

Negatif Elektrot Malzeme Olarak Kullanılabilen FeVO₄ Bileşiğinin Mikrodalga Yöntemle Sentezlenmesi ve Yapısal Karakterizasyonu

Şeyma SOMUNKIRANOĞLU*, Gülşah ÇELİK ve Figen KURTULUŞ

Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Çağış Yerleşkesi 10145, Balıkesir

Özet

Bu çalışmada, şarj edilebilir lityum iyon pillerde negatif elektrot olmaya aday bir malzeme olan demir(III) metavanadat bileşiği sentezlenmiştir. Sentez yöntemi olarak geleneksel yöntemlere göre sürenin oldukça kısa olduğu, çevreye zarar vermeyen ve maliyetin minimum olduğu mikrodalga yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca FeVO₄, çeşitli organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilir ve pillerde diğer metal vanadat türlerine göre daha iyi bir çevrim ömrüne sahiptir. Bileşiğin yapısal karakterizasyonu, X-ışınları toz kırınımı difraktometresi ve FTIR spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: FeVO₄, negatif elektrot, mikrodalga sentez.

Microwave Synthesis and Structural Characterization of FeVO₄ Using as Negative Electrode Material

Abstract

In this study iron(III) metavanadate, which can be a candidate material to be negative electrode in rechargeable lithium-ion batteries. As a method of synthesis microwave method, not giving harm to environment and having minimum capital, in a short time different from traditional methods, was used. In addition, FeVO₄ can be used as a catalyst in various organic reactions and has better circuit lifespan. The structural properties of this compound are characterized by X-ray powder diffractometer and FTIR spectrophotometer.

Keywords: FeVO₄, negative electrode, microwave synthesis.

* Şeyma SOMUNKIRANOĞLU, seymasomunkiranoglu@hotmail.com, Tel: (266) 612 10 45.

1. Giriş

Sahip olduğu kararlı oksidasyon basamakları (+2,+5) nedeniyle vanadyum elementi, yeni bileşiklerin hazırlanması için çok sayıda elementle bir araya gelmektedir. Dahası, vanadyum yüksek oksidasyon basamağında iken hem katı hal ortamında kolayca yoğunlaşabilir hem de çözelti içerisinde çok çeşitli yapılar oluşturabilir [1]. Zengin kimyasal çeşitliliğinin bir sonucu olarak metal vanadat bileşikleri, gösterdikleri sıra dışı özelliklerinden dolayı çoğu araştırma alanında ilgi çekmektedirler. Örneğin magnezyum vanadat gibi bazı bileşikler alkenlerin dehidrojenerasyonu için katalizör olabilirken diğer türevleri inhibitör olarak davranırlar [2,3]. Demir(III) vanadat, $FeVO_4$ ise metilofenol ve fenilin alkilasyonu için pratik bir katalitik etki gösteren birkaç madde grubundan biridir [4].

Şarj edilebilir lityum-iyon pillerde en iyi performans için geçiş metal oksitleri gibi uygun elektrotlara ihtiyaç vardır. Bu metal oksitler düşük molekül ağırlıklı ve lityum iyonlarının kolayca yerleşebilmesi için tabakalı kristal yapıda olmalıdır [5-7]. Vanadyum oksitin, şarj edilebilir lityum-iyon pillerde negatif elektrot uygulamalarına aday olması, araştırmacıların üzerinde yoğun çalışmalar yapmalarına neden olmuştur [8-14]. Tüm vanadat bileşikleri içerisinde, amorf veya kristal olsun, sahip oldukları 900 mAh/g çevrim kapasitelerinden dolayı sadece In ve Fe elementlerini içerenler negatif elektrot olmaya adaydırlar [11]. Ayrıca en kararlı oksidasyon basamağında olan demir, (+III) değerliğe sahiptir ve lityum ilavesi sırasında (+II) değerliğe düşebilir [15-17]. Biz bu çalışmada, hem demir hem de vanadyum içeren demir vanadat bileşiğini kısa sürede ve düşük maliyetli olarak sentezlemeyi hedefledik. Literatürde demir vanadat bileşiği; birlikte çöktürme [18,19], yüksek basınç sentezi [20,21] ve yüksek sıcaklık katı hal yöntemi [22-25] kullanılarak sentezlenmiştir. Yüksek sıcaklık sentezlerinin en büyük sakıncası, düşük elektrokimyasal özelliklere sahip demir vanadat elde edilmesidir [6,7].

2. Deneysel çalışmalar

2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Sentezde başlangıç maddeleri olarak $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve NH_4VO_3 bileşikleri kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Carlo Erba ve Fluka firmalarından temin edilmiştir.

2.2. Kullanılan cihazlar

Kimyasal sentezler, Siemens V12 model, 2.45 GHz frekansında çalışan mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. X-ışını toz kırınım çekimleri, CuK_{α} , $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 40 mA, 50 kV radyasyonunda Panalytical X'Pert-Pro marka X-ışını toz difraktometresi ile elde edilmiştir. IR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 35 model spektrofotometresiyle $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çekilmiştir.

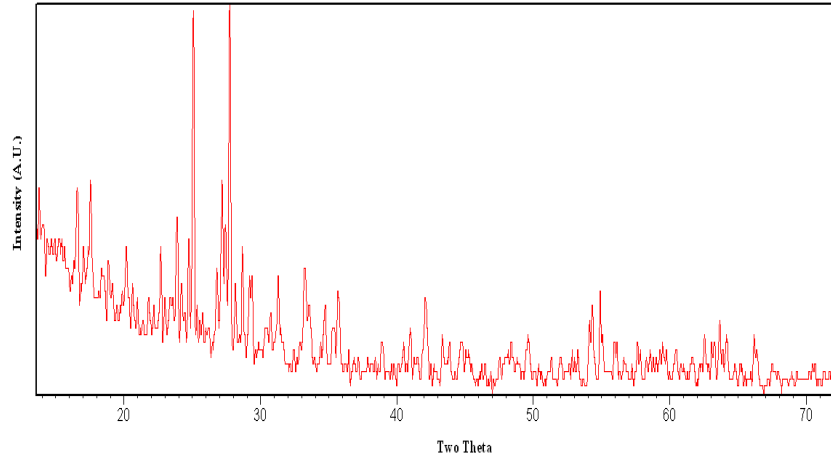
2.3. Deneysel çalışma

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve NH_4VO_3 maddeleri 1:1 mol oranlarında hazırlanarak tartılmış ve tartılan maddeler havanda ezilmek suretiyle öğütülerek homojen olarak karışması sağlanmıştır. Yaklaşık 2.0000 gram tam tartım alınarak krozeeye konulmuştur. Karışım, 2.45 GHz, 800 watt güçte 10 dakika süreyle ev tipi mikrodalga fırında mikrodalga enerjiye maruz bırakılmıştır. Mikrodalga etkileşim sonucu oluşan malzemeler agat

havanda homojenize edilerek, IR Spektrumlarının ve X-ışını toz kırınım desenlerinin alınması için desikatörde saklanmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve NH_4VO_3 bileşikleri kullanılarak mikrodalga enerjisiyle yapılan deney sonucunda, elde edilen ürünün Şekil 1’de verilen X-ışını kırınımı deseni incelendiğinde, FeVO_4 (ICDD Kart No: 38-1372) bileşiğinin oluştuğu gözlemlenmiştir (Tablo 1). FeVO_4 bileşiği mikrodalga enerji yöntemi kullanılarak ilk defa sentezlenmiştir. FeVO_4 bileşik, primitive yapıda kristallenmiş olup hücre parametreleri $a=8.057 \text{ \AA}$, $b=9.347 \text{ \AA}$, $c=6.713 \text{ \AA}$ ve hücre açıları $\alpha=106.59^\circ$, $\beta=101.52^\circ$, $\gamma=96.69^\circ$ ve uzay grubu $P\bar{1} [2]'$ dir. Ürün oluşumunu aşağıda verilen kimyasal eşitlikle açıklayabiliriz:



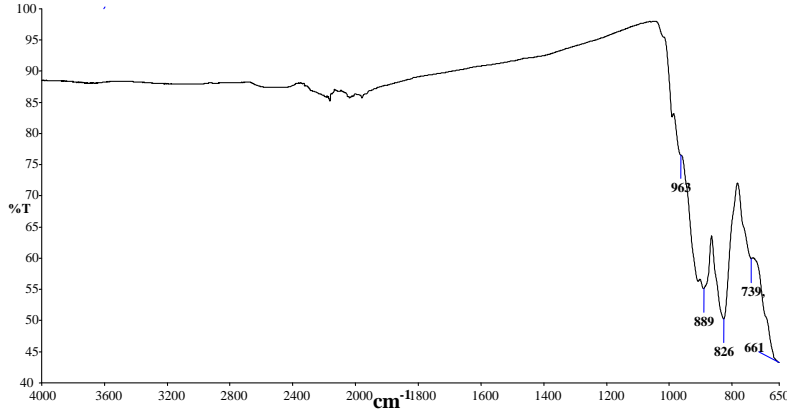
Şekil 1. FeVO_4 bileşiğine X-ışını kırınım şiddetleri

Tablo 1. FeVO_4 'a bileşiğine ait XRD verileri

2θ	I/I ₀	h k l	2θ	I/I ₀	h k l	2θ	I/I ₀	h k l
10.032	7	010	27.673	90	-220	35.409	9	-2-22
13.720	6	-110	28.078	8	-102	37.057	6	1-32
14.210	4	001	28.260	8	021	37.740	2	031
16.548	19	110	28.565	24	002	38.789	12	-2-31
17.495	16	-1-11	29.222	12	0-31	40.060	2	-3-12
19.866	6	011	29.334	10	0-22	40.427	12	-1-13
20.081	16	-111	29.930	3	201	40.880	6	301
20.650	6	0-21	30.334	10	-1-22	41.285	5	0-13
22.914	10	200	30.844	10	2-21	41.841	6	230
23.255	9	-210	31.222	24	-2-21	42.051	19	-330
23.550	8	1-21	32.079	2	-202	42.766	2	2-32
23.852	10	-201	32.770	2	1-22	43.307	15	-3-22
25.006	100	120	33.256	10	121	43.717	15	320
25.530	9	111	33.361	10	012	44.432	6	-2-23
25.808	7	-2-11	33.464	6	220	44.679	2	0-33
26.730	5	210	34.438	9	211	44.801	3	140
27.107	40	0-12	34.628	16	300	45.029	4	-331
27.353	29	-1-12	35.169	20	-212	45.149	3	122

4. Bulgular

Şekil 2’ de verilen FTIR Spektrumunun incelenmesi sonucunda V=O bağına ait titreşime karşılık gelen dalga sayısı değeri 963 cm^{-1} [26], V-O-V bağına ait titreşimin dalga sayısı değerleri 890 ve 826 cm^{-1} [26] iken, V-O bağına ait titreşimin dalga sayısı değerleri 739 ve 665 cm^{-1} ’dir [27].



Şekil 2. FeVO₄ bileşiğine ait FTIR spektrumu

5. Genel değerlendirme

Bu çalışmada, Fe(NO₃)₃·9H₂O ve NH₄VO₃ başlangıç maddelerinin 1:1 mol oranında alınmasıyla mikrodalga yöntem kullanılarak gerçekleştirilen deney sonucunda FeVO₄ (ICDD Kart No: 38-1372) bileşiğinin oluştuğu gözlemlenmiştir. FeVO₄, sahip olduğu yüksek çevrim kapasiteleri nedeniyle şarj edilebilir Li-iyon pillerde negatif elektrot olarak kullanılabilirler. Ayrıca FeVO₄ bileşiğinin mikrodalga yöntem ile 10 dakika gibi kısa bir sürede elde edilebileceği bu çalışmayla deneysel olarak kanıtlanmıştır.

Kaynaklar

- [1] Pope, M. T., Dale, B. W., **Quarterly Reviews Chemical Society**, 22, 527, (1968).
- [2] Kung, H. H., **Advance Catalysis**. 40, 14, (1994).
- [3] Sredy, J., Wrobel, J., **Expert Opinion on Investigational Drugs**, 3, 1277, (1994).
- [4] Korenskii, V. I., Jgnateva, J. S., Kolenko, A. A., Fotiev, A. A., Surat, L. L., **Sb. Statei Osobnosti elektronogo stroeniya i svoistva tverdogaznykh soedinenii titana vanadiya**, UNTS AN SSSR, Sverdlovsk, (1982).
- [5] Haas, O., Haas, D., Metal oxide cathode materials for electrochemical energy storage: a review, **Journal of Electrochemistry Society**, 137, 5C-21C, (1990).
- [6] Sakurai, Y., Ohtsuka, H., Yamaki, J. I., Rechargeable copper vanadate cathodes for lithium cell, **Journal of Solid State Chemistry**, 135, 32, (1988).
- [7] Takeda, Y., Itoh, K., Kanno, R., Ickawa, T., Imanishi, N., Yamamoto, O., Characteristics of brannerite-type C₄V_{2-x}Mo_xO₆ (0≤x≤1) cathodes for lithium cells, **Journal of Solid State Chemistry**, 138, 2566, (1991).

- [8] Piffard, Y., Leroux, F., Guyomard, D., Mansot, J. L., Tournoux, M., The amorphous oxides $MnV_2O_{6+\delta}$ ($0 < \delta < 1$) as high capacity negative electrode materials for lithium batteries, **Journal of Power Sources**, 68, 698, (1997).
- [9] Guyomard, D., Sigala, J., Le Gal La Salle, A., Piffard, Y., New amorphous oxides as high capacity negative electrodes for lithium batteries: the Li_xMVO_4 ($M=Ni, Co, Cd, Zn; 1 < x \leq 8$) series, **Journal of Power Sources**, 68, 692, (1997).
- [10] Kim, S. S., Ikuta, H., Wakihara, M., Synthesis and characterization of MnV_2O_6 as a high capacity anode material for a lithium secondary battery, **Solid State Ionics**, 139, 51, (2001).
- [11] Denis, S., Baudrin, E., Touboul, M., Tarascon, J. M., Synthesis and electrochemical properties of amorphous vanadates of general formula RVO_4 ($R=In, Cr, Fe, Al, Y$) vs. Li, **Journal of Electrochemical Society**, 144, 119, (1997).
- [12] Orsini, F., Baudrin, E., Denis, S., Dupont, L., Touboul, M., Guyomard, D., Piffard, Y., Tarascon, J.M., 'Chimie douce' synthesis and electrochemical properties of amorphous and crystallized $LiNiVO_4$ vs. Li, **Solid State Ionics**, 107, 123, (1998).
- [13] Baudrin, E., Laruelle, S., Denis, S., Touboul, M., Tarascon, J. M., Synthesis and electrochemical properties of cobalt vanadates vs. lithium, **Solid State Ionics**, 123, 139, (1999).
- [14] Denis, S., Baudrin, E., Orsini, F., Ouvrard, G., Touboul, M., Tarascon, J. M., Synthesis and electrochemical properties of numerous classes of vanadates, **Journal of Power Sources**, 81-82, 79, (1999).
- [15] Desilvestro, J., Haas, O., Metal oxide cathode materials for electrochemical energy storage, **Journal of Electrochem Society**, 137, 5C-21C, (1990).
- [16] Sakurai, Y., Ohtsuka, H., Yamaki, J. I., Correlation between microstructure and electrochemical behavior of amorphous $V_2O_5-P_2O_5$ in lithium cells, **Journal of Electrochem Society**, 135, 32, (1988).
- [17] Takeda, Y., Itoh, K., Kanno, R., Ickawa, T., Imanishi, N., Yamamoto, O., Characteristics of brannerite-type $CuV_2-Mo_xO_6$ ($0 \leq x \leq 1$) cathodes for lithium cells, **Journal of Electrochem Society**, 138, 2566, (1991).
- [18] Andrukaitis, E., Lithium intercalation into the copper, nickel or manganese vanadates $Me(VO_3)_2 \cdot yH_2O$, **Journal of Power Sources**, 68, 652-655, (1997).
- [19] Poizot, P., Baudrin, E., Laruelle, S., Dupont, L., Touboul, M., Tarascon, J. M., Low temperature synthesis and electrochemical performance of crystallized $FeVO_4 \cdot 1.1H_2O$, **Solid State Ionics**, 138, 31, (2000).
- [20] Muller, J., Joubert, C., Synthese sous haute pression d'oxygene d'une forme dense ordonnee de $FeVO_4$ et mise en evidence d'une varie'te allotropique de structure $CrVO_4$, **Journal of Solid State Chemistry**, 14, 8, (1975).
- [21] Oka, Y., Yao, T., Yamamoto, N., Ueda, Y., Kawasaki, S., Axums, M., Takano, M., **Journal of Solid State Chemistry**, 123, 54, (1996).
- [22] Robertson, B., Kostiner, E., Crystal structure and mössbauer effect investigation of $FeVO_4$, **Journal of Solid State Chemistry**, 4, 29, (1972).
- [23] Patoux, Sebastien., Richardson T. J., Lithium insertion chemistry of some iron vanadates, **Electrochemistry Communications**, 9, 485-491, (2007).
- [24] Hayashibara, M., Eguchi, M., Miura, T., Kishi, T., Lithiation characteristics of $FeVO_4$, **Solid State Ionics**, 98, 119-125, (1997).
- [25] Belik, A. A., Malakho, A. P., Pokholok, K. V., Lazoryak, B. I., Phase formation in $Cu_{3+1.5x}R_{4-x}(VO_4)_6$ ($R=Fe$ and Cr) systems: crystal structure of $Cu_{2.5}Fe_{4.333}(VO_4)_6$, $Cu_4Fe_{3.333}(VO_4)_6$, and $Cu_{4.05}Cr_{3.3}(VO_4)_6$, **Journal of Solid State Chemistry**, 156, 339-348, (2001).

- [26] Khan, M. I., Hope, T. And Tabassum, S., Synthesis, reactivity, X-ray structure and thermal study of the mixed-metal oxide hydrate $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{V}_2\text{O}_6]$, **Solid State Sciences**, 1, 163, (1999).
- [27] Xiao, D., Wang, S., Hou, Y., Wang, E., Li, Y., An, H., Xu, L., Hu, C., Hydrothermal synthesis end crystal structure of a new layered titanium vanadate decorated with organonitrogen ligand: $[\text{Ti}(2,2\text{-bpy})\text{V}_2\text{O}_7]$, **Journal of Molecular Structure**, 692, 107, (2004).