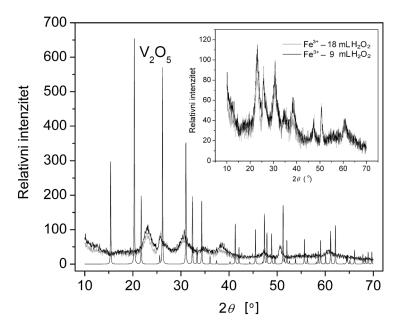
U drugoj kombinaciji elektroda i elektrolita (slika 3b), V₂O₅ je dopiran jonima Fe²⁺, a elektrolit je bio litijum-perhlorat. Takođe se uočava da najbolje elektrohemijske osobine pokazuje elektroda čiji je gel sintetisan dodavanjem 9 mL 30% vodenog rastvora vodonik-peroksida. Nagli skok se uočava u opsegu napona 1.1 V do 1.2 V.

U trećoj kombinaciji elektroda i elektrolita, V_2O_5 je dopiran jonima ${\rm Fe}^{3+}$, a kao elektrolit korišćen je vodeni rastvor magnezijum-nitrata. Najbolje elektrohemijske osobine pokazala je elektroda čiji je gel sintetisan dodavanjem 18 mL 30% vodenog rastvora vodonik-peroksida. Nagli skok jačine električne stru-

je je na naponu od 1.2 V. Ostale elektrode pokazuju slične elektrohemijske osobine (slika 3c).

U četvrtoj kombinaciji elektoda i elektrolita (slika 3d), V₂O₅ je dopovan jonima F^{e2+}, a kao elektrolit korišćen je rastvor magnezijum-nitrata. Najbolje elektrohemijske osobine pokazuje elektroda čiji je gel sintetisan dodavanjem 9 mL 30% vodenog rastvora vodonik-peroksida. Nagli skok jačine električne struje je na 1.2 V.

Nedostatak jasnog trenda zavisnosti I = f(V) može da se pripiše činjenici da se prilikom modifikacije vanadijum-pentoksida sa H_2O_2 u širokom opsegu zapremina dobija smeša oksida različitog sastava, stru-



Slika 4. Rendgenogrami uzoraka dobijenih modifikacijom čistog V₂O₅ pomošanog sa 9 mL (plava linija), odnosno 18 mL (zelena linija) vodenog rastvora H₂O₂ (30%), i dopovanog jonima Fe³⁺. Rendenogrami ovih uzoraka upoređeni su sa rendgenogramom čistog V₂O₅ u ortorombičnoj kristalnoj strukturi (crna linija).

Figure 4. Roentgenograms of samples made by modification of pure V_2O_5 with 9 mL (blue graph), 18 mL (green graph) of 30% aquatic solution of hydrogen-peroxide, and doped with Fe³⁺ ions. Roentgenograms of these samples were compared with the roentgenogram of pure V_2O_5 in orthorombic crystal stucture (black line).

kture i elektrohemijskih osobina (Stojković *et al.* 2009). Na ovaj način elektrohemijsko ponašanje sintetisanog materijala ne može da se opiše kao prosta funkcija jednog parametra već zahteva detaljno ispitivanje za svaki posebno analizirani slučaj. Takođe je nađeno da potapanjem V₂O₅ u rastvor H₂O₂ nastaje V₂O₅×nH₂O (Xue *et al.* 2010).

Urađena su i dodatna rendgenostrukturna merenja pojedinih uzoraka. Rendgenogrami praškastih uzoraka dobijenih modifikcijom čistog V₂O₅ oksida dodavanjem 9 mL, odnosno 18 mL 30% vodenog rastvora H₂O₂, i dopiranih Fe³⁺ jonima, prikazani su na slici 4. Istovremeno je prikazan i rendgenogram čistog V₂O₅ koji kristališe u ortorombičnoj kristalnoj strukturi (preuzeto iz baze podataka). Uočava se da modifikacija V₂O₅ vodonik-peroksidom dovodi do promena u strukturi, pri čemu dolazi do značajnog širenja difrakcionih pikova. Položaji pikova modifikovanog V₂O₅ ne odgovaraju položajima pikova kristalnog V₂O₅ oksida u ortorombičnoj kristalnoj strukturi. Dakle, može se zaključiti da posle tretmana vodonik-peroksidom dolazi do amorfizacije vanadijum(V)-oksida. Položaje difrakcionih pikova modifikovanog V₂O₅ nije bilo moguće pripisati bilo kojoj čistoj fazi nekog od vanadijumovih oksida. Pri tome, veoma slični produkti su dobijeni tretiranjem sa 9 mL, odnosno 18 mL H₂O₂ (položaji pikova su identični, postoji samo slaba varijacija u njihovim intenzitetima).

Zaključak

Predstavljena eksperimentalna studija bavi se ispitivanjem elektrohemijskih osobina modifikovanog vanadijum(V)-oksida dobijenog postupkom sol-gel sinteze u kome se čist V₂O₅ tretira sa H₂O₂ i dopira jonima gvožđa, Fe³⁺ i Fe²⁺. Najznačajniji rezultati su sumirani dole.

- I) Sintetisani materijali pokazuju značajnu termičku stabilnost do 200°C. Tom prilikom najverovatnije dolazi do formiranja V₂O₅×nH₂O. Voda predstavlja integralni deo strukture materijala i ne gubi se u toku pripreme materijala za elektrohemijska merenja, kao i tokom merenja.
- II) Stacionarna metoda elektrohemijskih merenja u dvoelektrodnom sistemu sa bakarnom elektrodom kao pomoćnom i referentnom elektrodom, u zasićenom rastvoru CuSO₄, pokazala se kao odgovarajuća za ispitivanje elektrohemijskog ponašanja sintetisanih materijala. Ipak, za pouzdane rezultate posebna pažnja se mora obratiti na dinamiku merenja i mehaničku stabilnost mernog sistema.
- III) Modifikacija vanadijum-oksida vodonik-peroksidom i naknadno dopiranje jonima gvožđa pokazuje dobre efekte na proces interkalacije litijumovih i magnezijumovih jona iz vodenih rastvora elektrolita. Na osnovu dobijenih I-E krivih očigledno je da se u ovom slučaju dobijaju materijali koji pokazuju vrlo brzu interkalaciju jona iz vodenih rastvora, pri

čemu je povećanje brzine interkalacije višestruko u odnosu na druge materijale. Materijal dopiran jonima Fe³⁺, pri čijoj sintezi je utrošeno 18 mL vodonik-peroksida, pri korišćenju magnezijum-nitrata kao unutrašnjeg rastvora radne elektrode, pokazao je najbolje karakteristike od svih ispitanih materijala.

Pokazano je da oksidaciono stanje jona dopanta ima uticaja na elektrohemijska svojstva materijala. Pri korišćenju litijum-perhlorata kao unutrašnjeg rastvora radne elektrode, materijal dopiran Fe²⁺ jonima pokazuje bolje rezultate; dok je pri korišćenju magnezijum-nitrata bolje rezultate pokazao materijal dopiran Fe³⁺ jonima.

Rezultati pokazuju da se ostvaruju mnogo bolja elektrohemijska svojstva pri upotrebi magnezijum-nitrata kao unutrašnjeg rastvora radne elektrode nego litijum-perhlorata. Pretpostavlja se da je interkalacija magnezijumovih jona u sintetisani materijal brža od interkalacije litijumovih jona.

Zahvalnost. Želim da izrazim veliku zahvalnost mr Nataši Jović, dr Nenadu Lazarovu, kao i institutu "Vinča" koji su omogućili analizu uzoraka rendgenostrukturnim merenjima.

Literatura

Janković B., Adnađević B., Mentus S. 2008. The kinetic study of temperature-programmed reduction of nickel oxide in hydrogen atmosphere. *Chemical Engineering Science*, **63** (3): 567.

Li W., Dahn J. R., Wainwright D. S. 1994. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes. *Science*, **264**: 1115.

Li W., McKinnon W. R., Dahn J. R. 1994. Lithium Intercalation from Aqueous Solutions. *J. Electrochem Soc.*, **141**: 2310.

Li W., Dahn J. R. 1995. Lithium-Ion Cells with Aqueous Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, **142**: 1742.

Stojković I., Cvijetićanin N., Pašti I., Mitrić M., Mentus S. 2008. Electrochemical behavior of V₂O₅ treated with H₂O₂. *The Tenth Annual Conference – YUCOMAT 2008, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts*, str. 73.

Stojković I., Cvjetićanin N., Pašti I. Mitrić M., Mentus S. 2009. Electrochemical behaviour of V₂O₅ xerogel in aqueous LiNO₃ solution. *Electrochemistry Communications*, **11** (7): 1512.

Wang H., Zeng Y., Huang K., Liu S., Chen L. 2007. Improvement of cycle performance of lithium ion cell LiMn2O4/LixV2O5 with aqueous solution electrolyte by polypyrrole coating on anode. *Electrochim. Acta*, **52** (15): 5102

Takahashi K., Wang Y., Lee K., Cao G. 2006. Fabrication and Li+-intercalation properties of V2O5-TiO2 composite nanorod array. *Appl. Phys. A*, **82**: 27.

Xue M., Chen H., Ge J., Shen J. 2010. Preparation and characterization of thermally stable high surface area mesoporous vanadium oxides. *Microporous and Mesoporous Materials*, **131**: 37.

Stefan Stojku

Examination of Electrochemical Properties of Vanadium(V) Oxide Modified with Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in an Aquatic Solution of Li⁺ and Mg²⁺ Ions

The presented experimental study deals with the modification of the electrochemical properties of V₂O₅ powder upon chemical reaction with H₂O₂ and additional doping with Fe²⁺ and Fe³⁺ ions. It was demonstrated that the synthesized materials display altered electrochemical properties in comparison to the starting material, i.e. commercial V₂O₅ powder. The thermal stability of synthesized powders during synthesis and the measurement processes was noted. The applicability of stationary electro kinetic measurements was confirmed after careful recording of the I-E curves of unmodified V₂O₅ powder. During the entire set of measurements that have been performed the mechanical stability of the experimental setup was ensured. Using stationary electrokinetic measurements, it was demonstrated that V₂O₅ powder modified with different amounts of H2O2 and additionally doped with Fe³⁺ ions, while using magnesium-nitrate solution as an electrolyte, displays the most promising electrochemical behavior. The present study raised a number of important questions regarding the intercalation process and possible application of the investigated materials in aqueous rechargeable lithium-ion batteries.