

# Elektrohemijsko ponašanje nanostrukturnog MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) kompozita u vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub>

Milica Vujković<sup>1</sup>, Nikola Cvjetičanin<sup>1</sup>, Nemanja Gavrilov<sup>1</sup>, Ivana Stojković<sup>1</sup>, Slavko Mentus<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd, Srbija

## Izvod

Mangan(IV)-oksid (MnO<sub>2</sub>) do sada je dosta proučavan kao elektrodni materijal Li-jonskih baterija sa organskim elektrolitima. U ovom radu po prvi put je ispitano elektrohemijsko ponašanje kompozitnog materijala na osnovi MnO<sub>2</sub> kao anodnog materijala u vodenom elektrolitičkom rastvoru. Nanodispergovani kompozit MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) sintetisan je hidrotormalno i njegove elektrohemijske osobine u zasićenom vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub> ispitivane su cikličnom voltametrijom i galvanostatskim cikliranjem koristeći LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kao katodni materijal. Dobijeni kompozit pokazuje za vodene elektrolite relativno dobar početni kapacitet pražnjenja (96,54 mAh/g), koji posle 50 ciklusa punjenja/pražnjenja opadne na 57 mAh/g. Zahvaljujući dobroj reverzibilnosti i ciklabilnosti MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) kompozit je perspektivan anodni materijal za vodene Li-jonske baterije.

**Ključne reči:** vodene litijum-jonske baterije; Li-jon interkalacija; mangan-oksid.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Li-jonske baterije sa organskim elektrolitima, visokog radnog napona i gustine energije, danas se široko upotrebljavaju kao izvor napajanja za prenosne elektronske uređaje [1]. Anodni materijali ovih baterija imaju potencijale dosta negativnije od potencijala redukcije vode, i njihov radni napon (3–5 V) znatno prevazilazi napon razlaganja vode, što uslovljava upotrebu organskih rastvarača, inače elektrohemijski inertnih u tom naponskom intervalu. Ovakvi elektroliti mogu biti nepogodni za upotrebu zbog zapaljivosti i toksičnosti [2], a potreba za suvim ambijentom tokom proizvodnje podiže cenu ovakvih baterija. Posle otkrića da neki materijali mogu i u vodenim elektrolitičkim rastvorima da elektrohemijski otpuštaju i ugrađuju Li<sup>+</sup>, raste broj radova kojima je cilj dobijanje Li-jonske baterije sa vodenim elektrolitičkim rastvorom. Iako je napon ćelije sa vodenim elektrolitičkim rastvorom ograničen naponom razlaganja vode (oko 2,3 V u neutralnom rastvoru, u odnosu na 3–4 V kod organskih elektrolita) bolja ekološka prihvatljivost i sniženi troškovi proizvodnje mogli bi ih učiniti konkurentnim.

Mangan(IV)-dioksid (MnO<sub>2</sub>) dosta je proučavan kao elektrodni materijal Li-jonskih baterija sa organskim rastvaračima. Njegove prednosti su veliki teorijski kapacitet, niska cena i mala toksičnost. Polimorfni oblici mangana oksida (α-, β-, γ- i δ-), koji se razlikuju u prostornom uređenju oktaedarskih MnO<sub>6</sub> jedinica, pokazali su se kao obećavajući katodni materijali za sekundarne Li-jonske baterije radnog napona 3 V [7–11]. U nekim

NAUČNI RAD

UDK 544.6:621.3:661.871

Hem. Ind. 65 (3) 287–293 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND101222002V

radovima objavljeno je da MnO<sub>2</sub> u nanodispergovanoj formi, zahvaljujući većoj aktivnoj površini i kraćem difuzionom putu za interkalaciju Li<sup>+</sup>, daje baterijama poboljšane osobine [12–14]. Potencijalna primena MnO<sub>2</sub> u komercijalnim sekundarnim Li-jonskim baterijama je ograničena usled njegove slabe elektronske provodljivosti pri visokim strujama i velike ekspanzije zapremine u toku velikog broja interkalacionih/deinterkalacionih ciklusa [15]. Jedan od načina da se prevaziđe slaba elektronska provodljivost je pravljenje kompozita MnO<sub>2</sub>/C (acetilen crno, ugljenično crno, ugljenične nanotube) u kojima ugljenični materijal igra ulogu dobrog elektronskog provodnika. Literaturni podaci ukazuju da je u baterijama sa organskim rastvaračima upotreba kompozita MnO<sub>2</sub>/C umesto samog MnO<sub>2</sub> omogućila postizanje većih gustina struje [16–19].

Što se tiče rada na Li-jonskim baterijama sa vodenim elektrolitičkim rastvorima, prema aktuelnim literaturnim podacima, u vodenom rastvoru ispitivani su kompoziti vanadijum oksida sa ugljenikom [20,21]. Wang i saradnici su hidrotormalnim postupkom sintetisali kompozit VO<sub>2</sub>/C koji pokazuje stabilan kapacitet u vodenom rastvoru LiCl [20]. Opisan je i kompozit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C (Vulcan®) koji pokazuje prihvatljive elektrohemijske osobine u vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub> i Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [21].

Prema saznanjima autora ovog rada, elektrohemijske osobine MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) u vodenim elektrolitičkim rastvorima nisu proučavane. U ovom radu biće prikazani rezultati elektrohemijskog ponašanja hidrotormalno sintetisanog nanokompozita MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) u zasićenom vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub>. Takođe, biće prikazane elektrohemijske karakteristike vodene sekundarne Li-jonske baterije koju čine kompozit MnO<sub>2</sub>/C

Prepiska: S. Mentus, Fakultet za fizičku hemiju, Studentski trg 12–16, 11158 Beograd, Srbija.

E-pošta: slavko@ffh.bg.ac.rs

Rad primljen: 22. decembar, 2010

Rad prihvaćen: 31. decembar, 2010

(Vulcan®) kao anodni materijal, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kao katodni materijal i zasićeni vodeni rastvor LiNO<sub>3</sub> kao elektrolit.

## EKSPERIMENTALNI RAD

### Sinteza uzorka

Kompozit MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) sintetisan je hidrotermalnim postupkom, stehiometrijskom reakcijom između mangan-sulfata (MnSO<sub>4</sub>) i amonijum-persulfata ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), u prisustvu nanodispergovanog ugljenika (ugljeničnog crnog) komercijalnog naziva Vulcan®. MnSO<sub>4</sub> i (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> su u stehiometrijskom odnosu pomešani u 25 ml destilovane vode da se dobije homogeni rastvor, u koji je zatim dodat nanodispergovan ugljenik Vulcan® srednjeg dijametara čestica oko 30 nm (odnos masa MnO<sub>2</sub> koji nastaje u reakciji MnSO<sub>4</sub> i (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> i ugljeničnog crnog je 40:60). Dobijeni rastvor je prenesen u teflonsku posudu (30 ml) autoklava koji je stavljen u sušnicu na 135 °C da se termostatira tokom 15 h. Posle ovog tretmana, formirani kompozit je od preostalog rastvora odvojen centrifugiranjem, ispran destilovanom vodom i osušen na 80 °C do konstantne mase.

### Karakterizacija sintetisanog uzorka

Kristalna struktura sintetisanog MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) praha je identifikovana rendgenskom difrakcijom (XRD) pomoću rendgenskog difraktometra Philips PW-1050, koristeći CuK<sub>α</sub> zračenje, talasne dužine  $\lambda = 1,54178$  Å. Ugaoni interval snimanja je iznosio 10–70° ugla 2 $\theta$ , sa korakom 0,05° i vremenskim zadržavanjem od 2 s na svakom koraku. Snimanje je rađeno na sobnoj temperaturi.

Morfologija sintetisanog uzorka je posmatrana pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa JEOL JSM-6390 LV.

Sadržaj ugljenika u kompozitu određen je simultanom DTA/TGA analizom pomoću uređaja TA SDT 2090 u atmosferi vazduha, merenjem mase ostatka posle sagorevanja ugljenika.

### Elektrohemijska merenja

Ciklična voltametrij (CV) snimana je pomoću uređaja Gamry PCI4/300 potentiostat/galvanostat u oblasti potencijala od 1 do –1 V. CV eksperimenti su rađeni u troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji, u zasićenom vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub> sa platinskom folijom kao pomoćnom i zasićenom kalomelovom (ZKE) kao referentnom elektrodom. Radna elektroda je pripremljena mešanjem sintetisanog MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) kompozita kao aktivnog materijala, ugljeničnog praha („vulkan“) i 2% PVDF u *N*-metil-2-pirolidonu kao vezivu, u masenom odnosu 85:10:5. Radi bolje homogenizacije dodato je par kapi čistog *N*-metil-2-pirolidona. Dobijena suspenzija je posle homogenizacije u ultrazvučnom kupatilu (1

h) nanošena na podlogu od staklastog ugljenika, sušena na 80 °C na vazduhu, a zatim 4 h pod vakuumom na temperaturi od 130 °C.

Galvanostatska merenja su rađena u dvoelektrodnoj ćeliji pomoću softverski kontrolisanog ciklizera ArbinBT-2042. Priprema obe elektrode bila je ista kao i za cikličnu voltometriju, sa razlikom što je homogenizovana pasta elektrodnih materijala nanošena na podloge od nerđajućeg čelika. MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) bio je aktivni materijal radne elektrode (anode), a LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetisan glicin-nitratnim postupkom [22,23] u stehiometrijskom višku, bio je aktivni materijal pomoćne elektrode (katode).

Filter papir natopljen zasićenim vodenim rastvorom LiNO<sub>3</sub> služio je kao izvor elektrolita i istovremeno kao separator elektrodnih materijala. Galvanostatski test punjenja i pražnjenja je rađen u oblasti potencijala od 0,01 do 1,2 V konstantnom gustinom struje 50 mA/g koja je računata u odnosu na masu MnO<sub>2</sub>. Dodatno, elektrohemijske osobine kompozita MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) testirane su i u organskom elektrolitičkom rastvoru sastavljenom od 1 M rastvora LiClO<sub>4</sub> u propilen-karbonatu (PK), koristeći litijumsku foliju kao anodu. Ćelija sa organskim elektrolitom je sklopljena u suvoj komori u atmosferi argona.

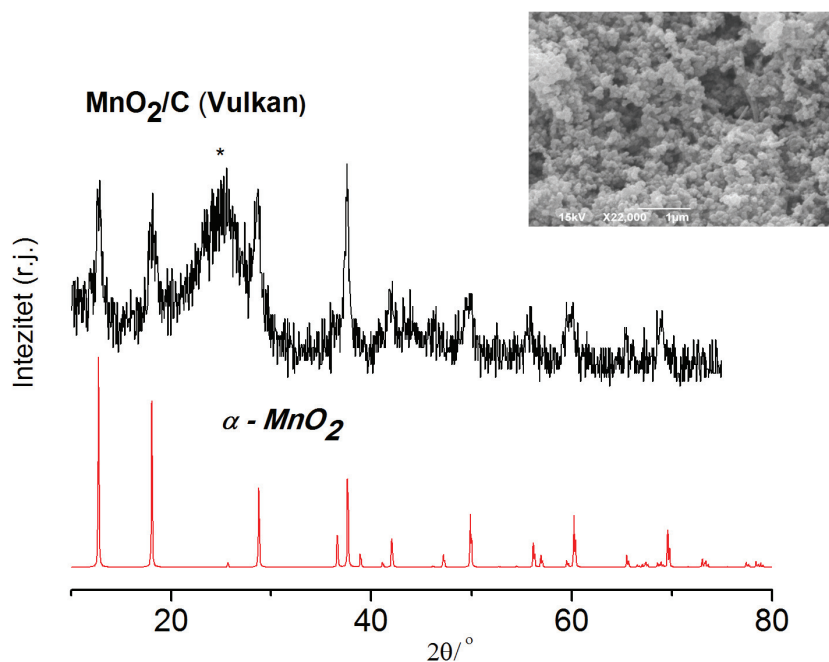
## REZULTATI I DISKUSIJA

### Karakterizacija nanokompozita MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®)

Rendgenski difraktogram hidrotermalno sintetisanog kompozita MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) prikazan je na slici 1. Na datom difraktogramu su prisutne sve refleksije karakteristične za čistu  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> kristalnu fazu (JCPDS kartica br. 72-1982).

Položaj difrakcionog maksimuma na 26° (označen zvezdicom) potiče od preklapanja pikova  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> faze i „vulkana“ (slika 1). Karakteristični difrakcioni pikovi koji pripadaju  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> malog su intenziteta i razvučeni što ukazuje da se radi o kristalima  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> vrlo malih dimenzija. Na osnovu SEM fotografije kompozita MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) u umetku slike 1, može se proceniti da se čestice  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> oblika nanosfera prosečne veličine oko 50–100 nm, uniformno raspoređuju oko približno sfernih ugljeničnih nanočestica. Očigledno, ugljenične čestice su tokom hidrotermalne sinteze poslužile kao nukleaciona jezgra za formiranja  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> faze. Prema Wang-u i saradnicima, nukleacija se u prisustvu ugljeničnih nanosfera odigrava skoro trenutno [20].

Sadržaj ugljenika u kompozitu određen je simultanom DTA/TGA analizom merenjem mase ostatka posle sagorevanja ugljenika, i iznosi 50 mas.% (DTA/TGA dijagrami nisu prikazani). Ukupna količina vode koju sadrži hidratizani  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O uzorak, određena termogravimetrijski, iznosi 1,4 mol H<sub>2</sub>O po 1 molu oksida.



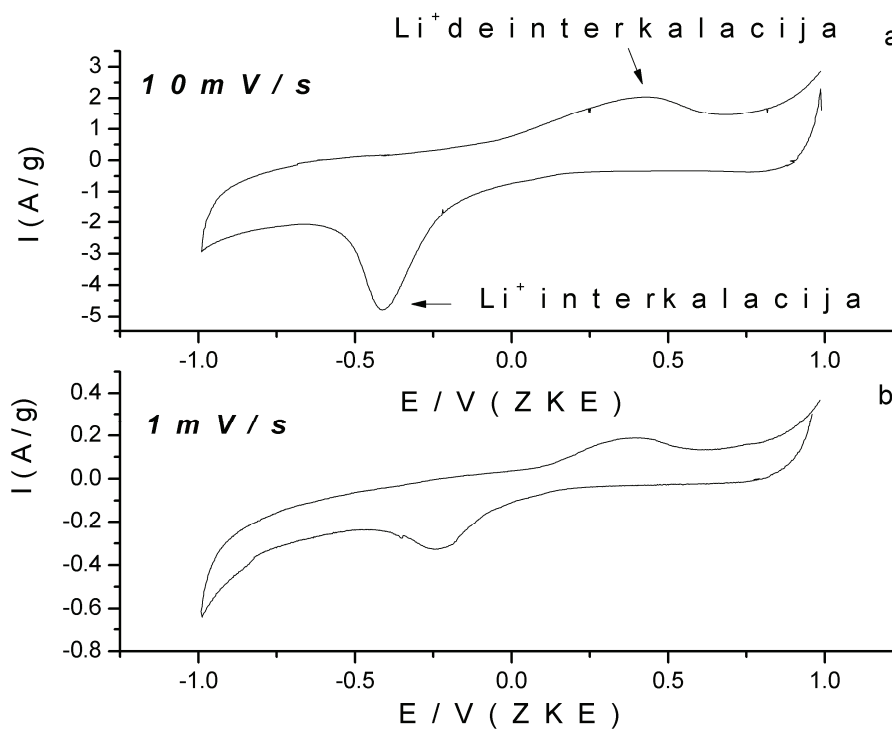
Slika 1. XRD i SEM (umetak) hidrotermalno sintetisanog  $MnO_2/C$  (Vulcan®) kompozita.  
Figure 1. XRD pattern and SEM microphotograph (insert) of hydrothermally synthesized  $MnO_2/C$  (Vulcan®) composite.

#### Ciklična voltometrija kompozita $MnO_2/C$ u vodenom rastvoru $LiNO_3$

Reverzibilnost, brzina i naponski interval procesa interkalacije/deinterkalacije Li jona u kompozit  $MnO_2/C$

(Vulcan®) u vodenom elektrolitu ispitivani su cikličnom voltametrijom.

Ciklični voltamogrami snimljeni u zasićenom vodenom rastvoru  $LiNO_3$  brzinama polarizacije 1 i 10 mV/s prikazani su na slici 2. Pri brzini polarizacije od 10 mV/s



Slika 2. Ciklični voltamogrami  $MnO_2/C$  (Vulcan®) kompozita u zasićenom vodenom rastvoru  $LiNO_3$ . Brzina polarizacije: a) 10 mV/s i b) 1 mV/s.

Figure 2. Cyclic voltammograms of  $MnO_2/C$  (Vulcan®) composite in the saturated  $LiNO_3$  aqueous electrolyte. The scan rate: a) 10 mV/s and b) 1 mV/s.

(slika 2a) položaj katodnog pika koji se nalazi na potencijalu  $-0,40$  V (u odnosu na ZKE) odgovara interkalaciji, dok položaj anodnog pika koji se nalazi na  $0,43$  V (u odnosu na ZKE) odgovara deinterkalaciji Li<sup>+</sup>. Rastojanje između anodnog i katodnog pika pri manjoj brzini polarizacije od  $1$  mV/s (slika 2b) smanjuje se što ukazuje na približavanje reverzibilnoj kinetici. Oblik cikličnog voltamograma dobijenog sa kompozitom  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) u vodenom rastvoru pri brzini polarizacije  $1$  mV/s sličan je voltamogramu  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> [8] snimljenom u organskom elektrolitu pri brzini polarizacije  $0,5 \times 10^{-2}$  mV/s. U poređenju sa literaturnim podacima o ispitivanjima  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> u elektrolitima sa organskim rastvaračem [8,12], interkalacija/deinterkalacija Li<sup>+</sup> se odigrava brže u vodenim elektrolitima.

Pošto do izdvajanja vodonika redukcijom vode dolazi na znatno negativnijem potencijalu (oko  $-1$  V u odnosu na ZKE) u odnosu na potencijal katodnog pika MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®), sa te strane nema ograničenja za korišćenje ovog kompozita kao anodnog materijala u vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub>.

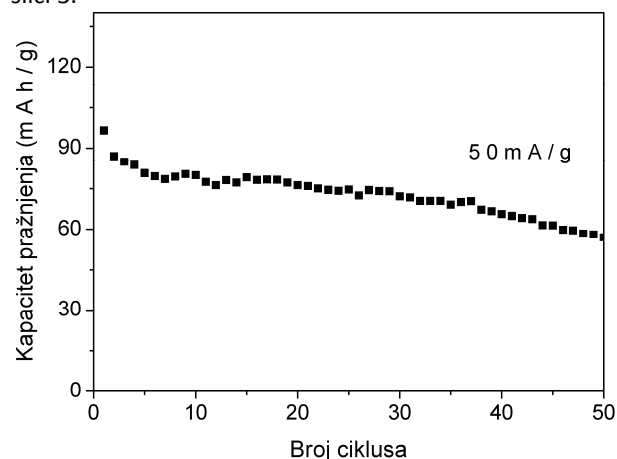
### Galvanostatsko punjenje/pražnjenje

Za formiranje dvoelektrodnog sistema, odnosno baterije, sa kompozitom MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®), kao anodom, na osnovu rezultata dobijenih iz prethodnih istraživanja u vodenim elektrolitičkim rastvorima [22], LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je izabran kao pogodan katodni materijal. Pošto su potencijali pikova deinterkalacije LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $0,92$  i  $1,05$  V u odnosu na ZKE) [22] manji od potencijala izdvajanja kiseonika oksidacijom vode, to je LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> moguće koristiti kao katodni materijal u kombinaciji sa kompozitom MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) kao anodnim materijalom, a da pri punjenju ne mora da se prekorači napon elektrolitičkog razlaganja vode. Kao rezultat tog razmatranja sastavljena je sekundarna litijumska vodena baterija koja ima srednji radni napon  $1,2$  V i koja je ispitivana galvanostatskim cikliziranjem.

Galvanostatsko punjenje i pražnjenje u vodenom elektrolitu je rađeno u oblasti potencijala od  $0,01$  do  $1,2$  V, koja je određena na osnovu cikličnih voltamograma datih materijala snimljenih u zasićenom vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub>. Reakcije punjenja i pražnjenja ispitivane ćelije završavaju se u ovom intervalu. Prethodno je provereno da je fazna granica elektroda od nerđajućeg čelika sa vodenim rastvorom litijum nitrata u posmatranom intervalu elektrohemijiski inertna [24].

Masa anodnog materijala u dvoelektrodnoj ćeliji bila je u znatnom stehiometrijskom manjku u odnosu na masu katodnog materijala, pa je kapacitet ćelije bio ograničen ispitivanim kompozitom. Na taj način performanse ćelije bile su u stvari performanse ispitivanog kompozita u odnosu na LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kao referentnu elektrodu. Promena kapaciteta pražnjenja  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) kompozita u zasićenom vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub>,

u toku 50 ciklusa punjenja/pražnjenja, prikazana je na slici 3.



Slika 3. Promena kapaciteta pražnjenja  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) kompozita u vodenom elektrolitu u toku 50 ciklusa punjenja/pražnjenja, u oblasti potencijala  $2-4$  V u odnosu na LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, strujom  $50$  mA/g.

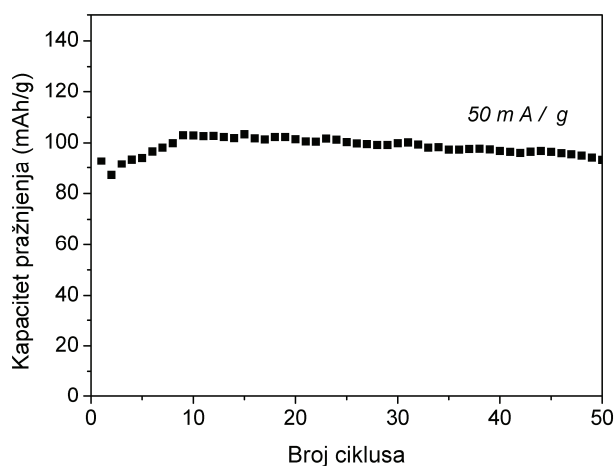
Figure 3. The change of discharge capacity of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) composite in aqueous electrolyte during 50 charging/discharging cycles, at potential interval of  $2-4$  V vs. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and current of  $50$  mA/g.

Kompozit pokazuje za vodene elektrolite relativno visok početni kapacitet pražnjenja ( $96,5$  mA h/g), kao i za vodene rastvore karakterističan relativno brz pad kapaciteta tokom ciklusa punjenja/pražnjenja. Naime, posle 50 ciklusa punjenja / pražnjenja kapacitet je opao na vrednost  $57$  mAh/g i pokazuje tendenciju daljeg opadanja. Najveći pad kapaciteta je u nekoliko početnih ciklusa, a zatim posle kraćeg perioda stabilnosti prelazi u spor ali ravnomeran pad. Brz pad kapaciteta u prvih par ciklusa ukazuje na početne ireverzibilne promene materijala tokom interkalacije litijumovih jona. Ovakve promene već su pominjane u literaturi [25]. Naime interkalaciji Li<sup>+</sup> prethodi formiranje vakancija u MnO<sub>2</sub> [25]. Zbog toga, tokom interkalacije litijuma struktura MnO<sub>2</sub> se ireverzibilno menja i kao posledica toga, deinterkalacija litijuma postaje samo delimično moguća. Poređenjem sa literaturnim podacima o ispitivanju drugih anodnih materijala vodenih Li-jonskih baterija u kombinaciji sa LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kao katodnim materijalom [26–29], ovde ispitivani MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) kompozit pokazuje mnogo bolje kapacitete pražnjenja. Na primer, početni kapacitet pražnjenja za Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [26] u vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub> iznosio je  $40$  mA h/g, pri čemu je njegova vrednost posle 40 ciklusa upadljivo opala, i to na samo 8% početne vrednosti. Početni kapaciteti pražnjenja LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [27] i LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [28] u vodenom rastvoru Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> su  $55$  (posle 100 ciklusa vrednost kapaciteta je opala na  $29$  mAh/g) i  $45$  mA h/g (posle 25 ciklusa kapacitet je opao za 60%). U radu u kome je ispitivan LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> dodatkom ugljenika postignuto je poboljšanje ciklabilnosti: kapacitet je sa početnih  $40$  mAh/g nakon 200

ciklusa opao za 18% [29]. Sličan pad kapaciteta je zapažen kod ispitivanja elektrohemijjskog ponašanja  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> kod vodene baterije tipa Zn/LiOH/MnO<sub>2</sub>, za koju su Minakshi i saradnici [30] pokazali da joj je ciklični život ograničen na oko 40 ciklusa.

Jedan od razloga pada kapaciteta može biti i rastvaranje elektrodnog materijala u vodenom elektrolitu, što je zapaženo u slučaju V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u vodenom rastvoru LiNO<sub>3</sub> [24]. Međutim, MnO<sub>2</sub> je sigurno nerastvoran u vodenim rastvorima, a Wang i saradnici su pokazali da je i rastvorljivost LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zanemarljiva [26]. Stoga, u ovde ispitivanom slučaju rastvaranje materijala ne može biti uzrok pada kapaciteta.

Radi poređenja, galvanostatsko testiranje sintetisanog nanokompozita je ispitano i u organskom elektrolitu. Promena kapaciteta pražnjenja kompozita  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) u organskom elektrolitu (LiClO<sub>4</sub>/PC) u toku 50 ciklusa punjenja/pražnjenja je prikazana na slici 4.



Slika 4. Promena kapaciteta pražnjenja  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) kompozita u organskom elektrolitu (LiClO<sub>4</sub>/PC) u toku 50 ciklusa punjenja/pražnjenja u oblasti potencijala 2–4 V u odnosu na LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> strujom 50 mA/g.

Figure 4. The change of discharge capacity of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) composite in organic electrolyte during 50 charging/discharging cycles, at potential interval of 2–4 V vs. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and current of 50 mA/g.

Početni kapacitet pražnjenja izračunat u odnosu na masu MnO<sub>2</sub> sličan je kao i u vodenom elektrolitu i iznosi 92,3 mA h/g. Vrednost kapaciteta se smanjuje u prvom ciklusu a zatim postepeno raste dostižući konstantnu vrijednost. Za razliku od vodenog elektrolita, pad kapaciteta u organskom elektrolitu posle 50 ciklusa punjenja/pražnjenja je neznatan. To ukazuje da se tokom interkalacije u vodenom elektrolitu možda ugrađuju molekuli vode koji dovode do destabilizacije strukture i gubitka kapaciteta ispitivanog materijala. Zbog toga bi sledeća istraživanja trebala da budu usmerena ka stabilizaciji strukture MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) u toku interkalaciono/deinterkalacionih procesa iz vodenih rastvora. Li-

teraturni podaci [12,31,32] pokazuju da dodatak raznih aditiva (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CeO<sub>2</sub>) elektrodnom materijalu dovodi do poboljšanja elektrohemijjskih osobina MnO<sub>2</sub>, pa je to mogući put budućih istraživanja ovde ispitivanog materijala.

## ZAKLJUČAK

Prema našim saznanjima, u literaturi do sada nije prikazana reverzibilna ugradnja Li<sup>+</sup> u  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> iz vodenog elektrolita. U ovom radu je po prvi put prikazana reverzibilna interkalacija Li<sup>+</sup> hidrotermalno sintetisanog  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) kompozita iz vodenog elektrolita. Nanostrukturalni  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C kompozit je uspešno sintetisan hidrotermalnim postupkom. Kao anodni materijal sekundarne vodene Li-jonske baterije, u kombinaciji sa LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kao katodnim materijalom i zasićenim vodenim rastvorom LiNO<sub>3</sub> kao elektrolitom, pokazuje vrlo dobre početne kapacitete pražnjenja (96 mA h/g). Posle 50 ciklusa punjenja/pražnjenja vrednost kapaciteta ispitivanog materijala opadne na 57 mA h/g. Zahvaljujući dobroj reverzibilnosti i cikličnosti, a imajući u vidu činjenicu da je hidrotermalna metoda jednostavna i efikasna, MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) jeste potencijalni anodni materijal vodenih Li-jonskih baterija.

## Zahvalnost

Autori duguju zahvalnost Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije za podršku izrade ovoga rada (Projekat broj 142047) kao i Srpskoj akademiji nauka i umetnosti (projekat „Elektrokataliza u savremenim procesima konverzije energije“).

## LITERATURA

- [1] L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida, M. Wakihara, The spinel phases LiM<sub>1</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Cr, Ni) as the cathode for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 178–182.
- [2] D. Wainwright, Safer rechargeable lithium ion batteries use aqueous electrolyte, *Mat. Tech.* **11** (1996) 9–12.
- [3] J. Ni, W. Jiang, K. Yu, Y. Gao, Z. Zhu, Hydrothermal synthesis of VO<sub>2</sub> (B) nanostructures and application in aqueous Li-ion battery, *Electrochim. Acta* (2010), in press.
- [4] R. Ruffo, F. Mantia, C. Wessells, R. A. Huggins, Y. Cui, Electrochemical characterization of LiCoO<sub>2</sub> as rechargeable electrode in aqueous LiNO<sub>3</sub> electrolyte, *Solid State Ionics* (2010), in press.
- [5] C. Wessells, R.A. Huggins, Y. Cui, Recent results on aqueous electrolyte cells, *J. Power Sources* (2010), in press.
- [6] M. Minakshi, Sn–MnO<sub>2</sub> aqueous rechargeable battery, *Electrochem. Solid - State Lett.* **13** (2010) A125–A127.
- [7] H.E. Wang, D. Qian, Synthesis and electrochemical properties of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> microspheres, *Mater. Chem. Phys.* **109** (2008) 399–403.
- [8] L.I. Hill, A. Verbaere, D. Guyomard, MnO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -) compounds prepared by hydrothermal – electroche-

- mical synthesis: characterization, morphology and lithium insertion behavior, *J. Power Sources* **119–121** (2003) 226–231.
- [9] X. Huang, D. Lv, Q. Zhang, H. Chang, J. Gan, Y. Yang, Highly crystalline macroporous  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>: Hydrothermal synthesis and application in lithium battery, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 4915–4920.
- [10] W.I. Yung, K. Sakamoto, C. Pitteloud, A. Yamada, R. Kanno, Chemically oxidized manganese dioxides for lithium secondary batteries, *J. Power Sources* **174** (2007) 1137–1141.
- [11] J.Q. Yuan, Z.H. Liu, S.F. Qiao, X.R. Ma, N.C. Xu, Fabrication of MnO<sub>2</sub>-pillared layered manganese oxide through an exfoliation/reassembling and oxidation process, *J. Power Sources* **189** (2009) 1278–1283
- [12] X.Y. Zhan, J.J. Tang, Z.H. Li, D.S. Gao, P. Chen, Q. Wu, Nanometer Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped MnO<sub>2</sub> spheres for rechargeable lithium batteries, *J. Solid State Electrochem.* **14** (2010) 1007–1011
- [13] Y. Yang, L. Xiao, Y. Zhao, F. Wang, Hydrothermal synthesis and electrochemical characterization of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods as cathode material for lithium batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* **3** (2008) 67–74.
- [14] J. Zhao, Z. Tao, J. Liang, J. Chen, Facile synthesis of nanoporous  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> structures and their application in rechargeable Li-ion batteries, *Cryst. Growth Des.* **8** (2008) 2799–2805.
- [15] J. Desilvestro, O. Haas, Metal oxide cathode materials for electrochemical energy storage: A Review, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) C5–C22.
- [16] W. Tang, X. Yang, Z. Liu, K. Ooi, Preparation of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanocrystal/acetylen black composites for lithium batteries, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 2989–2995.
- [17] A.L.M. Reddy, M.M. Shaijumon, S.R. Gowda, P.M. Ajayan, Coaxial MnO<sub>2</sub>/Carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries, *Nano Lett.* **9** (2009) 1002–1006.
- [18] H. Yue, X. Huang, Y. Yang, Preparation and electrochemical performance of manganese oxide/carbon nanotubes composite as a cathode for rechargeable lithium battery with high power density, *Mater. Lett.* **62** (2008) 3388–3390.
- [19] H. Xia, M. Lai, L. Lu, Nanoflaky MnO<sub>2</sub>/carbon nanotube nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 6896–6902.
- [20] F. Wang, Y. Liu, C. Liu, Hydrothermal synthesis of carbon/vanadium dioxide core-shell microspheres with good cyclic performance in both organic and aqueous electrolytes, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 2662–2666.
- [21] I. Stojković, N. Cvjetičanin, S. Marković, M. Mitrić, S. Mentus, Electrochemical behaviour of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C composite in an aqueous LiNO<sub>3</sub> and Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solutions, *Acta Phys. Polon. A* **117** (2010) 837–840.
- [22] N. Cvjetičanin, I. Stojković, M. Mitrić, S. Mentus, Cyclic voltammetry of LiCr<sub>0.15</sub>Mn<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub>, *J. Power Sources* **174** (2007) 1117–1120.
- [23] I. Stojković, A. Hosseinmardi, D. Jugović, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, Rapid synthesis of LiCr<sub>0.15</sub>Mn<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub> by glycine - nitrate method, *Solid State Ionics* **177** (2006) 847–850.
- [24] I. Stojković, N. Cvjetičanin, I. Pašti, M. Mitrić, S. Mentus, Electrochemical behavior of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel in aqueous LiNO<sub>3</sub> solution, *Electrochem. Commun.* **11** (2009) 1512–1514.
- [25] M.M. Thackeray, Manganese oxides for lithium batteries, *Prog. Solid State Chem.* **25** (1997) 1–71.
- [26] H. Wang, Y. Zeng, K. Huang, S. Liu, L. Chen, Improvement of cycle performance of lithium ion cell LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with aqueous solution electrolyte by polypyrrole coating on anode, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 5102–5107.
- [27] G.J. Wang, H.P. Zhang, L.J. Fu, B. Wang, Y.P. Wu, Aqueous rechargeable lithium battery (ARLB) based on LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with good cycling performance, *Electrochem. Commun.* **9** (2007) 1873–1876.
- [28] H. Wang, K. Huang, Y. Zeng, S. Yang, L. Chen, Electrochemical properties of TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 3280–3285.
- [29] J.Y. Luo, Y.Y. Xia, Aqueous lithium-ion battery LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with high power and energy densities as well as Superior cycling stability, *Adv. Matter.* **17** (2007) 3877–3884.
- [30] M. Minakshi, P. Singh, D. Mitchell, T. Issa, K. Prince, A study of lithium insertion into MnO<sub>2</sub> containing TiS<sub>2</sub> additive a battery material in aqueous LiOH solution, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7007–7013.
- [31] M. Minakshi, D.R.G. Mitchell, The influence of bismuth oxide doping on the rechargeability of aqueous cells using MnO<sub>2</sub> cathode and LiOH electrolyte, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 6323–6327.
- [32] M. Minakshi, K. Nallathamby, D.R.G. Mitchell, Electrochemical characterization of an aqueous lithium rechargeable battery: The effect of CeO<sub>2</sub> additions to the MnO<sub>2</sub> cathode, *J. Alloys Compd.* **479** (2009) 87–90.

**SUMMARY****ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURED MnO<sub>2</sub>/C (VULCAN®) COMPOSITE IN AQUEOUS ELECTROLYTE LiNO<sub>3</sub>**Milica Vujković<sup>1</sup>, Nikola Cvjetičanin<sup>1</sup>, Nemanja Gavrilov<sup>1</sup>, Ivana Stojković<sup>1</sup>, Slavko Mentus<sup>1,2</sup><sup>1</sup>*Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*<sup>2</sup>*Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

The electrolytic solutions of contemporary Li-ion batteries are made exclusively with organic solvents since anodic materials of these batteries have potentials with greater negativity than the potential of the water reduction, thus the organic electrolytes can withstand voltages of 3–5 V that are characteristic for these batteries. Ever since it was discovered that some materials can electrochemically intercalate and deintercalate Li<sup>+</sup> in aqueous solutions, numerous studies have been conducted with the aim of extending operational time of the aqueous Li-ion batteries. Manganese oxide has been studied as the electrode material in rechargeable lithium-ion batteries with organic electrolytes. In this paper, its electrochemical behavior as an anode material in aqueous electrolyte solutions was examined. MnO<sub>2</sub> as a component of nanodispersed MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) composite was successfully synthesized hydrothermally. Electrochemical properties of this material were investigated in aqueous saturated LiNO<sub>3</sub> solution by both cyclic voltammetry and galvanostatic charging/discharging (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as cathode material) techniques. The obtained composite shows a relatively good initial discharge capacity of 96.5 mA h/g which, after 50<sup>th</sup> charging/discharging cycles, drops to the value of 57 mA h/g. MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) composite, in combination with LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a cathode material, shows better discharge capacity compared to other anodic materials used in aqueous Li-ion batteries according to certain studies that have been conducted. Its good reversibility and cyclability, and the fact that hydrothermal method is simple and effective, makes MnO<sub>2</sub>/C (Vulcan®) composite a promising anodic material for aqueous Li-ion batteries.

*Keywords:* Aqueous lithium-ion batteries  
• Li-Ion intercalation • Manganese oxide