

# Elektrohemijske karakteristike kompozita $V_2O_5/rGO$ kao elektrodnog materijala za Mg-jonske baterije sa vodenim elektrolitom

ANA Z. NASTASIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

MARIJANA M. KRALJIĆ ROKOVIĆ, Univerzitet u Zagrebu,  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, R. Hrvatska

IVANA B. STOJKOVIĆ SIMATOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,  
Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 669.018.9:621.352

DOI: 10.5937/tehnika2403245N

*U ovom radu sintetisan je kompozit vanadijum -pentoksida i grafen-oksida ( $V_2O_5/GO$ ) sol-gel metodom. Sintetisani kompozit je okarakterisan metodama difrakcije X-zraka i ramanske spektroskopije. Nakon in situ redukcije GO, ispitane su elektrohemijske karakteristike kompozita  $V_2O_5/rGO$  metodom ciklične voltametrije u vodenom rastvoru magnezijum-nitrata. Kompozit  $V_2O_5/rGO$  je pokazao početni kapacitet pražnjenja od  $139,1 \text{ mA h g}^{-1}$  i  $101,8 \text{ mA h g}^{-1}$  nakon 10. ciklusa, što ga zajedno sa njegovom lakom, brzom i jeftinom sintezom čini potencijalno dobrim elektrodnim materijalom za primenu u punjivim Mg-jonskim baterijama sa vodenim elektrolitom.*

**Ključne reči:** magnezijum-jonske baterije, vodeni elektrolit, vanadijum pentoksid, redukovani grafen oksid, post-litijum-jonske baterije

## 1. UVOD

Emitovanje gasova staklene bašte u atmosferu kao posledica kontinuiranog sagorevanja fosilnih goriva predstavlja ozbiljnu pretnju životnoj sredini i zdravlju ljudi. Kao dugoročno rešenje ovih problema nameće se smanjenje zavisnosti čovečanstva od rezervi fosilnih goriva i prelazak na održive i čiste izvore energije kao što su obnovljivi izvori energije. Obnovljivi izvori energije, kao što su energija Sunca, vetra, vode, itd. mogu se koristiti paralelno sa elektrohemijskim uređajima za skladištenje i konverziju energije. Jedan od takvih uređaja su metal-jonske baterije [1–3].

Li-jonske baterije, od kada su komercijalizovane 1991. godine, pa sve do danas, potpuno dominiraju tržištem, zbog toga što mogu da isporuče veliku snagu i gustinu energije, stabilne su pri cikliranju i energetski efikasne [1, 2, 4]. Uprkos širokoj rasprostranjenosti i prednostima, za litijum-jonske baterije se vezuju brojni problemi kao što su zapaljivost organskog elektrolita, rast dendrita na litijumskoj anodi, ograničeni resursi li-

tijuma i razna ekološka pitanja. Stoga se brojna istraživanja usmeravaju na polje ostalih metal – jonskih baterija, kao što su Na, K, Mg, Al-jonske baterije, koje se u literaturi još nazivaju i post-litijum-jonske baterije [1, 2, 5].

Među njima posebno se, kao zamena za Li-jonske baterije, izdvajaju Mg-jonske baterije zbog svojih brojnih prednosti.  $Mg^{2+}$ , kao multivalentni jon u stanju je da prenese dva elektrona po jonu, što se odražava na povećanu gustinu energije koja karakteriše Mg-jonske baterije. Takođe, Mg je stabilniji i ima višu tačku topljenja od Li, što ga čini bezbednijim [2, 6]. Dodatno, Mg je osmi najrasprostranjeniji element u Zemljinoj kori (2%), nasuprot Li koga ima samo 0,002%, i znatno je bezbedniji za životnu sredinu [7].

Sve veća pažnja posvećuje se i baterijama sa vodenim elektrolitom, zbog prednosti koje vodeni elektrolit ima u odnosu na organski, a to su veća bezbednost, manja cena, 100 do 1.000 puta veća jonska provodljivost i jednostavnija i za životnu sredinu pogodnija proizvodnja. Mg-jonske baterije sa vodenim elektrolitom pokazuju odsustvo formiranja  $MgO$  i veliku pokretljivost jona  $Mg^{2+}$  u vodenom rastvoru. Ipak, u nekim slučajevima se primećuje da je proces difuzije u katodnim materijalima spor zbog jake elektrostatičke interakcije  $Mg^{2+}$  sa materijalom domaćinom, što se ogleda u odsustvu dovoljno dobrih

---

Adresa autora: Ana Nastasić, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, Studentski trg 12-16

e-mail: ana.nastasic8@gmail.com

Rad primljen: 24.05.2024.

Rad prihvaćen: 04.06.2024.

elektrodnih materijala koji bi mogli da dovedu Mg-jonske baterije do komercijalizacije [2, 8]. Iako je načinjen veliki napredak na polju elektrodnih materijala za sekundarne Mg-jonske baterije sa vodenim elektrolitom, dodatna teorijska i eksperimentalna istraživanja su i dalje potrebna kako bi se modelovali i ispitali materijali potencijalno visokih performansi u ovom pogledu.

Vanadijum-pentoksid,  $V_2O_5$ , predstavlja jedan od perspektivnih elektrodnih materijala za metal – jonske baterije zbog svoje sposobnosti da interkalira u svoju strukturu kako monovalentne, tako i multivalentne katjone, ali i niske cene, brojnih oksidacionih stanja i relativno velikih kapaciteta. Još jedan tip vanadijumovih oksida je hidratizirani  $V_2O_5$ , još poznat i kao amorfni  $V_2O_5$  ili  $V_2O_5$  kserogel, opšte formule  $V_2O_5 \cdot xH_2O$  ( $x=0-3$ ). Prednost  $V_2O_5$  kserogela ogleda se u tome što su amorfni ili semikristalični elektrodni materijali manje sklони mehaničkom naprezanju tokom interkalacije/deinterkalacije većih katjona i stoga obezbeđuju veće interkalacione kapacitete, kao i bolje performanse u pogledu cikliranja, od elektrodnih materijala kristalne strukture [9–11].

$V_2O_5$  i  $V_2O_5$  kserogel, kao i većina metalnih oksida imaju nisku električnu provodljivost koja ograničava njihovu primenu u metal-jonskim baterijama. Zbog toga se najčešće kombinuju sa ugljeničnim materijalima, kakav je redukovani grafen oksid (rGO), materijal dobre električne provodljivosti, kao i izuzetne hemijske, mehaničke i električne stabilnosti. rGO poseduje veliku specifičnu površinu i obezbeđuje dobru stabilnost cikliranja, ali pokazuje lošu specifičnu kapacitivnost [10, 11]. Očekuje se da bi kompozit  $V_2O_5$  i rGO mogao da potisne pomenuta ograničenja, ističući dobre osobine oba materijala.

Cilj rada je bio sinteza i ispitivanje elektrohemijskih karakteristika kompozita  $V_2O_5/rGO$  kao potencijalnog katodnog materijala za Mg-jonske baterije sa vodenim elektrolitom  $Mg(NO_3)_2$ .

## 2. EKSPERIMENTALNI RAD

### *Sinteza kompozita $V_2O_5/GO$*

Sintetisan je kompozit  $V_2O_5$  i GO (maseni odnosi  $V_2O_5$  i GO iznose 90:10) sol-gel metodom. Prvo je 2,61 ml vodenog rastvora GO (masene koncentracije  $8,5 \text{ mg ml}^{-1}$ ) koji je pripremljen kao u ref. [12] pomešano sa identičnom zapreminom vode, i nakon toga ostavljeno 15 minuta na ultrazvučnoj kadi kako bi se GO dispergovao. Potom je u rastvor GO dodato 6,67 ml 30 %  $H_2O_2$  (ACROS ORGANICS, 30 masenih %) i 8,11 ml vode, tako da je ukupna zapremina 20 ml. U ovako pripremljen rastvor GO i  $H_2O_2$  je dodato 200 mg  $V_2O_5$  (Thermoscientific, 99,2 %). Dobijeni rastvor je potom mešan na magnetnoj mešalici 24 h. Nakon što

je rastvarač ispario, dobijeni prah je sušen 1 h na  $120^\circ\text{C}$ .

### *Difrakcija X-zraka*

Metodom difrakcije rendgenskog zračenja (eng. X-ray diffraction, XRD) na prahu ispitana je struktura sintetisanog kompozita  $V_2O_5/GO$ . Merenja su vršena na uređaju difraktometar Philips PW-1050 korišćenjem  $CuK_{\alpha 1,2}$  linije ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) u opsegu  $2\theta$  od  $10$  do  $80^\circ$  sa korakom snimanja od  $0,05^\circ$  i vremenom ekspozicije uzorka 2 s.

### *Ramanska spektroskopija*

Ramanska spektroskopija korišćena je za analizu sastava sintetisanog kompozita  $V_2O_5/GO$ . Ramanski spektri snimani su Ramanskim spektrometrom sa mikroskopom DXR Raman Microscope u opsegu  $50-3500 \text{ cm}^{-1}$  pri sledećim uslovima snimanja: vreme ekspozicije 10 s, broj ekspozicija 10, talasna dužina lasera 532 nm, snaga lasera 2 mW, rešetka sa 900 ureza/mm i apertura spektrografa  $50 \mu\text{m}$  pinhole.

### *Priprema radne elektrode*

Mastilo za radnu elektrodu je pripremljeno tako da sadrži 85% sintetisanog kompozita  $V_2O_5/GO$ , 10% ugljeničnog aditiva vulkana (CABOT VULCAN Carbon Black XC72R) i 5% PVDF-a (eng. polyvinylidene fluoride). Na kraju je dodato  $30 \mu\text{l}$  N-metil-2-pirolidona. Dobijena suspenzija kratko je izmešana na Vortex mešalici i nakon toga ostavljena u ultrazvučnoj kadi (1 h) kako bi se homogenizovala. Na podlogu od staklastog ugljenika u tankom sloju namazano je dobijeno mastilo, i nakon toga elektroda je sušena pod vakuumom na temperaturi od  $140^\circ\text{C}$  u trajanju od 4 h.

### *Elektrohemijska merenja*

Elektrohemijska merenja vršena su u troelektrodnom sistemu sa gore opisanom pripremljenom elektrodom kao radnom, Pt kao kontra elektrodom i zasićenom kalomel elektrodom (eng. Saturated calomel electrode, SCE) kao referentnom. Kao elektrolit korišćen je 6 M rastvor  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

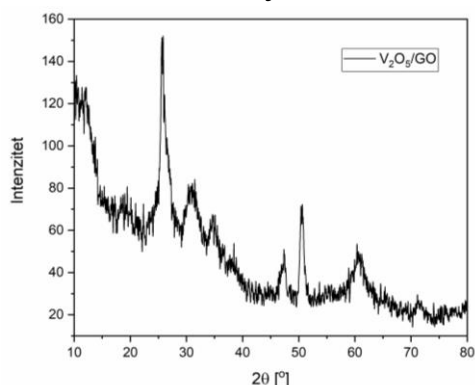
Sva elektrohemijska merenja (hronoamperometrija i ciklična voltometrija) su urađena na uređaju Ivium VertexOne potentiostat/galvanostat. Hronoamperometrija je snimana na potencijalu od  $-1,4 \text{ V}$  u odnosu na SCE u  $0,1 \text{ M}$  rastvoru KCl u trajanju od 120 s, dok je ciklična voltometrija rađena u opsegu potencijala od  $-1,0 \text{ V}$  do  $1,4 \text{ V}$  u odnosu na SCE brzinom polarizacije od  $10 \text{ mV s}^{-1}$  u 6 M rastvor  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

### *XRD*

Rendgenski difraktogram kompozita  $V_2O_5/GO$  prikazan je na slici 1. Široke refleksije na difraktogramu ukazuju na semikristaličnu strukturu

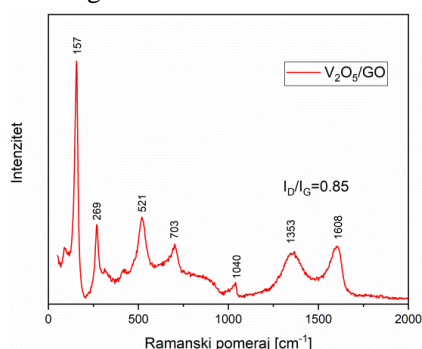
kompozita. Refleksija na  $2\theta \approx 10^\circ$  potiče od GO i odgovara refleksiji (0 0 1). Najintenzivnija refleksija na  $2\theta \approx 26^\circ$  odgovara  $V_2O_5$ , a na slici 1 uočavaju se i ostale karakteristične refleksije  $V_2O_5$  [11,13].



Slika 1 - Rendgenski difraktogram  $V_2O_5/GO$

#### Ramanska spektroskopija

Ramanski spektar kompozita  $V_2O_5/GO$  prikazan je na slici 2. Položaji traka i njima pridružene vibracije nalaze se u tabeli 1. Na spektru se uočavaju trake koje potiču od  $V_2O_5 \cdot xH_2O$  [11], kao i od GO [11,14,15]. Trake na 157, 269, 521, 703 i 1040  $cm^{-1}$  potiču od  $V_2O_5 \cdot xH_2O$  dok trake na 1353 i 1608  $cm^{-1}$  potiču od GO [11] što ukazuje da je sintezom dobijen očekivani kompozit kserogel  $V_2O_5/GO$ .



Slika 2 – Ramanski spektar  $V_2O_5/GO$

Tabela 1. Položaji traka na ramanskom spektru  $V_2O_5/GO$  (slika 2) i njima pridružene vibracije

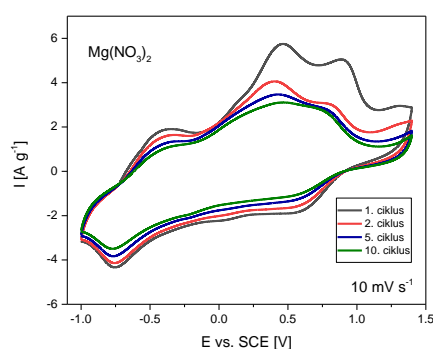
Redni broj trake	Položaj trake [ $cm^{-1}$ ]	Vibracija od koje potiče traka
1.	157	V – O – V savijajuća
2.	269	V = O savijajuća
3.	521	$V_3 - O$ istežuća
4.	703	V – O istežuća
5.	1040	V = O istežuća
6.	1353	D traka – dišuće vibracije $sp^2$ C atoma
7.	1608	G traka – istežuće vibracije veza $sp^2$ C atoma

#### Elektrohemijska merenja

Ciklična voltametrija je rađena nakon elektrohemije redukcije GO u kompozitu  $V_2O_5/GO$ . Za redukciju GO korišćena je metoda hronoamperometrija. Redukcijom *in situ* je dobijen kompozit  $V_2O_5/rGO$ .

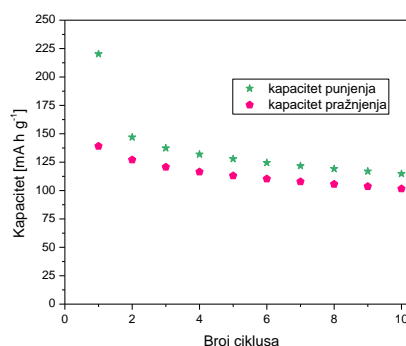
#### Ciklična voltametrija

Na slici 3 prikazani su ciklovoltamogrami kompozita  $V_2O_5/rGO$  snimljeni u vodenom rastvoru  $Mg(NO_3)_2$  pri brzini polarizacije od  $10 mV s^{-1}$  tokom 10 ciklusa. Oblik voltamograma (slika 3) je sličan obliku CV dobijenih za kompozit  $V_2O_5$ /grafit snimljenih u istom elektrolitu [9].



Slika 3 – Ciklični voltamogrami kompozita  $V_2O_5/rGO$  snimljeni pri brzini polarizacije od  $10 mV s^{-1}$  u vodenom rastvoru  $Mg(NO_3)_2$

Na slici 3 uočavaju se katodni i anodni pikovi koji se pripisuju V+5/V+4 redox paru usled deinterkalacije/interkalacije  $Mg^{2+}$  jona. Interkalacija je praćena redukcijom stanja V+5 u V+4, i obrnuto, deinterkalacija je praćena oksidacijom, V+4 u V+5. Postojanje više redox pikova ukazuje na to da  $Mg^{2+}$  zauzima neekvivalentne kristalografske pozicije, što može biti rezultat različitih koordinacionih sfera vanadijuma [9]. Na slici 3 uočavaju se dva katodna i dva anodna pika. Katodni pikovi javljaju se na -0,20 V i -0,75 V, redom, dok se anodni pikovi javljaju na 0,44 V i -0,40 V.



Slika 4 – Specifični kapaciteti punjenja i pražnjenja kompozita  $V_2O_5/rGO$

Na slici 4 prikazani su kapaciteti punjenja i pražnjenja koji su dobijeni iz cikličnih voltamograma (slika 3), za svaki od 10 ciklusa. Inicijalni kapacitet pražnjenja iznosi 139,1 mA h g<sup>-1</sup>, i nakon 10 ciklusa opada za 26,8 %, do vrednosti od 101,8 mA h g<sup>-1</sup>. Dobijeni početni kapacitet je veći od početnog kapaciteta V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/grafit za čak 81,1% [9] u istom elektrolitu, ali je pad kapaciteta tokom prvih deset ciklusa veći za 9,5%. Smanjenje kapaciteta praćeno je i promenom oblika ciklovoltamograma posle većeg broja ciklusa punjenja i pražnjenja i posledica je ireverzibilnih promena u strukturi kompozita [16], kao i rastvaranja V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u vodenom rastvoru [9], što je i vizuelno primećeno kao promena boje elektrolita u svetlo žutu.

Efikasnosti se može izračunati na osnovu odnosa kapaciteta pražnjenja i punjenja. Prosečna efikasnost kompozita V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/rGO iznosi oko 88% za interkalaciju/deinterkalaciju Mg<sup>2+</sup> jona u vodenom elektrolitu.

#### 4. ZAKLJUČAK

U ovom radu urađena je sinteza kompozita V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GO sol-gel metodom. Struktura kompozita ispitana je metodama rendgenske difrakcije na prahu i Ramanskom spektroskopijom. Pokazano je da dobijeni kompozit nakon elektrohemijske redukcije GO (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/rGO) ima početni kapacitet od 139,1 mA h g<sup>-1</sup> što ga čini potencijalno dobrim elektrodnom materijalom za primenu u sekundarnim Mg-jonskim baterijama. Gubitak kapaciteta od 26,8 % nakon 10. ciklusa ukazao je na problem nestabilnosti kapaciteta, što bi dalje moglo da se poboljša prilagođavanjem načina sinteze, pripreme materijala i/ili dodatkom određenih aditiva u elektrolit koji sprečavaju rastvaranje V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u vodenom elektrolitu.

#### 5. ZAHVALNICA

Ova istraživanja su podržana od strane Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (br. 451-03-65/2024-03/200146).

#### LITERATURA

- [1] Simatović, S. S, Vujković M, Radisavljević L, Hercigonja R, Mentus, S, Synthesis And Electrochemical Properties Of Na<sub>1,2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/LTX As Anodic Material In Sodium Ion Batteries. *Tehnika* 3, 355–359, 2016.
- [2] Karapidakis E, Vernardou D, Progress on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Cathodes for Multivalent Aqueous Batteries. *Materials (Basel)* 14. 2021.
- [3] Milikić J, Nastasić A, Martins M, Sequeira C. A. C, Šljukić B, Air Cathodes and Bifunctional Oxygen Electrocatalysts for Aqueous Metal–Air Batteries. *Batteries* 9. 2023.
- [4] Massé R. C, Liu C, Li Y, Mai L, Cao G, Energy Storage through Intercalation Reactions: Electrodes for Rechargeable Batteries. *Natl. Sci. Rev.* 4, 26–53, 2017.
- [5] Li M, Ding Y, Sun Y, Ren Y, Yang J, Yin B, Li H, Zhang S, Ma T, Emerging Rechargeable Aqueous Magnesium Ion Battery. *Mater. Reports Energy* 2, 100161, doi:10.1016/j.matre.2022.100161, 2022.
- [6] Huie M. M, Bock D. C, Takeuchi E. S, Marschilok, A. C, Takeuchi K. J Cathode Materials for Magnesium and Magnesium-Ion Based Batteries. *Coord. Chem. Rev.* 287, 15–27, doi:10.1016/j.ccr.2014.11.005, 2015.
- [7] Magnesium Statistics and Information Available online: [https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/magnesium-statistics-and-information#:~:text=Magnesium \(Mg\) is the eighth,olivine are of commercial importance.](https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/magnesium-statistics-and-information#:~:text=Magnesium (Mg) is the eighth,olivine are of commercial importance.) (accessed on 18 May 2024).
- [8] Xu Y, Deng X, Li Q, Zhang G, Xiong F, Tan S, Wei Q, Lu J, Li J, An Q, et al. Vanadium Oxide Pillared by Interlayer Mg<sup>2+</sup> Ions and Water as Ultralong-Life Cathodes for Magnesium-Ion Batteries. *Chem*, 5, 1194–1209, doi:10.1016/j.chempr.2019.02.014, 2019.
- [9] Vujković M, Pašti I, Simatović I. S, Šljukić B, Milenković M, Mentus S, The influence of intercalated ions on cyclic stability of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/graphite composite in aqueous electrolytic solutions: experimental and theoretical approach. *Electrochim. Acta* 176, 130–140, 2015.
- [10] Viswanathan A, Shetty A. N, Reduced Graphene Oxide/Vanadium Pentoxide Nanocomposite as Electrode Material for Highly Rate Capable and Durable Supercapacitors. *J. Energy Storage* 27, 2020.
- [11] Lazauskas A, Marcinauskas L, Andrulevicius M, Modification of Graphene Oxide/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O Nanocomposite Films via Direct Laser Irradiation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 18877–18884, 2020.
- [12] Sharifi T, Kovačić M, Belec M, Perović K, Popović M, Radić G, Žener B, Pulitika A, Kraljić Roković, M, Lavrenčić Štangar U. et al. Effect of Functionalized Benzene Derivatives as Potential Hole Scavengers for BiVO<sub>4</sub> and rGO-BiVO<sub>4</sub> Photoelectrocatalytic Hydrogen Evolution. *Molecules* 27, 2022.
- [13] Al-Assiri M. S, El-Desoky M. M, Alyamani A, Al-Hajry A, Al-Mogeeth A, Bahgat A. A Spectroscopic Study of Nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O Films Doped with Li Ions. *Opt. Laser Technol.* 42, 994–1003, 2010.

- [14]Johra F. T Lee J. W, Jung, W. G, Facile and Safe Graphene Preparation on Solution Based Platform. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2883–2887, 2014.
- [15]Kudin K. N, Ozbas B, Schniepp, H.C.; Prud'homme, R. K, Aksay I. A, Car R, Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Lett.* 8, 36–41, 2008.
- [16]Guerra E. M, Cestarolli D. T, Oliveira H. P, Effect of Mesoporosity of Vanadium Oxide Prepared by Sol-Gel Process as Cathodic Material Evaluated by Cyclability during Li<sup>+</sup> Insertion/Deinsertion. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 54, 93–99, 2010.

## SUMMARY

### ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/RGO COMPOSITE AS ELECTRODE MATERIAL FOR MG-ION BATTERIES WITH AQUEOUS ELECTROLYTE

*Herein, the composite of vanadium pentoxide and graphene oxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GO) was synthesized by the sol-gel method. The synthesized composite V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GO was characterized by X-Ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. After in situ reduction of GO, the electrochemical characteristics of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/rGO were analyzed by cyclic voltammetry in Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aqueous solutions. The V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/rGO composite showed following intercalation capacities: initially 139.1 mA h g<sup>-1</sup> and 101.8 mA h g<sup>-1</sup> after the 10th cycle, which along with easy, fast and low-cost synthesis, make this composite a potentially good electrode material for application in secondary aqueous magnesium-ion batteries.*

**Key Words:** *magnesium-ion batteries, aqueous electrolyte, vanadium pentoxide, reduced graphene oxide, post-lithium-ion batteries*