

Mogućnost primene oksidnih interkalatnih materijala na bazi mangana u potenciometrijskim merenjima za litijumske jone

Membranske elektrode sa nosačima sposobnim da vežu litijumske jone koriste se kao potenciometrijski senzori za te jone. U ovom radu su kao potencijalni senzori u potenciometrijskim merenjima za litijumske jone ispitivani sledeći oksidi mangana: $Li_{1.025}Cr_{0.010}Mn_{1.84}O_4$, $Li_{1.05}Cr_{0.075}Mn_{1.875}O_4$, $LiMn_2O_4$ i $Li_{1.025}Cr_{0.075}Mn_{1.50}O_4$. Od ovh oksida pravljene su radne elektrode koju se uranjane u vodene rastvore litijumskih jona koncentracija 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} mol/L. Kao referentna korišćena je bakarna elektroda uronjena u rastvor $CuSO_4$ koncentracije 1.0 mol/L. Na osnovu izmerenih razlika potencijala između radnih i referentne elektrode konstruisane su zavisnosti potencijala radne elektrode od koncentracije litijumovih jona. U cilju detaljnije karakterizacije senzorskih elektroda, određivana je osetljivost na prisustvo Na^+ , K^+ i NH_4^+ i vreme potrebno za uspostavljanje stabilnog napona očitavanja na voltmetru (vreme odgovora). Merenja su pokazala da kod svih radnih elektroda postoji linearna zavisnost potencijala od koncentracije litijumovih jona u opsegu od 10^{-7} do 10^{-3} mol/L, dok je selektivnost elektroda prema Li^+ mala. Vreme odgovora gotovo svih ispitivanih elektroda je oko 50 s.

Uvod

Membranske elektrode sa nosačima sposobnim da vežu litijumske jone koriste se kao potenciometrijski senzori za litijumske jone (Teixeira *et al.* 2000).

Razvoj jon-selektivnih elektroda za praćenje koncentracije litijumovih jona u krvnom serumu veoma je važan u medicinskoj hemiji zbog primene litijumove soli u lečenju manično-depresivnih pacijenata. Osim toga, ove soli imaju mnoga druga dejstva, kao što su antiinflamatorno, antivirusno, antifungicidno, antitumorsko, itd. Razne poluprovodničke elektrode na bazi keramike i različitih oksida ispitivane su kao litijumski senzori (Teixeira *et al.* 2000).

Funkcionisanje ovih elektroda kao litijumskih senzora zasniva se na sposobnosti interkalacije jona litijuma u kristalnu strukturu materijala koji se koriste za pravljenje elektroda. Naime, ovi materijali su tzv. interkalacioni domaćini, što znači da imaju sposobnost da reverzibilno vežu jone litijuma iz rastvora u svoju osnovnu kristalnu strukturu (interkalacija). U povratnom termičkom ili hemijskom procesu (deinterkalacija), joni litijuma se oslobađaju u rastvor (Rouxel 1979). Pri interkalaciji elektroda postaje naelektrisana čime se menja razlika potencijala između čvrste (elektroda) i tečne faze (rastvor), koja se, u spregu sa odgovarajućom referentnom elektrodom, može meriti. Ukoliko je zavisnost potencijala elektrode od koncentracije jona pravolinijska, elektroda se može koristiti kao senzor za tu vrstu jona.

Izvorno, hemijski proces interkalacije čestice I u dihalogenid prelaznog elementa, TX_2 , predstavljen je sledećom jednačinom (Acrivios 1979):



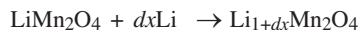
Dosadašnja istraživanja su pokazala da se neki oksidi mangana mogu koristiti u potenciometrijskom određivanju litijumskih jona (Teixeira *et al.* 2000). Takođe, otkriveno je da je interkalacija/deinterkalacija Li^+ u $LiMn_2O_4$ iz vodenog rastvora mnogo brža nego iz organskih, kao i da je interkalacija u $LiMn_2O_4$ znatno brža nego u V_2O_5 , koji se često

Danilo Nikolić (1992), Ivanjica, Kej braće Damjanović 17, učenik 3. razreda Gimnazije u Ivanjici

MENTOR: dr Igor Pašti, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

koristi kao aktivni materijal za elektrode takve vrste (Stojković *et al.* 2009).

Interkalacija Li^+ jona u LiMn_2O_4 može se predstaviti jednačinom (Berg *et al.* 1999):



Kako hrom koji je dopovan u okside doprinosi njihovoj rastresitosti očekivanja su da pomenuti oksidi mogu biti upotrebljeni u potencimetrijskim merenjima za Li^+ (Pašti, lična komunikacija). Takođe, hrom dopovan u oksid smanjuje rastvaranje čestica samog oksida u rastvoru, čime se povećava stabilnost strukture, na osnovu čega se očekuje da oksidi poseduju mogućnost upotrebe kao potencijalni senzori za litijumske jone (Wang i Lu 2003).

Cilj ovog istraživanja je provera mogućnosti primene kao materijala za pravljenje senzornih elektroda za određivanje litijumskih jona sledećih oksida mangana dopovanih hromom:

- $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$,
- $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$,
- LiMn_2O_4 ,
- $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$.

Kao reprezentativni parametri određivani su potencijali elektroda u rastvoru litijumskih jona, selektivnost elektroda prema drugim jonima izražena kroz potencimetrijski koeficijent selektivnosti i vreme stabilizacije potencijala elektrode. Potencimetrijska određivanja su vršena merenjem razlike potencijala između radne elektrode (na bazi oksida mangana) i referentne ($\text{Cu}/\text{CuSO}_4(\text{aq})$, $c = 1 \text{ mol/L}$) elektrode. Određivanje selektivnosti elektrode vršeno je metodom odvojenih rastvora.

Materijal i metode

Napravljena je serija vodenih rastvora litijum-perhlorata (LiClO_4) u opsegu koncentracija od 10^{-8} do 10^{-2} mol/L . Za dobijanje elektroda u kojima su kao radni materijal korišćeni oksidi mangana dopovani hromom kao vezivno sredstvo korišćen je PVDF (poliviniliden-fluorid), a kao provodni materijal ugljenični prah (Vulcan XC-72). Merenja potencijala su vršena tako što je voltmetrom meren napon između radne elektrode uronjene u rastvor litijum-perhlorata i bakarne elektrode uronjene u rastvor bakar-sulfata koncentracije 1 mol/L . Potencijal svake elektrode je meren u zavisnosti od koncentracije litijumskih jona. Zatim je određivana selektivnost elektroda prema Na^+ , K^+ i NH_4^+ tako

što je radna elektroda uranjana u rastvore ovih jona koncentracije 10^{-5} mol/L , a zatim joj je meren potencijal u odnosu na istu referentnu elektrodu. Takođe, meren je i potencijal elektroda u rastvorima pomenutih jona i litijumskih jona. Uporedo sa merenjem potencijala elektrode u rastvorima litijum-perhlorata, štopericom je mereno i vreme potrebno za stabilizaciju napona elektrodnog sistema.

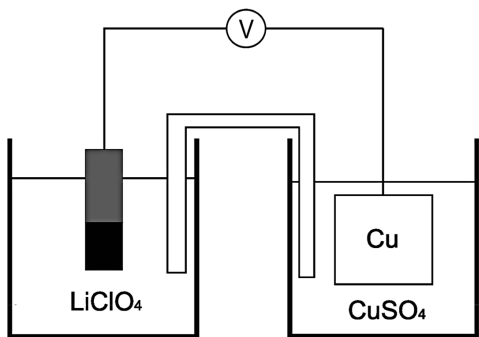
Priprema rastvora LiClO_4 . Na analitičkoj vagi je odmereno 0.1064 g litijum-perhlorata. So je rastvorena u čaši, zatim je kvantitativno prenetu u sud od 100 mL , koji je dopunjen do crte čime je dobijen rastvor koncentracije $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. Od ovog rastvora uzeto je 10 mL i preneto u drugi normalni sud od 100 mL , koji je dopunjen do crte, čime je dobijen rastvor koncentracije $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Na sličan način napravljeni su rastvori ostalih koncentracija, zaključno sa $1.00 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$.

Dobijanje elektroda. Za dobijanje elektroda korišćena su četiri oksida:

- $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$,
- $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$,
- LiMn_2O_4 i
- $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$.

Kao vezivno sredstvo upotrebljen je poliviniliden-fluorid (PVDF), kao provodni materijal ugljenični prah (Vulcan XC-72) i N-metil-2-pirolidon kao rastvarač. Smeša je pripremana u masenom odnosu oksid : ugljenično crno : rastvarač = $60 : 30 : 10$. Na analitičkoj vagi odmereno je 15 mg svakog oksida, a zatim i četiri puta po 7.5 mg ugljeničnog praha. Ove supstance su pomešane u četiri epruvete, a zatim im je dodato po 0.100 mL PVDF-a (rastvor PVDF-a u N-metil-2-pirolidonu koncentracije 2.5 g/100 mL). Na kraju je u svaku epruvetu dodata po jedna kap čistog N-metil-2-pirolidona. Smeše su homogenizovane u ultrazvučnom kupatilu (DECON FS 100 frequency sweep) četiri časa. Posle toga, smeše su nanete na jednu stranu bakarne pločice, koja je služila kao strujni konektor, i sušene u sušnici na $80\text{--}100^\circ\text{C}$ jedan čas. Zatim su pločice premazane smešom i sa druge strane i ostavljene da se suše preko noći (12 h) na 120°C .

Pravljenje rastvora CuSO_4 . Na analitičkoj vagi odmereno je 24.95 g bakar-sufata-pentahidrata. So je rastvorena u čaši, zatim je kvantitativno prenetu u normalni sud od 100 mL , koji je nakon toga dopunjen do crte. Dobijen je rastvor bakar-sulfata koncentracije 1.000 mol/L .



Slika 1. Skica aparature korišćene za potenciometrijska merenja

Figure 1. Schema of the apparatus used for potentiometric measurements

Potenciometrijska merenja. Za potenciometrijska merenja korišćena je aparatura kao na slici 1. Merenje je vršeno milivoltmetrom povezanim sa elektrodama. U trenutku zatvaranja kola uključena je štoperica i na svakih deset sekundi beležen je napon između elektroda. Nakon stabilizacije napona, zabeležena je vrednost uspostavljenog napona.

Standardni elektrodni potencijal bakarne elektrode uronjene u rastvor CuSO_4 , koncentracije 1.000 mol/L iznosi $E_{\text{ref}} = 0.340$ V u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu. Napon između radne i referentne elektrode iznosi:

$$U = E_{\text{radna}} - E_{\text{ref}}$$

odakle je potencijal radne elektrode u odnosu na referentnu:

$$E_{\text{radna}} = 0.340 + U.$$

Određivanje uticaja drugih jona – selektivnost elektroda. Selektivnost elektroda izražena je kroz potenciometrijski koeficijent selektivnosti ($\log K_{\text{Li}, X}^{\text{pot}}$). Ovaj koeficijent se određuje metodom odvojenih rastvora, u kojoj se radna elektroda uranja prvo u rastvor jona koji se određuje (Li^+) i meri se potencijal elektrode. Zatim se ista elektroda uranja u rastvor potencijalnog jona ometača ($X = \text{Na}^+, \text{K}^+$ ili NH_4^+) u kojem se takođe meri potencijal. Potenciometrijski koeficijent selektivnosti izračunava se iz obrasca (Teixeira *et al.* 2000):

$$\log K_{\text{Li}, X}^{\text{pot}} = \frac{E(X) - E(\text{Li}^+)}{2303RT} + \left(1 - \frac{1}{Z_x}\right) \log a(\text{Li}^+),$$

gde su: $E(\text{Li}^+)$ i $E(X)$ – potencijali elektrode u rastvoru Li^+ i potencijalnog jona ometača (Na^+, K^+ ili NH_4^+), redom, a – aktivitet litijumskih jona, a Z_x – broj razmenjenih elektrona u elektrohemijском sistemu.

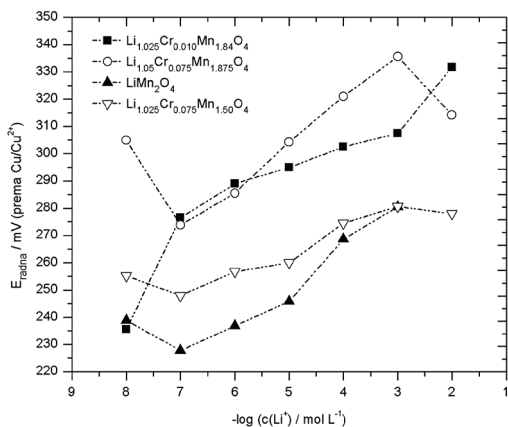
Takođe, vršena su i merenja u smeši Li^+ i pojedinačno Na^+, K^+ i NH_4^+ .

Merenja su vršena u rastvorima koncentracija 10^{-5} mol/L, izuzev smeša jona, gde je koncentracija jona pojedinačno bila 5×10^{-6} mol/L, ali je ukupna koncentracija jona bila 10^{-5} mol/L. Za referentno merenje korišćen je rastvor LiClO_4 koncentracije 10^{-5} mol/L.

Rezultati i diskusija

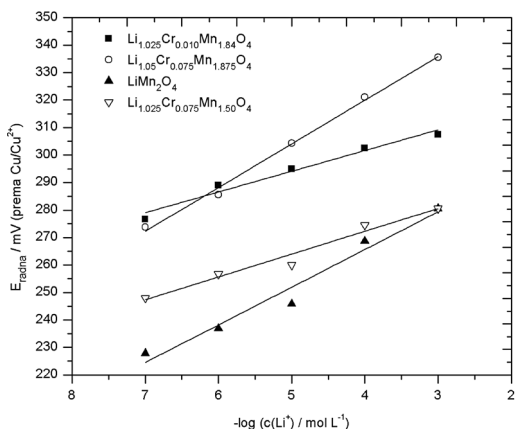
Oblast nernstovskog (linearnog) odgovora

Na slici 2 prikazan je grafik zavisnosti potencijala elektroda od koncentracije litijumskih jona. Približno linearan odgovor za sve elektrode registrovan je u opsegu koncentracija litijumskih jona od 10^{-7} do 10^{-3} mol/L. Izvan ovog opsega, merenja ne prate linearne zavisnosti. Na slici 3 predstavljeni su samo merenja u opsegu linearnog odgovora elektroda, koja će biti korišćena za dalju analizu.



Slika 2. Zavisnosti potencijala radnih elektroda od koncentracije litijum jona izražene preko $-\log(c(\text{Li}^+)/ \text{mol L}^{-1})$

Fig. 2. The potentials of working electrodes as the functions of the concentration of lithium ions expressed as $-\log(c(\text{Li}^+)/ \text{mol L}^{-1})$



Slika 3. Podaci sa slike 2 prikazani u opsegu koncentracija Li^+ u kojem slede pravolinijske zavisnosti

Figure 3. Data from Figure 2 shown in the Li^+ concentration range where they follow linear dependences

Grafik na slici 3 pokazuje da najlinearniji odgovor pokazuju elektrode $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ i $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$, dok se kod LiMn_2O_4 i $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$ vidi manje odstupanje tačaka od pravolinijske zavisnosti.

U cilju utvrđivanja valjanosti metode i osetljivosti elektroda na promenu koncentracije Li^+ u tabeli 1 su date vrednosti koeficijenta determinacije (parametar R^2) koji pokazuje grešku pravolinijske aproksimacije kao i nagibi pravih sa sike 3. Iz tabele 1 se vidi da merenje $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ elektrodom pokazuje najveći koeficijent determinacije, odnosno najmanju grešku pravolinijske aproksimacije što je sa ovog aspekta čini najpovoljnijom za upotrebu.

Tabela 1. Kvantitativna mera valjanosti metode izražena preko koeficijenta determinacije (R^2) i osetljivost elektroda na promenu koncentracije Li^+ izražena preko nagiba pravih sa slike 3

Elektroda	R^2	Nagib [mV]
$\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$	0.9274	-7.53
$\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$	0.9894	-15.90
$\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$	0.9185	-8.30
LiMn_2O_4	0.9289	-13.71

Najveći nagib ima prava koja odgovara elektrodi $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ (slika 3), što pokazuje da je ova elektroda najosetljivija na promenu koncentracije Li^+ čineći je i sa ovog aspekta najpovoljnijom za upotrebu u merenjima ove vrste.

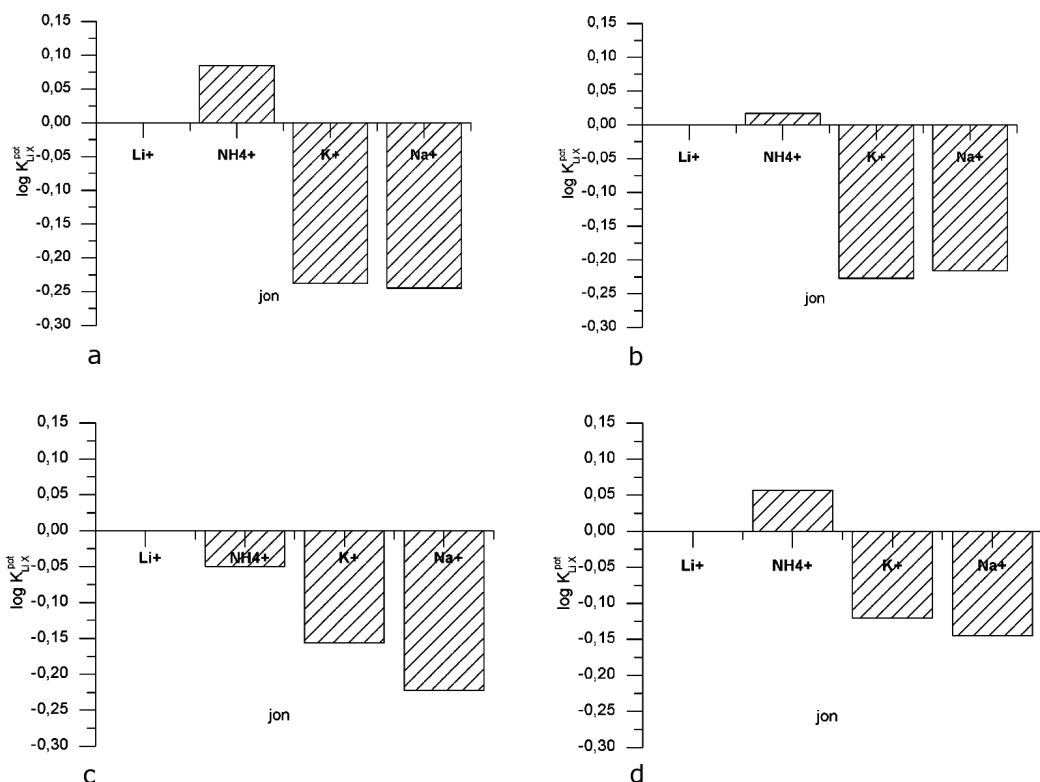
Osetljivost na prisustvo Na^+ , K^+ i NH_4^+

Potencijali radne elektrode u rastvorima Na^+ , K^+ i NH_4^+ , kao i u smešama ovih jona pojedinačno sa litijumskim jonima, dati su u tabeli 2. Iz tabele se vidi da su vrednosti potencijala radne elektrode u rastvoru Na^+ , K^+ i NH_4^+ dosta bliske potencijalu elektrode u rastvoru Li^+ . Vidi se i da je potencijal radne elektrode u rastvorima smeše jona blizak potencijalu elektrode u rastvoru Li^+ , iako su u smeši koncentracije pojedinačnih jona duplo manje, a ukupna koncentracija jona ista kao i u rastvoru LiClO_4 .

U cilju detaljnije karakterizacije osetljivosti elektroda na prisustvo Na^+ , K^+ i NH_4^+ , određivani su potenciometrijski koeficijenti selektivnosti elektroda prema ovim jonima u odnosu na Li^+ . Rezultati su prikazani na slici 4.

Tabela 2. Potencijal radne elektrode u rastvorima Na^+ , K^+ i NH_4^+ jona $c = 10^{-5}$ mol/L, kao i u smešama istih jona sa litijumskim jonima

Elektroda	Jon / smeša jona						
	Na^+	K^+	NH_4^+	Li^+	Na^+/Li^+	K^+/Li^+	$\text{NH}_4^+/\text{Li}^+$
$\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$	308.1	308.9	327.6	322.6	315.5	315.6	270
$\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$	331.6	331	345.4	344.4	322.9	332	331.8
LiMn_2O_4	294.8	296.3	306.8	303.4	303.6	296.8	296.2
$\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$	307.3	311.2	317.4	320.4	326.8	324.5	324.7



Slika 4. Vrednosti potenciometrijskih koeficijenata radne elektrode prema različitim jonima (Na^+ , K^+ i NH_4^+) za $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ (a), $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ (b), $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$ (c) i LiMn_2O_4 (d) elektrode

Figure 4. The values of potentiometric coefficients of different ions (Na^+ , K^+ and NH_4^+) for $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ (a), $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ (b), $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$ (c) and LiMn_2O_4 (d) electrode

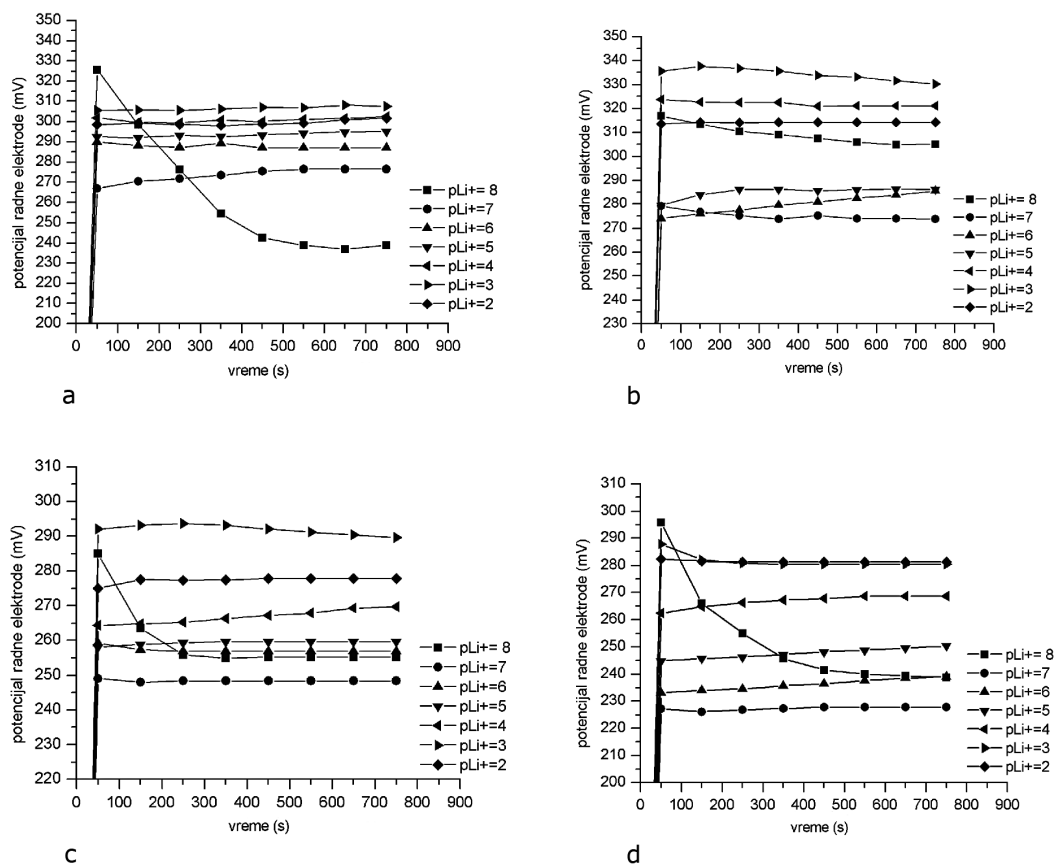
Na slici 4 se vidi da je interkalacija amonijum jona u $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ i LiMn_2O_4 elektrode izraženija nego interkalacija litijum jona, dok elektroda $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ pokazuje približno isti interkalacioni afinitet prema ovim jonima. Jedino $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$ pokazuje manju interkalacionu moć prema amonijum jonima nego prema litijumovim jonima. Sve elektrode pokazuju malu selektivnost prema Na^+ i K^+ , ali veću prema NH_4^+ nego prema Na^+ i K^+ . Najmanju selektivnost prema Na^+ i K^+ jonima pokazuje LiMn_2O_4 elektroda, što može biti posledica strukture ovog oksida. Naime, sve oksidi izuzev ovoga su bertolidi, što može imati za posledicu nepravilan raspored čestica koje sačinjavaju oksid u prostoru, tako da interkalacija može biti smanjena u odnosu na LiMn_2O_4 koji pravilnim

rasporedom svojih čestica omogućava bolje umetanje drugih jona u strukturu.

Mala selektivnost elektroda objašnjava se činjenicom da oksidi mangana imaju veoma veliku interkalacionu moć, tako da se čak i vodonikovi joni mogu umetnuti u strukturu oksida (Pašti, lična komunikacija).

Vreme odgovora elektrode

Promena potencijala radne elektrode tokom merenja (slika 5), ukazuje na to da vreme stabilizacije potencijala gotovo svih elektroda u svim rastvorima, nije veće od 50 sekundi. Međutim, grafici na slici 5 pokazuju da potencijal $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$, LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$ elektrode u



Slika 5. Zavisnosti potencijala od vremena za $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ (a), $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ (b), $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$ (c) i LiMn_2O_4 (d) elektrodi

Figure 5. Time dependences of the electrode potential for $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ (a), $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ (b), $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$ (c) and LiMn_2O_4 (d) electrode

najrazblaženijem rastvoru (slike 5a, 5c i 5d) naglo raste u prvih 50, a zatim blago opada narednih 250 sekundi za $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$, odnosno 550 s za LiMn_2O_4 i 650 s za $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$. Ovo može biti objašnjeno činjenicom da su pomenute elektrode ispitivane sa vremenskim razmakom od oko 24 časa, uz korišćenje istih rastvora, dok je za $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ elektroda (slika 5b) ispitivana neposredno posle $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$, što je moglo dovesti do uspostavljanja određene ravnoteže unutar samog rastvora koja bi bila narušena dužim stajanjem rastvora.

Zaključak

Rezultati merenja su pokazali:

1) Postojanje nernstovskog (linearnog) odgovora elektroda u određenom opsegu koncentracija. Sve elektrode su pokazale linearnu zavisnost potencijala elektrode od koncentracije litijumskih jona u opsegu od 10^{-7} do 10^{-3} mol/L, čime se pokazalo da se ispitivani oksidi mangana mogu upotrebiti u senzorskim sistemima za litijumske jone.

2) Malu selektivnost prema Na^+ , K^+ i NH_4^+ . Zbog izrazite interkalacione moći ispitivanih mate-

rijala, pokazalo se da je njihova selektivnost prema Na^+ , K^+ i NH_4^+ mala, što znači da se elektrode od ovih materijala mogu upotrebiti za određivanje litijumskih jona isključivo ako nema prisustva pomenutih jona koji ometaju merenja.

3) Relativno malo vreme odgovora elektroda. Vreme potrebno da se potencijal elektrode stabilizuje ne prelazi 50 s, što ide u prilog potencijalnoj primeni ovih materijala u komercijalne svrhe.

Ovo istraživanje preliminarnog karaktera je pokazalo da postoji mogućnost primene manganovih oksida dopovanih hromom u sistemima za potencio metrijsko određivanje litijumskih jona. Međutim, ostaje otvoreno pitanje selektivnosti samih elektroda. Dodatni pravac u istraživanju mogao bi biti iznalaženje načina povećanja selektivnosti prema Na^+ , K^+ i NH_4^+ , kao i određivanje selektivnosti prema drugim jonima koji potencijalno mogu biti prisutni u merenom sistemu.

Zahvalnost. Veliku zahvalnost autor duguje svom mentoru dr Igoru Paštiju (Fakultet za fizičku hemiju u Beogradu), saradniku na Programu hemije, koji je predložio temu rada i nesebično pomagao pri izradi rada.

Literatura

Acrivos J. V. 1979. On the intercalation reaction: U *Intercalated materials* (ur. F. A. Levy). Dordrecht: Reidel Publishing Co., str. 33.

Berg H., Göransson K., Noläng B., Thomas J. O. 1999. Electronic structure and stability of the $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) system. *J. Mater. Chem.*, **9**: 2814.

Rouzel L. 1979. Alkali metal intercalation compounds of transition metal chalcogenides: TX_2 , TX_3 and TX_4 chalcogenides. U *Intercalated materials* (ur. F. A. Levy). Dordrecht: Reidel Publishing Co., str. 99.

Stojković I., Cvjetičanin N., Pašti I., Mitrić M., Mentus S. 2009. Electrochemical behaviour of V_2O_5 xerogel in aqueous LiNO_3 solution. *Electrochem. Comm.*, **11**: 1512.

Teixeira M. F. de S., Fatibello-Filho O., Ferracin L. C., Rocha-Filho R. C., Bocchi N. 2000. A l-MnO-based graphite-epoxy electrode as lithium ion sensor. *Sensors and Actuators*, B **67**: 96.

Wang H. C., Lu C. H., 2003. Dissolution behavior of chromium-ion doped spinel lithium manganate at elevated temperatures. *Journal of Power Sources*, 119-121: 738.

Danilo Nikolić

Manganese Based Intercalated Oxide Materials' Applicability in Potentiometric Determination of Lithium Ions

Membrane electrodes employing several neutral carriers of sufficient ability to adopt lithium ions have been proposed as sensors for lithium ions. The development of ion-selective electrodes for monitoring the lithium ions in blood serum is very important in the field of clinical chemistry, as lithium salts are prescribed for the treatment of manic-depressive patients. Moreover, these electrodes are also promising for many other applications, such as anti-inflammatory, antiviral, antifungal, etc.

The following parameters were determined in this investigation: the concentration range of nernstian response, the selectivity of electrodes towards Na^+ , K^+ and NH_4^+ and the response time of electrodes.

The following materials based on manganese oxide were applied:

- $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$,
- $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$,
- $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$, and
- LiMn_2O_4 .

The preparation procedure of working electrodes involved the mixing of manganese oxide, carbon black (Vulcan XC-72) and PVDF binder, in a mass ratio of 60 : 30 : 10. N-Methyl-2-pyrrolidone was added to this mixture as a dispersant, and the resulting suspension was homogenized in an ultrasonic bath for 4 h. The suspensions were deposited onto Cu electrode and air-dried at 120°C overnight (12 h). Measurements were carried out in a LiClO_4 solution of the following concentrations: 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , and 10^{-2} mol/L. Selectivity was determined in 10^{-5} mol/L NaNO_3 , KNO_3 and NH_4NO_3 solutions. Selectivity is expressed through the potentiometric selectivity coefficient ($\log K_{\text{Li}, X}^{\text{pot}}$).

Measurements showed a near-nernstian response for lithium ion in the 10^{-7} – 10^{-3} mol/L concentration range for $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$, LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$, and 10^{-8} – 10^{-2} mol/L for the $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$ electrode. However, the selectivity of all electrodes is rather low due to the high intercalation power of manganese oxides, which results in the simultaneous intercalation of more than one ion. The response time of electrodes is around 50 s in repetitive measurements, except for the very first measurement, when the response time is longer, around 650 s for $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.010}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$, 550 s for LiMn_2O_4 , and finally 250 s for the $\text{Li}_{1.025}\text{Cr}_{0.075}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$ electrode.

Research in this field should continue with the aim of developing these electrodes in terms of increased selectivity, as well as the application of other electrode materials.

