

Sinteza i elektrohemijske osobine kompozita $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$ kao anodnog materijala u natrijum jonskim baterijama

IVANA B. STOJKOVI SIMATOVI, Univerzitet u Beogradu,
Fakultet za fizi ku hemiju, Beograd
MILICA J. VUJKOVI, Univerzitet u Beogradu,
Fakultet za fizi ku hemiju, Beograd
LAZAR J. RADISAVLJEVI, Univerzitet u Beogradu,
Fakultet za fizi ku hemiju, Beograd
RADMILA V. HERCIGONJA, Univerzitet u Beogradu,
Fakultet za fizi ku hemiju, Beograd
SLAVKO V. MENTUS, Univerzitet u Beogradu,
Fakultet za fizi ku hemiju, Beograd

Originalni nau ni rad
UDC621.352
DOI: 10.5937/tehnika1603355S

U ovom radu opisan je postupak sinteze kompozita $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$ sol-gel metodom. Karakterizacija sintetisanog kompozita je ura ena metodama rendgenske difrakcije (XRD) i termogravimetrijskom analizom (TGA), a elektrohemijske karakteristike su ispitane metodom cikli ne voltimetrije (CV) pri razi itim brzinama polarizacije. Udeo ugljenika u materijalu nakon termi kog tretmana je 7%. Po etni kapacitet punjenja je 100.44 mAhg^{-1} . Najve i pad kapaciteta je nakon prvog ciklusa (14%) dok je pad kapacitet od šestog do desetog ciklusa samo 10%. Efikasnost materijala je velika i iznosi oko 95%.

Klju ne re i: $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$, natrijum jonske baterije, anodni materijal, cikli ni život

1. UVOD

Iako Li-jonske baterije poseduju odli ne elektrohemijske osobine koje su neophodne za primenu u visokoj tehnologiji, visoka cena u sprezi sa malom zastupljenoš u litijuma je dala povod istraživa ima da se okrenu ka ekonomi nijim baterijama, koje su bazirane na mnogo zastupljenijim elementima kao što je natrijum. U prilog tome govori i injenica da se u proteklih par godina objavljuje sve više publikacija koje se ti u Na-jonskih baterija kako u organskim tako i u vodenim elektrolitima. Sam princip rada Na-jonskih baterija se ne razlikuje od principa rada Li-jonske baterije [1-6].

Natrijum se preporu io kao zamena za litijum, pre svega jer se u PSE nalazi odmah ispod litijuma, te ova dva elementa imaju dosta sli nih hemijskih osobina u mnogim aspektima. Visoka prirodna zastupljenost natrijuma (2.64 % naspram 0.006 % litijuma), kao i inje-

nica da je uniformno raspore en u geopoliti kom pogledu, niska cena i pogodan redoks potencijal ($E^\circ\text{Na}^+/\text{Na} = -2.71 \text{ V}$ u odnosu na standardnu vodoni nu elektrodu) tako e spadaju u faktore koji ine da se sekundarne baterije bazirane na natrijumu predstavljaju obe avaju im za energetske primene [1-6]. Iz tog razloga materijali koji se koriste u natrijumskim baterijama su oni isti koji se koriste u litijumskim baterijama samo što je jon litijuma zamenjen jonom natrijuma. Neki od tih materijala su:

- NaMnO_2 [7],
- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [8],
- Na_xVO_2 [9],
- $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ [10],
- $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ [11],
- $\text{Na}_{0.45}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ [12],
- $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ [13],
- $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ [14].

U cilju poboljšanja po etnog kapaciteta navedenih materijala kao i ve e stabilnosti tokom cikliranja, tokom sinteze se dodaje ugljenik koji pove ava provodljivost materijala i samim tim uti e i na poboljšanje navedenih karakteristika [15].

Adresa autora: Ivana Stojkovi Simatovi, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizi ku hemiju, Beograd, Studentski trg 12-16

Rad primljen: 04.05.2016.

Rad prihva en: 17.05.2016.

Cilj ovog rada bio je sinteza kompozita $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$ kao potencijalnog anodnog materijala u vodenim natrijum jonskim baterijama. Dodatak ugljenika velike specifične površine kao što je LTX bi trebalo da obezbedi i bolju provodljivost materijala kao i ve u aktivnu površinu, a samim tim i ve u specifični kapacitet sintetisanog kompozita. Sintetisani kompozit je karakterisan metodama: XRD, TG i cikličnom voltametrijom.

2. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Sinteza kompozita $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$

Prah $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ je sintetisan na sledeći način: 500 mg V_2O_5 (Merck 99.99 %) je rastvoreno u 50 ml 10 % rastvora vodonik peroksida, zatim je rastvor homogenizovan mešanjem pomoću magnetne mešalice, a potom je dodato 88 mg NaOH [14]. Nakon dodavanja natrijum hidroksida, smeša je postala narandžaste boje i tada je dodato 50 mg ugljenika LTX tako da je odnos V_2O_5 i LTX 10:1. Rastvor je mešan na magnetnoj mešalici 24 h bez zagrevanja pri čemu dolazi do formiranja različitih vrsta peroksi kompleksa. Tijekom raspadanja dolazi do polimerizacije i stvaranja gela $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [16]. Nastali gel je stajao na vazduhu dok sav rastvor nije ispario. Potom je dobijeni prah sprasšen u vakuumu i termički tretiran u atmosferi argona 6h na temperaturi od 400 °C brzinom grejanja od 10 °C min⁻¹.

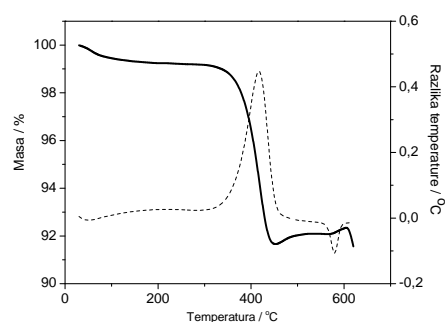
Karakterizacija. U cilju identifikacije sintetisanog uzorka urađena je difrakcija X-zraka na prahovima (XRD, Philips PW-1050, CuK_{1,2} zračenje, 40 kV, 20 mA). Difrakcioni dijagrami snimljeni su u opsegu uglova 2θ od 10 do 70°, sa korakom 0.05° i ekspozicijom po koraku od 5 s. Identifikacija praha izvršena je upoređivanjem dobijenih podataka sa podacima koji se nalaze u kristalografskoj bazi JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Sadržaj ugljenika u sintetisanom kompozitu je određen termičkom analizom (TG, SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, TA Instruments). Merenje je rađeno u atmosferi vazduha brzinom grejanja od 10 °C min⁻¹ u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 600 °C. Elektrohemijaska ispitivanja su urađena pomoću metode ciklične voltometrije (CV, Gamry PCI4/300 Potentiostat/Galvanostat/ZRA) u troelektrodnoj ćeliji koju čine sledeće elektrode: referentna elektroda (zasićena kalomelska elektroda, ZKE), pomoćna elektroda (platinska folija) i radna elektroda (elektroda od staklastog ugljenika na koju je naneta pasta). Ciklični voltamogrami su snimani u opsegu potencijala od -1.2 V do 1 V u odnosu na ZKE brzinom polarizacije od 5, 10 i 20 mVs⁻¹, a sve struje koje su prikazane na cikličnim voltamogramima su rađene u odnosu na aktivnu masu materijala. Zasićeni vodeni rastvor NaNO₃ je korišćen kao elektrolit. Radna elektroda je napravljena tako što

je elektroda od staklastog uljenika premazana pastom koja je sledećeg sastava: sintetisani kompozit, ugljenik (LTX) i vezivo (poli vinil difluorid, PVDF, kao 2% rastvor u N-metil-2-pirolidonu) u odnosu 85:10:5, redom. Radi dobijanja homogene paste dodato je još 2 kapi istog pirolidona i epruveta sa pastom je stavljena u ultrazvučno kupatilo 30 min. Tako pripremljena pasta je naneta u tankom sloju na elektrodu od staklastog ugljenika, sušena je na vazduhu na temperaturi od 80 °C, a zatim preko noći pod vakuumom na temperaturi od 120 °C.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

XRD. Na dobijenim difraktogramima se uočavaju sve karakteristične refleksije $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ koje su u skladu sa podacima za $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ dobijene iz Meunarodnog centra za difrakciju, JCPDS 245225 [14]. Međutim, pored refleksija $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ prisutne su i refleksije koje potiču od različitih formi oksida vanadžijuma

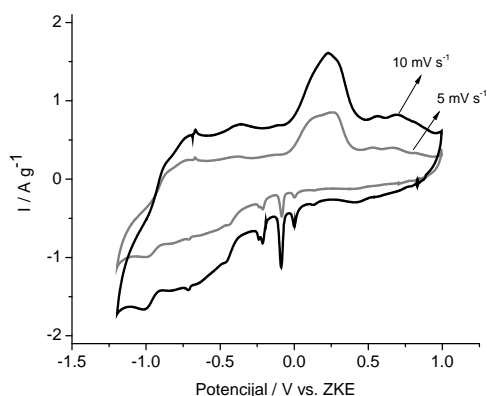
TG. Na slici 1 je prikazan TGA/DTA dijagram NaVO/LTX . TG kriva (puna linija) pokazuje linearni gubitak mase sa porastom temperature. Naime, pad mase u opsegu temperatura od 340 °C do 440 °C potiče od sagorevanja ugljenika što je praćeno pojavom egzotermnog pika na DT krivoj (isprekidana linija). Pre početka sagorevanja ugljenika je došlo do potpunog gubitka vode u materijalu. DT kriva na temperaturi od 580 °C pokazuje da dolazi do fazne transformacije materijala. Na osnovu gubitka mase, može se zaključiti da je sadržaj ugljenika u materijalu 7%. Pošto je potrebno sintetisati kompozit sa ugljenikom na osnovu TG/DT analize zaključeno je da se materijal termički može tretirati na temperaturi od 400 °C u atmosferi argona, a da ne dođe do sagorevanja ugljenika.



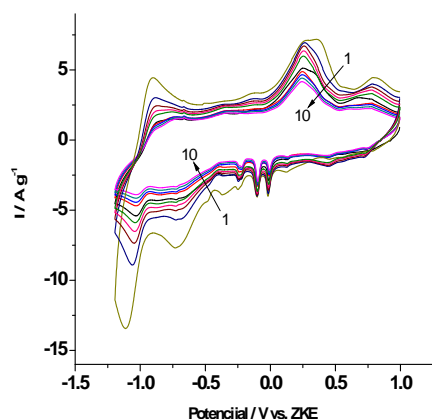
Slika 1 - TGA/DTA dijagram $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$

CV. Ciklični voltamogrami $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$ snimljeni u zasićenom vodenom rastvoru NaNO₃ pri brzina polarizacije od 5 i 10 mVs⁻¹ prikazani su na Slici 2. Oblik ciklovoltamograma je isti kao i položaj pikova za obe brzine polarizacije što ukazuje da je proces interkalacije/deinterkalacije reverzibilan u oba slučaja i da brzina polarizacije ne utiče na taj proces. Iz tog

razloga navedeni materijal se može koristiti kao anodni materijal za natrijumske baterije i pri ve im i pri manjim brzinama punjenja i pražnjenja. Položaj katodnih pikova je na -0.02 , -0.10 i -0.72 V u odnosu na ZKE dok se dva jasno definisana anodna pika javljaju na potencijalu od -0.91 i 0.26 V u odnosu na ZKE.



Slika 2 – Ciklični voltamogrami $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$ u zasi enom vodenom rastvoru NaNO_3 pri brzini polarizacije od 5 i 10 mVs^{-1} .

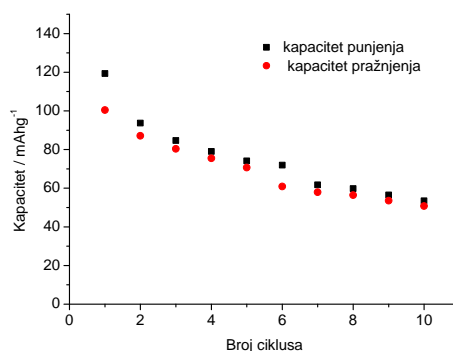


Slika 3 – Ciklični voltamogrami deset ciklusa $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$ u zasi enom vodenom rastvoru NaNO_3 pri brzini polarizacije od 20 mVs^{-1} .

Kako bi se ispitala stabilnost tokom cikliranja, snimljeno je 10 ciklusa pri brzini polarizacije od 20 mVs^{-1} , slika 3. Položaj katodnih i anodnih pikova je na istom potencijalu kao i u slu aju brzine polarizacije od 5 i 10 mVs^{-1} . Tokom cikliranja dolazi do smanjenja strujnog odgovora što može biti posledica rastvaranja jednog dela vanadijuma iz materijala, ali i posledica strukturnih promena tokom interkalacije/deinterkalacije jona natrijuma što ukazuje i oblik ciklovoltamograma koji se menja tokom cikliranja. Promene u strukturi kao i prisustvo drugih faza u materijalu, dovede do rastvaranja vanadijuma iz materijala što se

tokom cikliranja manifestovalo promenom boje elektrolita (pojava zelene boje) u kojem su ra ena ispitivanja.

Na slici 4 prikazan je pad specifi nog kapaciteta prilikom punjenja i pražnjenja tokom 10 ciklusa. Specifi an kapacitet (mAhg^{-1}) je izra unat kao površina ispod redoks pikova ciklovoltamograma snimljenih brzinom polarizacije od 20 mVs^{-1} . Ova brzina je analogna brzini od 33 C. Po etni kapacitet pražnjenja $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$ je 100.44 mAhg^{-1} dok je u slu aju $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ po etni kapacite bio oko 30 mAhg^{-1} [14]. Ovo ukazuje da je dodatak ugljenika tokom sinteze doveo do poboljšanja po etnog kapaciteta. U literaturi se mogu prona i zna ajno manji po etni kapacitet pražnjenja za $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ pri sporijim brzinama pražnjenja: pri brzini od 20C po etni kapacitet je 71.7 mAhg^{-1} [17] dok je u slu aju 52 mAhg^{-1} pri 8.5C i 43 mAhg^{-1} pri 17C [18]. Najve i pad kapaciteta je nakon drugog ciklusa, ak 14 %, što je posledica postojanja ireverzibilnog kapaciteta što se može uo iti na cvikli-nom voltamogramu kao najve a promena oblika ciklovoltamograma, slika 3. Od šestog ciklusa dolazi do manjeg pada kapaciteta i gubitak nakon desetog ciklusa je samo 10%. To ukazuje da dolazi do stabilizacije materijala i da se ovaj materijal može koristiti kao anodni materijal za natrijumske vodene baterije. Materijal tokom cikliranja je pokazao veliku efikasnost (odnos kapaciteta punjenja i pražnjenja) oko 95%.



Slika 4 - Zavisnost kapaciteta $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$ od broja ciklusa u zasi enom vodenom rastvoru NaNO_3 u toku punjenja () i u toku pražnjenja ().

4. ZAKLJU AK

Sol-gel metodom sintetisan je kompozit $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$. Interkalacija/deinterkalacija jona natrijuma u sintetisani kompozit se dešava revezibilno pri razli itim brzinama polarizacije što ukazuje da se materijal može koristiti kao anodni materijal u vodenim natrijumskim baterijama pri razli itim brzinama punjenja i pražnjenja. Dodatak ugljenika tokom sinteze doveo je do pove anja po etnog kapaciteta punjenja i njegova vrednost je 100.44 mAhg^{-1} .

ZAHVALNICA

Ova istraživanja su ura ena u okviru projekta III45014 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije i projekta „Elektrokataliza u savremenim procesima konverzije energije“ Srpske akademije nauka i umetnosti.

LITERATURA

- [1] H. Pan, Y.-S. Hu, L. Chen. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage, *Energy Environ. Sci.* Vol. 6, pp. 2338-2360, 2013.
- [2] S.W. Kim, D.H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang. Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* Vol. 2, pp. 710-721, 2012
- [3] V. Palomeras, P. Serras, I. Villaluenga, K. Huesco, J.C. Gonzalez, T. Rojo. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy Environ. Sci.* Vol. 5, pp. 5884-5901, 2012.
- [4] M. Vujkovic, S. Mentus. Fast sodiation/desodiation reactions of electrochemically delithiated olivine LiFePO_4 in aerated aqueous NaNO_3 solution, *J. Power Sources*, Vol. 247, pp. 184-188, 2014.
- [5] S.M. Oh, S.T. Myung, J. Hassoun, B. Scrosati, Y. K. Sun. Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries, *Electrochem. Commun.* Vol. 22, pp.149-152, 2012.
- [6] D. Buchholz, A. Moretti, R. Kloepsch, S. Nowak, V. Siozios, M. Winter, S. Passerin. Na-ion batteries-synthesis and characterization of a novel high capacity Na ion intercalation material, *Chem. Mater.* Vol. 25, pp. 142-148, 2013.
- [7] H.-J. Guo, X.-Q. Li, F.Y. He, X.-H. Li, Z.-X. Wang, W.-J. Peng. Effects of sodium substitution on properties of LiMn_2O_4 cathode for lithium ion batteries, *Trans. Nonferrous Met. Soc.* Vol. 20, pp. 1043-1048, 2010.
- [8] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-Ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* Vol. 2, pp. 3859-3867, 2011.
- [9] D. Hamani, M. Ati, J. M. Tarascon, P. Rozier. Na_xVO_2 as possible electrode for Na-ion batteries, *Electrochem. Commun.* Vol. 13, pp. 938-941, 2011.
- [10] D. Kim, E. Lee, M. Slater, W. Lu, S. Rood, C.S. Johnson. Layered $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathodes for Na-ion battery application, *Electrochem. Commun.* Vol. 18, pp. 66-69, 2012.
- [11] D.J. Kim, R. Ponraj, A. G. Kannan, H.-W. Lee, R. Fathi, R. Ruffo, C.M. Mari, D.K. Kim. Diffusion behavior of sodium ions in $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ in aqueous and non-aqueous electrolytes, *J. Power Sources* ,Vol. 244, pp. 758-763, 2013.
- [12] D. Buchholz, L. Gomes Chagas, M. Winter and S. Passerini. P2-type layered $\text{Na}_{0.45}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ as intercalation host material for lithium and sodium batteries, *Electrochim. Acta*, Vol.110, pp. 208-213, 2013.
- [13] M. Vujkovic, M. Mitric, S. Mentus. High-rate intercalation capability of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite in aqueous lithium and sodium nitrate solutions, *J. Power Sources*, Vol. 288, pp. 176-186, 2015.
- [14] M. Vujkovic, B.Sljukic Paunkovic, I.Stojkovic Simatovic, M.Mitric, C.A.C.Sequeira, S. Mentus. Versatile insertion capability of $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ nanobelts in aqueous electrolyte solutions, *Electrochim. Acta* ,Vol. 147, pp. 167–175, 2014.
- [15] X. Qi, B. Blizanac, A. DuPasquier, M. Oljaca, J. Li, M. Winter. Understanding the influence of conductive carbon additives surface area on the rate performance of LiFePO_4 cathodes for lithium ion batteries, *Carbon*, Vol.64, pp. 334-340, 2013.
- [16] B. Alonso, J. Livage. Synthesis of Vanadium Oxide Gels from Peroxovanadic Acid Solutions: A ^{51}V NMR Study, *J. Solid State Chem.*, 148, pp. 16-19, 1999.
- [17] L. Zhang, T. Huang, A. Yu. Carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanocomposite as a novel high rate cathode material for aqueous sodium ion batteries, *J. Alloys and Compounds* ,Vol. 646, pp. 522-527, 2015.
- [18] W.X. Song, X.B. Ji, Y.R. Zhu, H.J. Zhu, F.Q. Li, J. Chen, F. Lu, Y.P. Yao, C.E. Banks. Aqueous Sodium-Ion Battery using a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Electrode, *ChemElectroChem*, Vol. 1, pp. 871-876, 2014.

SUMMARY

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$ AS ANODIC MATERIAL IN SODIUM ION BATTERIES

In this paper, the synthesis of composite $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$ by sol-gel method was described. The synthesized powders were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA) while the electrochemical performances were investigated by cycling voltammetry (CV) by different scan rate. After thermal treatment, the part of carbon was 7%. The initial discharge capacity was 100.44 mAhg^{-1} . The most capacity fade was after 2nd cycle (14%) but capacity fade from 6th to 10th cycle was only 10%. The efficiency of $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8/\text{LTX}$ is around 95%.

Key words: $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$, Na-ion batteries, anodic material, cycling life