
Marko Kostić i Stefan Stojku

Modifikacija i ispitivanje elektrohemijskih svojstava vanadijum(V)-oksida u vodenom rastvoru Li^+ jona

U predstavljenoj preliminarnoj eksperimentalnoj studiji pokazano je da modifikacija vanadijum-oksida (V_2O_5) sa vodonik-peroksidom i dopovanje jonima srebra (Ag^+) i bakra (Cu^{2+}) značajno menja elektrohemijske osobine materijala. V_2O_5 je modifikovan različitim količinama vodonik-peroksida, dok je odnos količina polaznog materijala i jona dopanta držan konstantnim (1.5%). Pokazano je da su dobijeni materijali termički stabilni u intervalu temperatura koje su korišćene u eksperimentima u toku sinteze i pripreme elektroda. Ispitivanje interkalacije litijumovih jona u sintetisane materijale vršeno je u dvoelektrodnom sistemu stacionarnom metodom elektrokinetičkih merenja, pri čemu je kao elektrolit korišćen zasićeni rastvor litijum-nitrata. Rezultati pokazuju da najpovoljniji efekat na interkalaciona svojstva modifikovanog V_2O_5 daje dopiranje jonima bakra. U ovom slučaju brzina procesa interkalacije litijumovih jona je višestruko povećana u poređenju sa drugim ispitivanim materijalima.

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 samopražnjenja. Otkrićem uspešne interkalacije (proces ugradnje jona iz elektrolita u kristalnu strukturu elektrode) Li^+ jona u LiMn_2O_4 u vodenim elektrolitima (Li 1994a; Li 1994b; Li i Dahn 1995), punjive baterije bazirane na istom principu postale su predmet izučavanja elektrohemije. Vodene punjive litijum-jonske baterije (eng. aqueous rechargeable lith-

ium-ion battery, ARLB) potencijalno su naprednije od onih sa organskim elektrolitom zbog prednosti 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 jesu visok stepen samopražnjenja ovih baterija i ograničenost radnog potencijala naponom razlaganja vode. Takođe je problem pronalaženje odgovarajućeg para katodnog i anodnog materijala koji će omogućiti efikasnu interkalaciju i deinterkalaciju litijuma u toku rada baterije.

Vanadijum(V)-oksid je jedan od često upotrebljivanih materijala sa sposobnošću interkalacije u elektrohemiji, posebno u elektrohemijskim izvorima električne struje. Ovaj interkalatni oksid bio je ispitivan kao potencijalni katodni materijal u litijum-jonskim ćelijama sa organskim elektrolitom. Pokazano je da se vanadijum(V)-oksid sol-gel postupkom može modifikovati na takav način da mu se kulonski kapacitet značajno poveća (Stojković *et al.* 2009), a i pored toga dobijeni materijal zadržava sposobnost interkalacije litijumovih jona iz vodenih rastvora njegovih soli (Stojković *et al.* 2008a; 2008b). Pored različitih procesa modifikacije vanadijum(V)-oksida, poboljšanje elektrohemijskih svojstava ovog sintetsanog materijala može se postići i dopovanjem jonima prelaznih metala (Özer *et al.* 1999; Coustier *et al.* 1999). Objašnjenje ovog fenomena može se naći u unošenju defekata u kristalnu strukturu materijala zbog prisustva stranih atoma i povećanju nje-

Marko Kostić (1992), Obrenovac, Miloša Obrenovića 150, učenik 2. razreda Poljoprivredno-hemijske škole u Obrenovcu

Stefan Stojku (1994), Glogonj (Pančevo), Školska ulica 159, učenik 1. razreda gimnazije „Uroš Predić“ u Pančevu

MENTOR: Igor Pašti, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beograd

gove provodljivosti. Na ovaj način defekti uneseni u kristalnu rešetku elektrodnog materijala doprinose stabilnosti strukture, a s druge strane formiraju rastresitiju strukturu i time olakšavaju interkalaciju stranih jona.

Cilj rada je sistematski ispitati kako modifikacija komercijalnog vanadijum(V)-oksida sol-gel postupkom i dopovanje Ag i Cu jonima utiče na elektrohemijska svojstva dobijenih proizvoda.

Materijal i metode

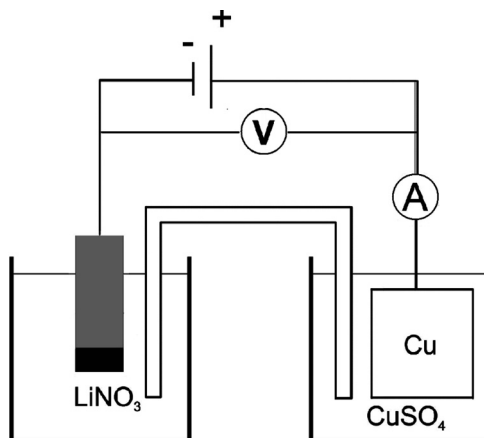
Prvi korak bio je modifikacija vanadijum(V)-oksida (p.a., Carlo Erba) vodonik-peroksidom (p.a., NRK inženjering Beograd) radi pripreme materijala za pravljenje elektroda. Napravljene su tri različite serije gelova prema sledećem protokolu.

Prva serija. V_2O_5 modifikovan sa H_2O_2 . U pet čaša od 250 mL odmereno je po 250 mg vanadijum(V)-oksida. U svaku čašu je dodat vodonik-peroksid (30%) 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 minuta, dobijen je tamnocrveni gel koji je ostavljen da stari 6 h, a zatim sušen na 120 °C u sušnici 12 h.

Druga i treća serija. V_2O_5 modifikovan vodonik-peroksidom i dopovan Ag i Cu jonima. Materijali su pripremljeni na isti način kao i u prvoj seriji, sa tom razlikom što je gel dobijen u reakciji vanadijum(V)-oksida i vodonik-peroksida neposredno posle reakcije dopovan jonima srebra, odnosno bakra. U svaki gel druge serije dodato je po 35 μ L 1 M rastvora srebro-nitrata (p.a., Alkaloid Skoplje), a u svaki gel treće serije po 20.5 μ L 1 M bakar(II)-nitrata (p.a., Zorka Šabac). Odnos količina V_2O_5 i jona dopanta bio je 1.5% u svim ispitivanim slučajevima.

Procenat vlage u suvim gelovima određen je merenjem promene mase uzoraka gela nakon sušenja na 200°C.

Elektrode su pripremane za elektrohemijska merenja tako što je po 50 mg svakog osušenog gela (na 120°C) preneseno u epruvete gde je pomešano sa 25 mg amorfno ugljenika (XC-72) i 664 μ L PVDF-a (poliviniliden-difluorid). Na ovaj način maseni odnos aktivnog materijala, amorfno ugljenika i polimernog veziva bio je 60:30:10 za sve ispitivane materijale. Smeše su zatim mešane 1.5 h u ultrazvučnom kupatilu. Gel je u tankom sloju nanošen na bakarne pločice koje su zatim sušene 12 h na 140°C.



Slika 1. Shema aparature

Figure 1. Instrumental setup

Elektrokinetička merenja vršena su u dielektrodnom sistemu (slika 1). Ispitivanje je vršeno stacionarnom metodom (Mentus 2001). Kao radne elektrode korišćene su elektrode pripremljene na opisan način, a kao pomoćna i referentna korišćena je bakarna elektroda. Radna i pomoćna elektroda bile su postavljene u odvojene ćelije povezane sonim mostom sa KCl (p.a., Zorka Šabac). Rastvor elektrolita u delu sa radnom elektrodom bio je zasićen rastvor litijum-nitrata (p.a., Merck), a elektrolit pomoćne 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, (Digital Multimeter DT-838) u zavisnosti od napona između elektroda koji je podešavan u opsegu od 0–1.0 V.

Rezultati i diskusija

Termička stabilnost sintetisanih gelova

Poznato je da gelovi vanadijum-pentoksida sadrže određenu količinu vode koju mogu da oslobode na povišenim temperaturama (Stojković *et al.* 2009). U cilju ispitivanja termičke stabilnosti osušenih gelova deo uzoraka je sušen na 200°C uz praćenje promene mase. Dobijeni rezultati (tabela 1) ukazuju da je u intervalu temperatura koje su korišćene

prilikom sinteze materijala i pripreme elektroda materijal termički stabilan i da nema značajnog oslobađanja vode iz strukture gela sve do 200°C.

Tabela 1. Procenat vlage u sintetisanim gelovima određen nakon dodatnog sušenja na 200°C

Zapremina dodatog H ₂ O ₂ [mL]	Serijski Bez stranih jona	Dopovano sa Ag ⁺	Dopovano sa Cu ²⁺
6	0.17	0.02	0.03
9	0.05	0.02	0.02
12	0.02	0.03	0.04
15	0.02	0.02	0.02
18	0.04	0.03	0.03

Ispitivanje podobnosti elektrohemijskog sistema za merenje

Iz literature je poznato (Mentus 2001) da stacionarna metoda elektrohemijških merenja ima ograničenu primenljivost za sisteme kod kojih dolazi do formiranja novih faza u toku elektrohemijške reakcije. Da bismo opravdali primenu korišćenog sistema i metode merenja potrebno je prodiskutovati nekoliko važnih pitanja.

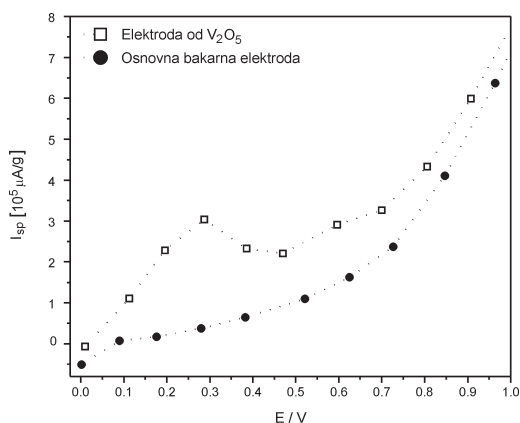
Kao prvo, korišćeni dvoelektrodni sistem je primenjen imajući u vidu da je potencijal Cu elektrode u zasićenom rastvoru CuSO₄ skoro konstantan bez obzira na struju koja protiče kroz elektrodu. To je uslovljeno činjenicom da je rastvorljivost CuSO₄ bliska jediničnoj, pa u uslovima bezstrujnosti potencijal prema Nernstovoj jednačini odgovara standardnom (formalnom) potencijalu Cu/Cu²⁺ elektrode. Kako je u opisanim eksperimentima bakarna elektroda korišćena kao anoda ona se tokom vremena rastvarala. Pošto su reakcije anodne oksidacije metala izuzetno brze (Mentus 2001) 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 elektrohemijških merenja opravdavamo dobijenim rezultatima za čist V₂O₅ (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 poklonjena 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 elektrohemijških osobina materijala.

Rezultati elektrohemijskog ispitivanja sintetisanih materijala

Snimljene I-E krive sintetisanih materijala ukazuju na značajnu modifikaciju elektrohemijških osobina čistog V₂O₅ usled tretiranja vodonik-peroksidom i dopovanja sa srebrnim odnosno bakarnim jonima. U nedostatku detaljnih strukturnih (na primer rezultati difrakcije X-zraka) i termohemijskih podataka za sintetisane materijale, analiza dobijenih podataka je kvalitativnog tipa.



Slika 2. I-E kriva za čist vanadijum(V)-oksid preračunata po jedinici mase aktivnog materijala. Na grafiku su date i snimljene stacionarne I-E krive čistog vanadijum(V)-oksida (1) i osnovne bakarne elektrode (2) na koju su nanošeni materijali koji su ispitivani u merenim jedinicama struje. Ove krive korišćene su kao referentne pri daljem elektrohemijškom ispitivanju

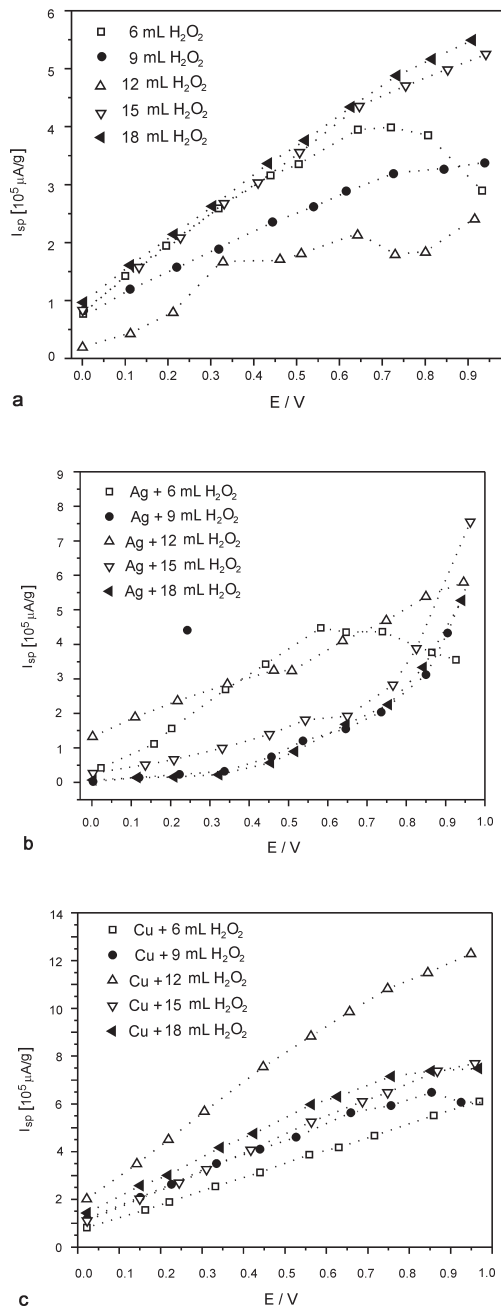
Figure 2. Stationary I-E graphs of pure vanadium(V) oxide (1) and main copper electrode (2) which the analyzed materials were deposited to. These graphs were used as a reference for further electrochemical analysis.

U prvoj (nedopovanoj) seriji (slika 3a), najveći intenzitet električne struje pokazale su elektrode sa materijalima modifikovanim velikim količinama vodonik-peroksida. Kod druge serije (slika 3b), dopovane jonima srebra, uočava se najmanja razlika između jačina električnih struja za jednake napone različitih elektroda u odnosu na ostale serije. Treća serija, dopovana jonima bakra, pokazala je u proseku najveće vrednosti jačine električne struje (slika 3c). Poredeći ove tri serije materijala sa čistim V_2O_5 (slika 2) uočava se značajno poboljšanje elektrohemijskih karakteristika u slučaju modifikacije V_2O_5 vodonik-peroksidom i naknadnog dopovanja jonima bakra, što je jedan od glavnih rezultata ovog rada.

Analizom priloženih grafika (slike 3a-3c) uočava se da za jednake zapremine utrošenog vodonik-peroksida, materijal dopovan bakrom u svih pet slučajeva pokazuje najveći intenzitet električne struje, odnosno najveću brzinu elektrodne reakcije. Elektroda od materijala modifikovanim sa 12 mL H_2O_2 pokazala je najbolje osobine. Pretpostavlja se da bakar daje najbolje rezultate jer na najefektivniji način modifikuje strukturu vanadijum(V)-oksida čineći je rastresitijom i pogodnijom za interkalaciju litijumovih jona.

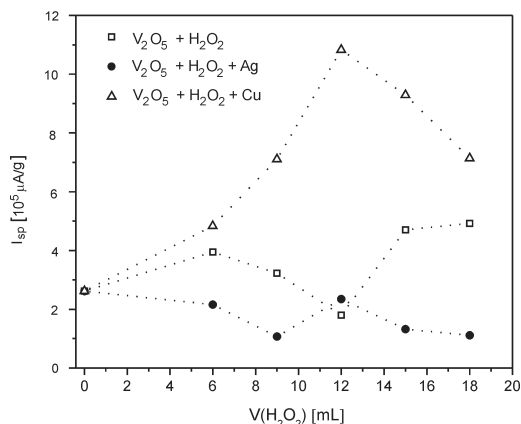
S obzirom na potencijalnu primenu ispitivanih materijala u litijum-jonskim akumulatorima, značajno je analizirati ponašanje materijala na nekoj zadatoj vrednosti napona, pogotovo ako je dostupna neka od praktično značajnih vrednosti napona (npr. 1.5 V ili 3 V). S obzirom da je elektrohemija ispitivanih materijala analizirana u vodenoj sredini, ovi naponi su nedostižni zbog razlaganja vode. S druge strane, serijskom vezom dve ćelije na radnom naponu od 0.75 V lako se postiže napon od 1.5 V što bi moglo imati značajnu praktičnu primenu. Kako se pokazuje (slika 4) struja merena pri naponu od 0.75 V daleko je najveća kod serije materijala dopovanih bakrom, a maksimum pokazuje za $V(H_2O_2) = 12$ mL.

Nedostatak jasnog trenda (rastućeg ili opadajućeg) u zavisnosti $I = f(U)$ za $U = 0.5$ V može da se pripíše činjenici da se prilikom modifikacije vanadijum-pentoksida sa H_2O_2 u širokom opsegu zapremina dobija smeša oksida različitog sastava, strukture 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.



Slika 3. Stacionarne I-E krive prve (a), druge (materijal dopovan jonima srebra) (b) i treće serije (materijal dopovan jonima bakra) (c)

Figure 3a. Stationary I-E graphs of the first (a), second (material doped with silver ions) (b), and third set (material doped with silver ions) (c)



Slika 4. Merene vrednosti struje pri naponu ćelije od 0,75V

Figure 4. Measured values of electric current with given voltage of 0.75V

Zaključak

Predstavljena eksperimentalna studija bavi se pitanjem modifikacije elektrohemijskih osobina vanadijum(V)-oksida različitim postupcima sol-gel sinteze i dopovanja jonima srebra i bakra. Najznačajniji rezultati su sumirani dole.

1) Sintetisani materijali pokazuju značajnu termičku stabilnost do 200°C. Sva eventualno zadržana voda predstavlja integralni deo strukture materijala i ne gubi se u toku pripreme materijala za elektrohemijska merenja i u toku merenja.

2) Stacionarna metoda elektrohemijskih merenja u dvoelektrodnom sistemu sa bakarnom elektrodom u zasićenom rastvoru CuSO₄ kao pomoćnom i referentnom elektrodom, 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.

3) Modifikacija vanadijum-oksida vodonik-peroksidom i naknadno dopovanje jonima bakra pokazuje najpoželjnije efekte na proces interkalacije litijumovih jona iz vodenih rastvora. Na osnovu dobijenih I-E krivih očigledno je da se u ovom slučaju dobijaju materijali koji pokazuju vrlo brzu interkalaciju jona litijuma iz vodenih rastvora, pri čemu

je povećanje brzine reakcije interkalacije višestruko u odnosu na druge materijale. Materijal dopovan bakrom, pri čijoj sintezi je utrošeno 12 mL vodonik-peroksida, pokazao je najbolje karakteristike od svih ispitanih materijala.

Ovo istraživanje bilo je preliminarnog karaktera i otvorilo je više važnih pitanja u vezi sa modifikacijom vanadijum-oksida za potencijalnu primenu u izvorima struje. Pokazano je da se metode koje su dostupne u našoj laboratoriji mogu uspešno primeniti za analizu elektrohemijskog ponašanja interkalatnih materijala. Treba naglasiti da primenjena metoda daje podatke o brzini procesa interkalacije, ali ne i o kapacitetu dobijenog materijala. To znači da se neki od ispitivanih materijala koji pokazuju sporu interkalaciju (posebno oni dopovani jonima srebra) ipak ne mogu otpisati kao potencijalni elektroodni materijali zato što postoji mogućnost da se modifikacijom povećao kapacitet materijala uprkos sporijoj reakciji interkalacije. Posebno je interesantno da li oksidaciono stanje jona dopanta ima veze sa mogućnošću brze interkalacije litijumovih jona iz vodenih rastvora. Takođe je važno pitanje kako ovo svojstvo zavisi od količine jona dopanta, s obzirom da je ova veličina u ovom istraživanju držana konstantnom.

Korišćena literatura

- Coustier F., Jarero G., Passerini S., Smyrl W. H. 1999. *J. Power Sources*, **83**: 9-14.
- Li W., Dahn J. R., Wainwright D. S. 1994a. *Science*, **264**: 1115.
- Li W., McKinnon W. R., Dahn J. R. 1994b. *J. Electrochem Soc.*, **141**: 2310.
- Li W., Dahn J. R. 1995. *J. Electrochem Soc.*, **142**: 1742.
- Mentus S. 2001. *Elektrohemijska*. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju
- Özer N., Sabuncu S., Cronin J. 1999. *Thin Solid Films*, **338**: 201.
- Stojković I., Pašti I., Mitrić M., Cvijetićanin N., Mentus S. 2008a. Intercalation behavior of electrode materials obtained from V₂O₅+ H₂O₂ solution. U *Proceedings of the Tenth Conference YUCOMAT 2008, Herceg Novi*, str. 73.
- Stojković I., Pašti I., Cvijetićanin N., Mitrić M., Mentus S. 2008b. Electrochemical behaviour of V₂O₅ treated with H₂O₂. U *Proceedings of the*

Ninth International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, str. 279.

Stojković I., Cvjetičanin N., Pašti I., Mitrić M., Mentus S. 2009. *Electrochem. Commun.*, **11**: 1512.

Wang H., Zeng Y., Huang, K., Liu, S., Chen L. 2007. *Electrochim. Acta*, **52**: 502.

Marko Kostić and Stefan Stojku

Modification and Analysis of the Electrochemical Properties of Vanadium(V) Oxide in Aqueous Solution of Li⁺ Ions

The presented experimental study deals with modification of electrochemical properties of V₂O₅ powder upon chemical reaction with H₂O₂ and additional doping with Ag⁺ and Cu²⁺ ions. It was demonstrated that synthesized materials display altered electrochemical properties in comparison to the starting material, i.e. commercial V₂O₅ powder. Thermal stability of synthesized powders during synthesis and measurement processes was shown. Applicability of stationary electrokinetic measurements was confirmed after careful recording of I-E curves of unmodified V₂O₅ powder. However, during the entire set of measurements that have been performed 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 Cu²⁺ ions displays the most promising electrochemical behavior. The present study raised a number of important questions regarding the intercalation process and possible application of investigated materials in aqueous rechargeable lithium-ion batteries.

