

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Милијана Р. Драгојловић

**УТИЦАЈ ДОПИРАЊА НА ЕЛЕКТРОНСКУ
СТРУКТУРУ И СТАБИЛНОСТ
АЛУМИНИЈУМ-ХИДРИДА И
ЛИТИЈУМ-ТЕТРАХИДРИДОАЛУМИНАТА(III)**

докторска дисертација

Београд, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Milijana R. Dragojlović

**THE INFLUENCE OF DOPING ON ELECTRONIC
STRUCTURE AND STABILITY OF
ALUMINUM-HYDRIDE AND
LITHIUM-TETRAHYDRIDEALUMINATE(III)**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023.

Теоријска истраживања у оквиру ове дисертације су изведена у Лабораторији за нуклеарну и плазма физику (бр. 011) ИНН „Винча“ у оквиру пројекта Министарства образовања, науке и технолошког развоја Републике Србије под називом “Истраживање интерметалика и полупроводника и могућа примена у обновљивим изворима енергије” бр. 171001 као и билатералне сарадње између Републике Србије и Републике Португалије (451-03-01765/2014-09/03).

Експериментална испитивања су изведена у сарадњи са лабораторијама ИНН „Винча“ и Института „Јожеф Стефан“ у Словенији у оквиру билатерално – истраживачког пројекта (P1-0125) Министарства образовања, науке и технолошког развоја Републике Србије и Агенције за истраживање Републике Словеније (BI-RS/16/17-051).

Ментори:

1. др Игор Пашти, редовни професор

Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

2. др Катарина Баталовић, виши научни сарадник

Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“

Чланови комисије:

1. др Немања Гаврилов, ванредни професор

Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

2. др Ана Доброта, доцент

Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

3. др Јана Радаковић, виши научни сарадник

Универзитет у Београду - Институт за нуклеарне науке „Винча“

Посвећено успомени на моју мајку

Задовољство ми је да се овом приликом захвалим свима који су ми пружали помоћ и подршку свих ових година и омогућили да завршим ову тезу.

Најискренију захвалност дугујем својој менторки, вишој научној сарадници Лабораторије за нуклеарну и плазма физику (лаб. бр. 011) ИНН „Винча“ Универзитета у Београду др Катарини Баталовић пре свега на прилици да радим докторат под њеним руководством. Неизмерно се захваљујем на вођењу, идејама и непрестаној подршци. Било је задовољство дискутовати са тобом не само о научном истраживању већ и о животу. Твоје креативне идеје и оптимистичан став су на мене оставиле јак утисак и биле су ми од изузетне помоћи током борбе са различитим проблемима који су се јављали на овом узбудљивом путу.

Такође, желим да се захвалим и свом ментору са Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, Проф. др Игору Паишију на стручним саветима и сугестијама у оквиру израде тезе. Изузетно сам захвална што сам ово двоје дивних младих људи имала за менторе.

Захвалила бих се и др Јани Радаковић, вишој научној сарадници Лабораторије за нуклеарну и плазма физику ИНН „Винча“ на труду и уложеном времену да побољша интерпретацију података за објављене радове.

Посебну захвалност на свесрдном залагању, труду и опасностима којима се изложио у току припреме оптималних услова снимања и мерења узорака Месбауеровом спектроскопијом дугујем др Валентину Ивановском научном сараднику Лабораторије за нуклеарну и плазма физику ИНН „Винча“ који је, с обзиром на осетљивост узорака при оксидацији пре и након мерења, вршио промену стандардне геометрије снимања, мењајући позиције радиоактивног извора и узорака и детектора, која се иначе изводи искључиво при имплементацији новог извора у уређај. Захвалност дугујем и др Ани Умићевић вишој научној сарадници Лабораторије за нуклеарну и плазма физику ИНН „Винча“ на корисним и детаљним информацијама у току мерења и анализе података у оквиру Месбауерове спектроскопије.

др Антону Градишеку и колегама са Института „Јозеф Стефан“ захваљујем на сарадњи у експерименталним испитивањима, конструктивним разговорима и сугестијама.

Велику захвалност дугујем и колегама Лабораторије за материјале ИНН „Винча“ на помоћи, подршци, љубазности, позитивној енергији, конструктивним сугестијама и лепим тренуцима.

У овом реду за захвалнице су и моје драге колеге и пријатељи који су имали разумевања за моје изостанке са дружења, толеранцију за моју расејаност и заборавност, осцилације расположења, који су свих ових година били моја узданица и који никада нису сумњали у мене, чак и када ја јесам.

Најдубљу захвалност дугујем својој најужој породици: оцу Радојци на бесконачној љубави, посвећености, топлим родитељским разговорима и толеранцији, старијем брату Миливоју на детињастом понашању, духовитости, маштовитости, срчаности, потпори у свакодневном животу и времену да увек прискочи у помоћ кад год је требало; Мајци Загорки, на безусловној љубави, труду, одрицању, разборитости, превазилажењу свих препрека, оној која је заслужна је за све оно што данас јесам, али која најжалост није дочекала да види крај овог дугогодишњег пута. Због свега тога што си чинила за нас сматрала сам да можеш све и још мало више од тога. Жао ми је што све ово не могу да ти кажем гледајући те у очи и што не могу да те загрлим. Знаш да си ту. Недостајеш. Волим те.

Свом супругу Луки дугујем захвалност за сву његову посвећеност, стрпљење, мотивацију, креативност, визионарски дух, ослонац и љубав. Оцу, брату и супругу поред велике захвалности дугујем једно велико извињење за сво време које нисмо провели заједно да би ова теза угледала светлост дана. Верујем да се нисте покајали!

*Милијана
Београд, 2023.*

Утицај допирања на електронску структуру и стабилност алуминијум-хидрида и литијум-тетрахидridoалумината(III)

Сажетак

У складу са интензивним развојем метода синтезе и модификације материјала за складиштење водоника, овде је представљена детаљна упоредна студија три AlH_3 полиморфа (α -, β -, γ -) и LiAlH_4 која има за циљ да објасни и усмери на потенцијална побољшања у циљу примене ових материјала. Прорачуни електронске структуре засновани на теорији функционала густине коришћени су за испитивање стабилности и природе веза у α -, β - и γ - AlH_3 . Електронска својства су проучавана коришћењем апроксимације генерализованог градијента (GGA- PBE), као и додатно Тран-Блахиним модификованим Бек-Џонсоновим потенцијалом (ТВ-mBJ) за измену. Истражен је ефекат различитих металних допаната у α - и β - AlH_3 . Разматрана је супституциона инкорпорација металних допаната (Li, Sc, Ti, Cu, Cr, Fe, Nb, Mo, Zn или Zr) као и интерстицијално допирање са Li, Sc, Ti, Cu и Zr. Разматрана је кинетика десорпције водоника за неколико интерстицијално допираних случајева, израчунавањем стабилности сопствених тачкастих дефеката. Показано је да је супституционо/интерстицијално допирање алуминијум-хидрида Zr, Ti и Sc побољшало термодинамичке и кинетичке особине ових материјала у смислу могуће примене у системима за складиштење водоника.

LiAlH_4 је проучаван као комплексни хидрид и перспективан представник комплексних хидрида са великом теоријском гравиметријском густином од 10.6 wt% H_2 . У циљу снижавања температуре на којој се ослобађа водоник, проучаван је каталитички утицај Fe_2O_3 на LiAlH_4 дехидрогенацију, као модел случај за разумевање ефеката који адитиви оксида прелазних метала имају у овом процесу. ^{57}Fe - Месбауерова спектроскопија показала је промену у оксидационом стању гвожђа током десорпције водоника. Електронски трансфер из хидрида је разматран као предложени механизам дестабилизације $\text{LiAlH}_4 + 5 \text{ wt\% Fe}_2\text{O}_3$.

Кључне речи: метални хидриди, комплексни метални хидриди; електронска структура; складиштење водоника; DFT; FPLAPW+lo; псеудопотенцијали; допирање;

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија чврстог стања

The influence of doping on electronic structure and stability of aluminum-hydride and lithium-tetrahydridealuminat(III)

Abstract

In line with the recent developments in the synthesis and modification of hydrogen storage materials, here presented a detailed comparative study of three AlH_3 polymorphs (α -, β -, γ -) and LiAlH_4 is aimed to explain and potentially guide the improvements in the applicability of these materials. Electronic structure calculations based on the density functional theory (DFT) are used to address stability and bonding in α -, β - and γ - AlH_3 . Electronic properties are studied using GGA-PBE for exchange-correlation, as well as the TB-mBJ potential for exchange. Attention is focused on an investigation of the effects of various metal dopants in α - and β - AlH_3 , to perceive a way of enhancing them. Substitutional incorporation of the metal dopants (Li, Sc, Ti, Cu, Cr, Fe, Nb, Mo, Zn, or Zr) is considered, as well as interstitial doping with Li, Sc, Ti, Cu, and Zr. The kinetics of hydrogen desorption is also considered for several interstitially doped cases, by calculating the stability of native point defects. Promising results are presented for Zr, Ti, and Sc-doped hydrides, showing how both their stability and kinetics of hydrogen desorption are improved.

LiAlH_4 is studied as a promising representative of complex metal hydrides, having a theoretical gravimetric density of 10.6 wt% H_2 . In order to decrease the temperature of hydrogen desorption, we investigated the catalytic influence of Fe_2O_3 on LiAlH_4 dehydrogenation, as a model case for understanding the effects of transition metal oxide additives in this process.

^{57}Fe Mössbauer study shows the change in the oxidational state of iron during hydrogen desorption. The electron transfer from hydrides is discussed as the proposed mechanism of destabilization of LiAlH_4+5 wt% Fe_2O_3 .

Keywords: metal hydrides; complex metal hydrides, electronic structure; hydrogen storage; DFT; FPLAPW+lo; pseudopotentials; doping;

Scientific field: Physical chemistry

Field of scientific specialization: Physical chemistry of the solid state

САДРЖАЈ

1. УВОД	3
2. СКЛАДИШТЕЊЕ ВОДОНИКА	4
2.1. Складиштење водоника у чврстом стању	5
2.2. Циљане перформансе материјала за складиштење водоника	6
2.3. Метални хидриди	7
2.4. Комплексни метални хидриди	8
2.5. Карактеристике металних хидрида од интереса за складиштење водоника	8
2.5.1. Тренд капацитета у зависности од врсте материјала за складиштење	8
2.5.2. Термодинамика	9
3. ТЕОРИЈСКИ ДЕО ИСТРАЖИВАЊА - МЕТОДЕ	11
3.1. Теорија функционала густине	11
3.2. Хоенберг – Конова теорема.....	11
3.3. Базисне функције.....	12
3.4. LAPW метод.....	13
3.5. Апроксимације.....	14
3.5.1. Апроксимација локалне густине	14
3.5.2. Апроксимација генерализованог градијента.....	15
3.6. Модификовани Бек – Џонсонов (mBJ) потенцијал.....	16
3.7. Псеудопотенцијали	16
3.8. Програмске поставке и методологија.....	17
4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО ИСТРАЖИВАЊА – МЕТОДЕ	19
4.1. Механохемијска синтеза.....	19
4.2. Дифракција X зрацима (<i>X Ray Diffraction - XRD</i>).....	19
4.3. Температурски програмирана десорпција	20
4.4. Нуклеарна магнетна резонанца.....	20
4.5. Месбауерова спектроскопија	21
5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	23
5.1. АЛУМИНИЈУМ ХИДРИД - AlH_3	23
5.1.1. AlH_3 полиморфи (α , β , γ)	23
5.1.2. Физичке карактеристике испитиваних AlH_3 полиморфа	23
5.1.3. Електронска структура.....	28
5.1.3.1. Електронска структура AlH_3 полиморфа	28
5.2.2. Трансфер електрона на основу Бадерове квантне теорије атома у молекулу	34
5.1.4. Стабилност допанта у α - AlH_3 и β - AlH_3	38

5.1.5. Утицај допаната на десорпциону енергију водоника.....	42
5.1.6. Кинетичко разматрање интерстицијалних допаната.....	44
5.1.7. Електронска структура супституционално и интерстицијално допираних алана (допант= Li, Cu, Ti, Zr и Sc).....	47
5.2. ЛИТИЈУМ -ТЕТРАХИДРИДОАЛУМИНАТ (III) - LiAlH₄	51
5.2.1. Понашање узорка LiAlH ₄ + 5 wt% Fe ₂ O ₃ при десорпцији водоника	52
5.2.2. Локална структура и динамичка студија.....	54
5.2.3. Теоријско (DFT) испитивање LiAlH ₄ и Li ₃ AlH ₆ – Кристална структура и термодинамика.....	59
5.2.4. Електронска структура LiAlH ₄ и Li ₃ AlH ₆	61
5.2.5. Дестабилизација LiAlH ₄ и Li ₃ AlH ₆ – Теоријско (DFT) испитивање	63
6. ЗАКЉУЧАК	66
7. ЛИТЕРАТУРА.....	68
8. ПРИЛОЗИ.....	80
8.1. Прилог 1	80
8.2. Прилог 2.	87
9. БИОГРАФИЈА АУТОРА.....	89
Изјава о ауторству	90
Изјава о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада	91
Изјава о коришћењу	92
10. ПУБЛИКАЦИЈЕ И САОПШТЕЊА	94

1. УВОД

Загађујуће материје попут угљен диоксида, азотних и сумпорних једињења, метана који се емитују у друмском и ваздушном саобраћају, термоелектранама и другим људским активностима које укључују сагоревање фосилних горива (угља, бензина, земног гаса и тд.) одговорне су за појаву ефекта стаклене баште. Према подацима из 2014. године, процењује се да наша земља у укупној емисији гасова, који утичу на појаву ефекта стаклене баште, доприноси 0.17% [1]. Развијеније државе се све више опредељују за енергију из обновљивих извора, усмеравајући тиме пажњу на проблем загађења у ком значајан допринос има и саобраћај. Један од главних изазова јесте како обезбедити мобилност (транспорт) са смањеном емисијом загађивача. Неопходно је размишљати у смеру развоја других носача енергије који немају недостатке као постојећа горива. Оваква горива морају бити замењена системима која уопште не загађују („нулта емисија“) или системима који загађују у најмањој могућој мери. Водоник представља један од најинтересантнијих носача енергије будућности а разлози да се одредимо за исти су више него охрабрујући: могао би се произвести из било ког примарног извора енергије - нарочито из обновљивих (нпр. сунчева светлост, ветар, вода [2]) – што би обезбедило поузданост снабдевања енергијом; лакше га је складиштити него струју и тд. У односу на друга горива, водоник је флексибилнији, те се може постићи нижа температура сагоревања, што имплицира значајну редукцију емисије NOx у поређењу са нафтом и гасом. Такође, избегла би се емисија сумпорних једињења, а једини нуспроизводи били би водена пара и топлота. У том контексту, носач енергије без угљеника представља идеално решење јер би умањио еколошки проблем, чији смо сви сведоци.

Главне предности употребе водоника огледају се у децентрализованој производњи (нпр. пумпе могу бити и на местима где нема струје) као и чињеници да се хемијска енергија реакције водоника и кисеоника ефикасно може превести у електричну енергију у горивним ћелијама. Истраживања су тренутно највише усмерена на ограничења које водоник има у примени: потребни су високи притисци и ниске температуре уколико је водоник ускладиштен у виду течности; тренутно не постоји инфраструктура за дистрибуцију водоника; за сада представља, прилично скупу инвестицију; неопходно је поменути и постојеће проблема у виду безбедности и слабе прихваћености код јавности (Хинденбуршки синдром, Аполо 16, свемирски брод „Challenger“ и тд.). Неопходно је заузети озбиљан приступ у решавању проблема посебно при производњи водоника и у пољу безбедности употребе. Тако на пример, при сагоревању водоника се не опажа пламен, те је неопходно осмислити начин да се детектује постоји ли сагоревање. Пошто би се водоник транспортовао и чувао у условима високих притисака, неопходно пронаћи мирис са којим би људи повезали да постоји цурење овог гаса.

Акцент у дисертацији јесу материјали за складиштење водоника и то три најзаступљенија полиморфа AlH_3 у досадашњим истраживањима и $LiAlH_4$ (Li_3AlH_6 је изучаван као производ декомпозиције $LiAlH_4$). Истраживања чине теоријски прорачуни, базирани на теорији функционала густине (енгл. Density Functional Theory (у даљем тексту DFT)) из којих су публикована два научна рада: „*Study on electronic properties of α -, β - and γ - AlH_3 – The theoretical approach*“ (у часопису категорије M22) и „*DFT study of crystal structure and electronic properties of metal-doped AlH_3 polymorphs*“ (у часопису категорије M21) и експериментална испитивања у комбинацији са теоријским прорачунима из којих је публикован један научни рад (у часопису категорије M21): „*Mechanochemical modification of $LiAlH_4$ with Fe_2O_3 - A combined DFT and experimental study*“, која употпуњују досадашња сазнања о наведеним материјалима и могућностима за побољшања термодинамичких, кинетичких и електронских својстава истих и проширење аспеката примене у односу на складиштење водоника.

2. СКЛАДИШТЕЊЕ ВОДОНИКА

Два су разлога зашто водоник још увек није основно гориво данашњице. Први, водоник је носач енергије па иако је најзаступљенији елемент у природи, мора да се производи јер се на Земљи јавља само у саставу воде и угљоводоника. Други разлог је његова ниска критична температура (33К; у амбијенталним условима водоник је гас). Водоник се може чувати на шест начина од којих се прва три највише разматрају (у циљу реверзибилног складиштења водоника), а да се при том очувају висока волуметријска¹ и гравиметријска густина²:

1. у боцама под високим притиском (до 800 bar),
2. као течност - у криогеним резервоарима (на температури од 21.2К)
3. адсорбован на материјалима велике специфичне површине (на температурама нижим од 100К)
4. апсорбован на интерстицијалном месту метала-домаћина (у условима амбијенталног притиска и температуре).
5. хемијски везан - у ковалентним и јонским једињењима (при амбијенталном притиску)
6. у облику воде из које се по потреби издваја оксидацијом реактивних метала (нпр. Li, Na, Mg, Al, Zn)

Складиштење водоника подразумева смањење огромне запремине гаса водоника: 1 kg водоника (у условима амбијенталне температуре и атмосферског притиска) заузима запремину од чак 11 m³. Да би се повећала густина водоника у складишном систему, мора се: уложити рад да би се водоник сабио или се температура водоника мора спустити испод критичне или се пак мора смањити одбијање атома водоника унутар материјала. Други критеријум за системе који складиште водоник јесте реверзибилност примања и отпуштања водоника, што искључује све ковалентне угљоводонике, јер се из таквих једињења водоник отпушта на температурама вишим од 800 °С. За примене, што боља волуметријска и гравиметријска густина водоника су есенцијалне, те стога материјали за складиштење водоника морају бити лагани али и компактни [3].

Складиштење водоника високе густине још увек представља изазов како за стационарну тако и за мобилну примену. Тренутно су доступне опције које захтевају системе велике запремине који складиште водоник у облику гаса. Међутим, погон возила на горивне ћелије захтева да се обезбеди аутономија од скоро 500 km, као и да се ћелије брзо напуне и настави пут. Иако су се на тржишту појавила лака електрична возила са погоном на водоничне горивне ћелије (*fuel cell electric vehicles* - FCEVs) која су способна за ову километражу, она ће се ослањати на складиште компримованог гаса користећи композитне посуде (резервоаре) велике запремине. Потребне количине складиштења могу имати мањи утицај на већа возила, али обезбеђивање довољног складиштења водоника на свим лаким платформама остаје и даље изазов. Важност домета од готово 500 km може се проценити ако се погледа дистрибуција продаје возила, која показује да већина продатих возила данас, може премашити овај минимум. Када говоримо о маси, водоник има скоро три пута већи енергијски садржај од бензина (120 MJ/kg за водоник наспрам 44 MJ/kg за бензин). Међутим, када говоримо о запремини, ситуација је обрнута: течни водоник има густину од 8 MJ/l, док бензин има густину од 32 MJ/l. Предвиђа се да би складишни капацитети између 5kg и 13kg били довољни да се задовољи домет вожње за лака возила.

Како би се превазишли ови изазови, Служба за водоник и технологију горивних ћелија (*Hydrogen and fuel cell technologies office* - HFTO) следи два стратешка пута, циљајући на

¹ волуметријска густина - маса водоника по јединици запремине система за складиштење,

² гравиметријска густина – масени проценат водоника складиштен у укупној маси система за складиштење

краткорочна и дугорочна решења. Краткорочно решење се фокусира на складиштење компримованог гаса, користећи боце под притиском направљене од композита ојачаних влакнима који могу да издрже притисак од 700bar, са великим нагласком на смањењу трошкова система. Дугорочно решење се фокусира на оба:

- хладно или крио-компримовано складиштење водоника, где већа густина и изоловани системи под притиском омогућавају остваривање планираних циљева Департмана за енергију Сједињених Америчких Држава, у даљем тексту DOE³ [4].
- складиштење водоника у материјалима, које укључује: сорпцију, хемијско складиштење, металне хидриде са својствима која имају потенцијал да омогуће DOE циљеве за складиштење водоника

У даљем тексту ће детаљније бити размотрено складиштење водоника у чврстом стању.

2.1. Складиштење водоника у чврстом стању

Један од поменутих начина за складиштење водоника јесте складиштење у чврстом стању, које обухвата апсорпцију водоника у металима и формирање металних хидрида, адсорпцију водоника у тзв. метално-органичким структурама (metal-organic frameworks (MOFs)) и системима на бази угљеника [5]. Складиштење путем адсорпције/апсорпције је атрактивно због свог потенцијала да снизи целокупни притисак система за еквивалентну количину водоника, доприносећи безбеднијим условима коришћења. Предности ових метода огледају се и у напуштању криогених ограничења.

Складиштење водоника представља научни изазов за области које се баве испитивањем и унапређивањем материјала јер су за шест постојећих начина складиштења водоника неопходни материјали који ће или остваривати јаку интеракцију са водоником или реакције међу њима уопште неће бити [6]. Материјали за овакве намене могу складиштити и већу густину водоника у односу на гасне или течне складишне системе [7]. Стога су системи који се разматрају у тренутним истраживањима намењени и за стационарну и за мобилну примену [7-11]. Да би заузели место у примени, материјали за складиштење водоника морају испуњавати следеће услове:

- висока гравиметријска и волуметријска густина
- одговарајућа термодинамичка својства (реверзибилна сорпција и десорпција водоника под умереним притисцима и температурама)
- брза кинетика
- лако руковање
- задовољавајућа заступљеност ресурса
- ниска цена

Материјали за складиштење класификују се према типовима сорпције водоника. Типови сорпције јесу: физисорпција и хемисорпција. За материјале који омогућавају складиштење водоника путем физисорпције, углавном се користе материјали велике површине [12-15]. За остваривање високог капацитета за складиштење водоника неопходни су високи притисци јер процењена енергија физисорпције молекула водоника износи неколико kJ/mol H₂ [14]. Од како је Дилон са сар. [16], описао апсорпциона својства једнослојних угљеничних наноцеви материјали на бази угљеника (нпр. једнослојне и вишеслојне угљеничне наноцеви) [17-20] и наножица [21-22] се изучавају у целом свету као материјали за складиштење водоника.

³ DOE - Department of Energy (United States Department of Energy)

Количина водоника коју апсорбује једнослојна угљенична цев специфичне површине од приближно $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ износи $3.0 \text{ wt}\%$ на температури од 77 K [14]. Ма и сар. [23] су испитујући сорпциона својства наноцеви бор-нитрида (сличне структуре наноцевима) установили да вишеслојне наноцеви бор-нитрида складиште $1.8\text{--}2.6 \text{ wt}\%$ водоника у условима високог притиска (10 MPa) и амбијенталне температуре. Уопштено говорећи, количина водоника адсорбована физисорпцијом може бити пропорционална површини материјала. Иако се физисорбовани водоник може ослободити повећањем температуре или редукацијом притиска водоника, неопходни су системи за хлађење и боце под притиском за овакве складишне системе.

2.2. Циљане перформансе материјала за складиштење водоника

Материјали у којима се водоник складишти путем хемисорпције су метални хидриди и хемијски хидриди (комплексни метални хидриди). Волуметријска густина ових система је мања у односу на друге системе код којих се водоник складишти путем физисорпције. Међутим, системе је због хемисорпције потребно даље развијати због високих трошкова, ниске гравиметријске густине за водоник (легуре тежих метала) или високих радних температура (хемијски хидриди). Важан аспект циљева који се често занемарује јесте чињеница да се они односе на својства комплетног система за складиштење, узимајући у обзир масу, запремину, цену (и тд.) Поврх тога, циљеви морају бити испуњени истовремено. У наставку ће се укратко размотрити кретање планираних циљева за учинак материјала за складиштење водоника (гравиметријску и волуметријску густину) које је предложила једна од водећих светских организација DOE [4].

За аутомобилску примену складиштења гасовитог водоника, на пример, предвиђена гравиметријска и волуметријска густина складиштења је требало да достигне системске нивое од $7.5 \text{ wt}\%$ и $70 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2$, респективно 2009. год. [24], а да би се конвенционални аутомобили са погоном на фосилна горива заменили аутомобилима које покреће водоник, зацртани нивои које је требало достићи су се кретали између: $6 \text{ wt}\%$ и $v > 45 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2$, у 2010. год. [25] односно $9 \text{ wt}\%$ и $v > 81 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2$ у 2015. год. [25]. С обзиром на чињеницу да је водоник најлакши елемент у природи (густина течног водоника је приближно 70 kg/m^3), такви циљеви представљају готово немогућ изазов [26].

У складу са циљевима које материјали за складиштење водоника треба да постигну у будућности, DOE [4] предлаже развој материјала са карактеристикама приказаним у табели 1.

Табела 1. Циљеви за материјале за складиштење водоника у возилима према DOE [27]

Особине	Јединице	Циљеви		
		2020.	2025.	коначно
Циљни период	година	2020.	2025.	коначно
Волуметријска густина (система)	$\text{kg/m}^3 \text{ H}_2$	30	40	50
Гравиметријска густина (система)	$\text{wt}\% \text{ H}_2$	4.5	5.5	6.5
Десорпциона температура водоника	К	233-358		
Радни век	циклуси	1500		

За 2025. годину DOE је поставио је циљеве за складиштење водоника који одговарају $40 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2$, који се могу испоручити нпр. горивној ћелији на основу њене ниске температуре загревања од 298К. Примарну разлику између укупног капацитета за водоник и испоручивог капацитета (пошто се односи на складиштење на високим притисцима) представља минимални притисак за испоруку од 5 bar (0.5 МПа), што представља границу испод које се не може одржати оптимална функција [27].

Физисорпција водоника на површини порозног адсорбујућег материјала омогућава тзв. волуметријско згушњавање водоника, не узрокујући превелике термодинамичке или кинетичке промене у складиштењу при високим притисцима [28] [29]. Ефекат је израженији на нижим температурама, па је и велики број адсорбената испитиван са циљем да се утврди испољавају ли задовољавајуће згушњавање водоника на температури од 77 К (тачка кључања течног водоника) [30] [31]. Интересантна је чињеница да адсорбенти дизајнирани да оптимизују гравиметријски капацитет не морају нужно оптимизовати и волуметријски капацитет, захваљујући основним ограничењима паковања (што је већа површина, мања је густина паковања). Бројна истраживања показују да повећање површине сорбента доводи до повећања количине гравиметријског капацитета складишта водоника (на 77 К, овај однос се обично назива Чахиново правило [32]). Волуметријско складиштење водоника (H_2) достиже максимум изнад кога повећање површине не доводи до даљег побољшања или чак доводи до смањења волуметријске густине складиштења [33] [34].

2.3. Метални хидриди

При повишеним температурама, водоник реагује са великим бројем метала и њиховим легурама образујући металне хидриде. Бинарни хидриди прелазних метала претежно имају метални карактер и означавају се као метални хидриди. Структура решетке је уобичајена за метале, на чијим интерстицијалним позицијама се налазе атоми водоника, па се из тог разлога ова једињења називају и интерстицијалним хидридима. На сличан начин, водоник реагује и са многим металним легурама и интерметалним једињењима. Максимална количина водоника у хидридној фази одређена је бројем интерстицијалних места у интерметалику [35][36].

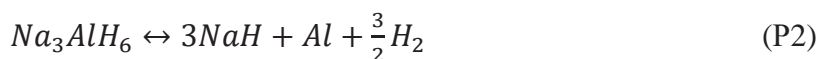
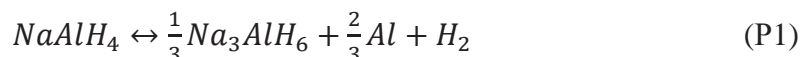
Једна од најзанимљивијих карактеристика металних хидрида јесте изузетно висока волуметријска густина водоника. Највеће волуметријске густине водоника забележене код комплексних металних хидрида износе $150 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2$ код Mg_2FeH_6 [37] и $133.5 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2$ код $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ [38], док метални хидриди могу достићи волуметријску густину од $115 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2$ (LaNi_5H_6) [39]. Већина металних хидрида апсорбује водоник до односа $\text{H/M} = 2$, мада су откривени и материјали који апсорбују водоник и преко тог односа (нпр. $\text{H/M} = 4.5$ код BaReH_9) [40]. Међутим, сви хидриди са односом $\text{H/M} > 2$ су ковалентна или јонска једињења и припадају групи комплексних хидрида.

Метални хидриди су врло ефикасни у складиштењу велике количине водоника на компактан и безбедан начин. Сви реверзибилни хидриди који функционишу на амбијенталној температури и атмосферском притиску састоје се из прелазних метала, те је њихова гравиметријска густина ограничена на мање од 3wt%. Стога остаје изазов да се истраже својства лаких металних хидрида.

2.4. Комплексни метални хидриди

Лаки елементи периодног система попут Li, Mg, B, и Al доприносе варијетету комплекса метал-водоник. Основна разлика између комплексних и металних хидрида је прелаз у јонско или ковалентно једињење приликом апсорпције водоника.

У комплексним металним хидридима, водоник се налази у ивицама тетраедра са атомом B или Al у центру. Негативно наелектрисани ањони ($[\text{BH}_4]^-$ или $[\text{AlH}_4]^-$), компензовани су катјоном (Li или Na). Посебно интересантни материјали за складиштење водоника су (метал)тетрахидроборати $\text{M}(\text{BH}_4)$ и (метал)тетрахидроалуминати $\text{M}(\text{AlH}_4)$ - стабилни хидриди који се распадају при повишеним температурама, често изнад тачке топљења ових материјала. Још су крајем прошлог века (1996. год.) Богдановић и Швикарди [41] (по први пут) показали да Ti-катализован NaAlH_4 реверзивно адсорбује и десорбује водоник до 4.2 wt% у температурском опсегу 180°C-210°C. У детаљнијем истраживању на истом систему [42] одређен је притисак адсорпције водоника од 2 bar при температури од 60°C; енталпија за реакцију дисоцијације износила је 37 kJ/mol и 47 kJ/mol, за први и други ступањ дисоцијације Ti-допираног NaAlH_4 , респективно. У првом ступњу дисоцијације ослобађа се 3.7 wt% (P1), док се у другом ослобађа 3.0 wt% (P2) [42].



Међу једињења која се одликују највећим гравиметријским густинама убраја се и LiBH_4 са забележеном гравиметријском густином од 18 wt% водоника, и стога би могло постати идеалан материјал за складиштење водоника у мобилној примени.

2.5. Карактеристике металних хидрида од интереса за складиштење водоника

2.5.1. Тренд капацитета у зависности од врсте материјала за складиштење

У овом одељку дат је кратак преглед за гравиметријски и волуметријски капацитет посматраних класа материјала за складиштење водоника: конвенционалних металних хидрида и комплексних металних хидрида који су предмет изучавања у дисертацији.

Заједно са притиском и температуром, један од кључних мотива за имплементацију конвенционалних металних хидрида за складиштење произилази из њиховог изузетног волуметријског капацитета. Међутим, састав данашњих легура које функционишу у условима температуре и притиска у практичној примени (нпр. 0.1 до 1 МПа и 0 до 100°C), у већини случајева укључују елементе са високим атомским бројем као што су La, Ni, Cr, Fe, Mn и тд. Тешки елементи воде лошијим гравиметријским капацитетима, углавном 1-3 wt% H_2 . Стога, је неопходно развијање нових метода које ће даље унапредити гравиметријски капацитет.

Комплексни метални хидриди углавном испољавају погодне гравиметријске и волуметријске капацитете, користећи елементе ниских атомских бројева (попут Li, Mg, B, N и Al), велику концентрацију водоника и умерене густине материјала (приближна теоријска густина NaAlH_4 је 1300 kg/m³) [43]. Хидриди попут LiBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, и NaBH_4 садрже преко 10 wt% водоника [3]. Чак и у комбинацији са неким тежим хидридом или катализатором, системи за складиштење водоника на бази комплексних хидрида имају потенцијал да надмаше гравиметријске и волуметријске капацитете конвенционалних металних хидрида. Међутим, како су дисертацијом обухваћени полиморфи AlH_3 и LiAlH_4 , дискусија о материјалима за складиштење водоника биће ограничена само на конвенционалне металне хидриде и комплексне металне хидриде.

2.5.2. Термодинамика

Термодинамика реакције са гасовитим водоником представља фундаментално својство материјала за складиштење водоника. Термодинамички фактори диктирају равнотежну везу између оперативне температуре и притиска и на тај начин утичу на то да ли је количина десорбованог водоника довољна да снабде горивну ћелију. Равнотежа између гасне фазе и једне или више кондензованих фаза описана је вант Хоф-овом (*van 't Hoff*) једначином (1):

$$P_{H_2} = P_0 + \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right) \quad (1)$$

где су:

P_{H_2} равнотежни притисак,

P_0 атмосферски притисак (101325 Pa),

R универзална гасна константа (8.314 J/K·mol),

T апсолутна температура,

ΔH и ΔS представљају промену енталпије и ентропије у реакцији, респективно.

Како промена ентропије углавном одговара промени молекуларног водоничног гаса у растворени чврсти водоник, то је приближно стандардна ентропија водоника $S_0 = 130$ J/K·molH₂ и $\Delta S_{form} \approx -130$ J/K·molH₂ за све метал – водоник системе. Енталпијски члан ΔH карактерише стабилност везе метал - водоник. Да би се достигао равнотежни притисак од 1 bar на 300 K, промена енталпије у реакцији формирања хидрида би требало да износи -39.2 J/K·molH₂. На овај начин могуће је, на основу вант Хофове једначине, идентификовати опсег реакционих енталпија који материјал треба да задовољи да би био погодан за циљану примену. Овакав приступ преводи оперативна ограничења у термодинамичка ограничења што се може искористити као водила у развоју материјала.

Енталпија дефинише количину топлоте која мора да се дода (или одузме) од система током ослобађања (или примања) водоника. Тако на пример, материјали са великим енталпијама десорпције нису пожељни јер је потребна висока температура за ослобађање водоника, и ослобађа се већа количина топлоте при рехидрацији. Са друге стране, систем са нижом енталпијом десорпције, иако је способан за ослобађање водоника на ниским температурама, захтевају екстремно високе притиске за апсорпцију водоника. Отуда је енталпија важно својство материјала али и важан параметар инжењерског дизајна. Термодинамички „идеална“ енталпија креће се у опсегу 20-50 kJ/molH₂ [3]. Међутим, при разматрању ефикасности, опсег енталпије од 20-30 kJ/mol H₂ се намеће као оптималан.

До недавно се сматрало да је једини начин да се модификује термодинамика реакције, да се измени састав а самим тим и идентитет материјала за складиштење. Студије које укључују дестабилизацију смеше хидрида и третирање узорка (мљењем) на нивоу нанометарских димензија честица познатих хидрида су измениле ово гледиште. Под термином „дестабилизација“ подразумева се процес снижавања ефективне енталпије реакције десорпције водоника, која уколико се не модификује испољава велико ΔH (нпр. $\Delta H > 50$ kJ/mol H₂ [3]) или је сувише стабилна за практичну примену. Иако концепт дестабилизације датира из '60. година прошлог века [44] у скорије време се овај концепт додатно развија: један пример је смеша LiBH₄ и MgH₂[45] коју описују реакције P3a - P3в.

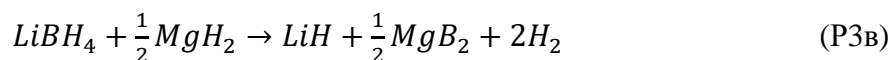
Декомпозиција LiBH₄ се може представити реакцијом R3a, у којој се ослобађа 13.9wt% H₂, $\Delta H \approx 67$ kJ/mol H₂ [45]:



Нажалост, експериментално је потврђено [46] да је за практичну употребу LiBH_4 превише стабилан. Метални хидрид MgH_2 ослобађа око 7.7wt% H_2 ; декомпозиција MgH_2 приказана је реакцијом *P3б*:



Међутим, комбинација ове две реакције (*P3а* и *P3б*) доводи до стварања једињења MgB_2 , што је приказано реакцијом *P3в*:



промена енталпије у реакцији *P3в* износи приближно 41 kJ/mol H_2 (при условима $T=225^\circ\text{C}$ и равнотежном притиску H_2 ($P=1\text{ bar}$)), што је ниже у односу на LiBH_4 или MgH_2 (за више од 25 kJ/mol H_2) [45].

Охрабрујуће реакције дестабилизације су објављене у студијама [47-50] и испитане у експериментима [45][51][52].

Други начин прекрајања термодинамике представља редуцију величине честица, која се постиже млевењем (углавном су честице реда величине nm (10^{-9}m)). Док смањење величине честица утиче на побољшање кинетике реакције, димензије честица нису биле повезиване са променом термодинамике. Студија у области квантне хемије [53] је показала да се десорпциона температура MgH_2 (редуковане величине честица 1.3 nm) може спустити за приближно 100°C испод температуре MgH_2 пре млевења. Ефекат је приписан бржој дестабилизацији MgH_2 . Овакав приступ омогућава потенцијалан утицај и на кинетику и термодинамику десорпције.

3. ТЕОРИЈСКИ ДЕО ИСТРАЖИВАЊА - МЕТОДЕ

3.1. Теорија функционала густине

Теорија функционала густине (енгл. Density Functional Theory, у даљем тексту DFT) представља популаран и изузетно успешан приступ науци о материјалима заснован на квантној механици. Да би се стекао први утисак „о чему је реч“ у теорији функционала густине, неопходно је сетити се елементарне квантне механике, у којој су све информације које се могу добити о неком систему садржане у таласној функцији система Ψ . У првој апроксимацији, нуклеарни степени слободе могу се представити у облику потенцијала $v(r)$ који делује на електроне, тако да таласна функција зависи само од координата електрона. Нерелативистички, таласна функција се израчунава из Шредингерове једначине, која за електрон који се креће у потенцијалу $v(r)$ има облик:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) \right] \Psi(r) = \epsilon \Psi(r) \quad (2)$$

Шредингерова једначина постаје:

$$\left[\sum_i^N \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(r_i) \right) + \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3)$$

где је N број електрона, а $U(r_i, r_j)$ представља интеракцију електрон – електрон. Уобичајени квантомеханички приступ Шредингеровој једначини (ШЈ) се може сумирати на следећи начин:

$$v(r) \stackrel{\text{ШЈ}}{\Rightarrow} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \stackrel{\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle}{\Longrightarrow} \text{опсервабле} \quad (4)$$

Систем се може специфицирати избором $v(r)$, који се уноси у ШЈ, затим се решава једначина за таласну функцију Ψ , након чега се рачунају опсервабле узимајући очекиване вредности оператора са овом таласном функцијом.

Проблем метода за решавање ШЈ јесу велики захтеви у погледу компјутерских ресурса: немогуће је применити их на велике и комплексне системе. Овде DFT обезбеђује алтернативу. Данас се већина онога што знамо о електричним, магнетним и структурним својствима материјала може израчунати коришћењем DFT. О томе колико је DFT допринео науци, сведочи и Нобелова награда за хемију која је додељена 1998. Валтеру Кону [54], за развој DFT-а и Џону Поплу (55) који је имплементирао DFT и у рачунарску хемију. У наставку ће бити појашњена суштина овог приступа.

3.2. Хоенберг – Конова теорема

Суштину теорије функционала густине чини Хоенберг – Конова (ХК) теорема [56] која каже да је спољашњи потенцијал вишечестичног система до на константу егзактно одређен густином основног стања $n_0(r)$. Последично, све опсервабле основног стања су функционали n_0 . Ако Ψ_0 може да се израчуна из n_0 и обрнуто, обе функције су еквивалентне и садрже исту информацију. За дату густину основног стања $n(r)$, овакав захтев се може записати као:

$$E_{v,0} = \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (5)$$

где $E_{v,0}$ означава енергију основног стања у потенцијалу $v(r)$.

Претходна једначина говори да је за дату густину $n_0(r)$ таласна функција основног стања та која ствара $n_0(r)$ и минимизира енергију.

Функционал укупне енергије може се записати као:

$$E_v[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \int d^3r n(r) v(r) = F(n) + V(n) \quad (6)$$

где је $F(n)$ функционал унутрашње енергије облика $F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle$ који је независан је од потенцијала $v(r)$, и одређен је само структуром оператора \hat{U} и \hat{T} .

DFT се може имплементирати на много начина. Минимизација функционала експлицитне енергије, о којој је дискутовано до овог тренутка, је уобичајено најефикаснији међу њима. Али, чешће је коришћен Кон-Шамов (КШ) [57] приступ. Прецизнија схема за третирање функционала кинетичке енергије интерагујућих електрона $T[n]$, заснива се на његовом раздвајању: један део представља кинетичку енергију неинтерагујућих честица густине n (величина $T_s[n]$) и део који представља остатак (величина $T_c[n]$)⁴.

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (7)$$

$T_s[n]$ није познат егзактно као функционал од n , али се може може изразити у погледу једночестичних орбитала $\phi_i(r)$ неинтерагујућег система густине n као:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) \quad (8)$$

Због неинтерагујућих честица, укупна кинетичка енергија представља збир (суму) индивидуалних кинетичких енергија. Егзактан енергијски функционал се сада може записати као:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T_s[\{\phi_i[n]\}] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (9)$$

где по дефиницији E_{xc} садржи разлику $T - T_s$ (тј. T_c) и $U - U_H$. Дефиниција показује да значајан део корелационе енергије E_c потиче различитих T_c у неинтерагујућим и интерагујућим кинетичким енергијама. Облик изменско корелационог функционала, E_{xc} , је непознат иако ХК теорема гарантује да је то функционал густине. Често се рашчлањује као $E_{xc} = E_x + E_c$ (T_c је онда део E_c).

3.3. Базисне функције

У пракси, нумеричка решења КШ диференцијалних једначина [57] се добијају проширивањем КШ орбитала у одговарајући сет базисних функција и решавањем резултујућих секуларних једначина за коефицијенте у овом ширењу и/(или) за својствене вредности за које постоји решење.

Постоји фундаментална разлика између метода које користе фиксне базисне функције које не зависе од енергије, и методе које користе енергијски зависне базисне функције. Фиксне базисне функције користе нпр. равно-таласно ширење или ортогонализовано равно таласне методе. Пример методе која користи енергијски зависне функције је APW (*augmented plane wave* – проширени равни талас). Ова разлика је постала мање очигледна увођењем „линеарних метода“ [58] у којој је енергијски зависна базисна функција линеаризована око неке фиксне

⁴ Индекси s и c означавају „*single – particle*“ (једночестични) и „*correlation*“ (корелациони), респективно

референтне енергије. Најчешће коришћене методе за решавање КШ једначина чврстог стања су LMTO (*linear muffin tin orbitals*) и LAPW (*linear augmented plane waves*) [59].

3.4. LAPW метод

Иако су равни таласи као базисне функције атрактивни, описивање осциловања таласних функција у близини језгра равним таласима је неефикасно. Природно је да се направи разлика између регија простора у којима равни таласи добро описују таласне функције (интерстицијални простор (INT)) и области простора око атома где су таласне функције сличне атомским (*muffintin* (MT)). Приступ проширених равних таласа (APW) предложио је Слејтер [60], користећи комбинацију базисних сетова за INT и MT области. У интерстицијалном простору, користе се равни таласи да репрезентују таласне функције док су унутар MT-сфера, равни таласи замењени линеарном комбинацијом радијалних решења скаларне релативистичке Диракове једначине, тако да су базисне функције континуалне у границама MT-сфере:

$$\phi_g^{(k)}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+g)r} & r \in INT \\ \sum_L \alpha_L^{\mu g} u_{1,l}^\mu(r') Y_L(r') & r \in MT_\mu \end{cases} \quad (10)$$

где је за атом μ означено радијално решење скаларне релативистичке Диракове једначине са $u_{1,l}^\mu(r')$, где је $r' = (r - \tau^\mu)$ позиција вектора у односу на центар τ^μ атома μ , а $L = (l, m)$ представља компактну нотацију ангуларног момента.

Енергијски-независан базисни сет APW као у претходној једначини (10) не обезбеђује довољно варијационе слободе. Андерсен [58] је предложио да линеаризује овај нелинеарни својствени проблем коришћењем линеарних комбинација радијалних функција $u_{1,l}^\mu(r)$ и њихових извода $\dot{u}_{1,l}^\mu(r)$ у односу на енергију, тако да су базисне функције и њихови први изводи континуални у границама MT-сфере. Резултујуће базисне функције се називају линеаризованим проширеним равним таласима (енгл. *Linearized Augmented Plane Waves - LAPW*) а представљају се на следећи начин:

$$\phi_g^{(k)}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+g)r} & r \in INT \\ \sum_L [a_L^{\mu g} u_{1,l}^\mu(r') + b_L^{\mu g} \dot{u}_{1,l}^\mu(r')] Y_L(\hat{r}') & r \in MT_\mu \end{cases} \quad (11)$$

Радијална функција $u_{1,l}^\mu(r)$ је решење скаларне релативистичке Диракове једначине на енергији $E_{1,l}^\mu$ која се може израчунати из својствених вредности и одговарајућих парцијалних наелектрисања. За описивање „*semi-core*“⁵ стања, LAPW базисни сет може бити обogaћен локалним орбиталама (*lo*) [61]. За разлику од LAPW базисних функција дефинисаних једначином (11) локалне орбитале су једнаке нули свуда у простору, изузев унутар MT-сфере атома чија се *semi-core* стања описују. У оквиру LAPW методе са комплетним потенцијалом (енгл. *Full Potential LAPW - FPLAPW*), локалне орбитале су за дати угаони момент l конструисане као линеарна комбинација решења $u_{2,l}^\mu$ скаларне релативистичке таласне једначине на енергији $E_{2,l}^\mu$ *semi-core* стања и радијалног решења $u_{1,l}$ и $\dot{u}_{2,l}$. Коefицијенти ових линеарних комбинација су одређене тако да су резултујуће базисне функције и њихови радијални изводи једнаки нули у границама MT-сфере.

⁵ *semi-core* стања представљају стања чија је енергија нижа од енергије валентних стања (предоминантно изван MT-сфере);

$$\phi_g^{(k)}(r) = \begin{cases} 0 & r \in INT \\ \sum_L [a_L^{\mu,LO} u_{1,l}^\mu(r') + b_L^{\mu,LO} \dot{u}_{1,l}^\mu(r') + c_L^{\mu,LO} u_{2,l}^\mu(r')] Y_L(\hat{r}') & r \in MT_\mu \end{cases} \quad (12)$$

У LAPW методу *core*⁶ и *semi-core* електрони су укључени у прорачуне. Сви материјали су одприлике исто компјутерски захтевни. Међутим, као што се може очекивати, занемаривањем *core/semi-core* стања, методе базиране на псеудопотенцијалима су (компјутерски) ефикасније у односу на LAPW.

3.5. Апроксимације

У основи, постоје три различита типа апроксимација које су укључене у DFT прорачуне.

Први је концептуалан и тиче се интерпретације КШ својствених вредности и орбитала као физичке енергије и таласних функција. Ова апроксимација је опциона.

Други тип апроксимација је нумерички, и подразумева методе за решавање диференцијалних једначина $\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(r)\right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r)$. Главни је изабрати одговарајуће базисне функције.

Трећи тип апроксимација укључује конструисање израза за непознат *xc* функционал $E_{xc}[n]$ који садржи све вишечестичне аспекте проблема. У наставку су продикутоване неке од најчешће коришћених апроксимација при конструисању изменско-корелационих функционала.

3.5.1. Апроксимација локалне густине

Најважнији тип апроксимација је апроксимација локалне густине (енгл. Local Density Approximation - LDA). За разумевање концепта LDA неопходно је присетити се како се неинтерагујућа кинетичка енергија $T_s[n]$ третира у Томас-Фермијевој апроксимацији. У хомогеном систему,

$$t_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (13)$$

где је $n = const$.

У нехомогеном систему, са $n = n(r)$, апроксимира се локално:

$$t_s(r) \approx t_s^{hom}(n(r)) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \quad (14)$$

и добија се укупна кинетичка енергија, интеграцијом по целом простору:

$$T_s^{LDA}[n] = \int d^3r t_s^{hom}(n(r)) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (15)$$

За кинетичку енергију апроксимација $T_s[n] \approx T_s^{LDA}[n]$ је инфериорнија у односу на третман T_s у смислу орбитала које нуде КШ једначине, али се испоставило да је LDA концепт много кориснији за компоненту укупне енергије (једначина (9)) за изменско-корелациону

⁶ *core* стања – стања чије је наелектрисање потпуно смештено (затворено) у атомску сферу (7-10 eV испод Фермијеве енергије); у литератури се још налазе и под називом *унутрашња стања*; *језгарна стања*

енергију $E_{xc}[n]$. За изменску енергију $E_x[n]$, процедура је врло једноставна, узимајући у обзир да је изменска енергија позната [62][63].

$$e_x^{hom}(x) = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3} \quad (16)$$

тако да

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r n(r)^{4/3} \quad (17)$$

Ово је апроксимација локалне густине (LDA) за E_x .

За корелациону енергију $E_c[n]$ ситуација је компликованија јер $e_c^{hom}(n)$ није позната: одређивање корелационе енергије хомогеног интерагујућег електронског система (електронске течности) је већ тежак вишечестични проблем сам за себе. Ране апроксимације за $e_c^{hom}(n)$ заснивале су се на примени пертурбационе теорије на овакав проблем [64][65].

Независно од параметризације, LDA за $E_{xc}[n]$ састоји се из:

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r e_{xc}^{hom}(n)|_{n \rightarrow n(r)} = \int d^3r e_{xc}^{hom}(n(r)) \quad (18)$$

где је $e_{xc}^{hom} = e_x^{hom} + e_c^{hom}$, одговарајући x_c потенцијал је представљен као:

$$v_{xc}^{LDA}[n](r) = \left. \frac{\partial e_{xc}^{hom}(n)}{\partial n} \right|_{n \rightarrow n(r)} \quad (19)$$

LDA искључује систематску грешку тако што умањује E_c али прецењује E_x , резултујући у неочекивано добрим вредностима E_{xc} . LDA се користила дуги низ година у прорачунима тракастих (зонских) структура и укупне енергије у физици чврстог стања. У квантној хемији је мање популарна јер не обезбеђује довољно прецизне резултате за дискусију хемијских веза у молекулима.

Теорија функционала густине у LDA апроксимацији третира нехомогени вишечестични проблем путем раздвајања на два једноставнија (али и даље нетривијална) проблема: решење просторно хомогеног интерагујућег проблема доприноси униформној изменско - корелационој енергији $e_{xc}^{hom}(n)$, а решавање просторно нехомогеног неинтерагујућег проблема (нехомогени електронски гас описан КШ једначинама [57]) доприноси честичној густини. Оба корака су повезана преко потенцијала локалне густине (једначина (19)), која показује како изменско-корелациона енергија униформно интерагујућег система улази у једначину за нехомоген неинтерагујући систем.

3.5.2. Апроксимација генерализованог градијента

У LDA користимо познавање густине у тачки r . Било који реални систем је просторно нехомоген нпр. има просторно различиту густину $n(r)$, и било би корисно да укључује информације о брзини овог варирања у функционалу. Први покушаји да се ово изведе јесу тзв. градијентно - експанзивне апроксимације (енгл. Gradient-Expansion Approximations - GEA). У овој класи апроксимација се покушава да се систематски израчунају градијентне корекције облика: $|\nabla n(r)|$, $|\nabla n(r)|^2$, $\nabla^2 n(r)$ и тд. на LDA.

Други метод јесте да се експериментише са генералнијим функцијама $n(r)$ и $\nabla n(r)$. Такви функционали облика:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(r), \nabla n(r)) \quad (20)$$

су познатији као апроксимације генерализованог градијента (енгл. Generalized-Gradient Approximations - GGA) [66]. GGA се разликују према избору функције $f(n, \nabla n)$. GGA које се користе у квантној хемији обично настављају прилагођавање параметара да би тестирали сетове изабраних молекула. Међу најпопуларније и најпоузданије GGA функционале у физици се убрајају се: PBE - који су предложили Перду, Бурк и Ернзерхоф [67] и BLYP који означава комбинацију Бековог изменског функционала [68] са корелационим функционалом предложеним од стране Лија, Јанга и Пара [69] који се чешће користи у хемији. Уопштено говорећи, тренутне GGA дају поуздане резултате за све главне типове хемијских веза (јонске, ковалентне, металне и водоничне мостове).

3.6. Модификовани Бек – Џонсонов (mBJ) потенцијал

Блаха и сар. [70] описали су тзв. mBJLDA потенцијал (у даљем тексту ТВ-mBJ) који представља модификацију изменског и корелационог потенцијала Бека и Џонсона [71]. Потенцијал приказује експерименталне ширине забрањених зона (енергијских процепа) полупроводника са тачношћу бољом за неколико редова величине од до тада постојећих потенцијала. ТВ-mBJ потенцијал се представља једначином:

$$V_{x,\sigma}^{mBJ} = cV_{x,\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \left(\frac{10t_\sigma(r)}{12\rho_\sigma(r)} \right)^{1/2} \quad (21)$$

где $V_{x,\sigma}^{BR}$ представља Бек - Раселов потенцијал [72], док $\rho_\sigma(r)$ и t_σ означавају густину стања и густину кинетичке енергије, респективно. c се израчунава према једначини:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int d^3 r \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} \right)^{1/2} \quad (22)$$

у којој α и β представљају параметре (који су у оквиру програма Wien2k [73] добијени методом најмањих квадрата, фитовањем експериментално одређених енергијских процепа и износе $\alpha = -0.012$ и $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$), а V_{cell} означава запремину јединичне ћелије.

На основу студија [74][75], ТВ-mBJ потенцијал тренутно представља најтачнији метод за предвиђање ширине забрањене зоне.

3.7. Псеудопотенцијали

Популаран приступ великим системима, посебно код чврстих материјала, заснива се на концепту псеудопотенцијала (ПП). Идеја иза ПП је да хемијским везивањем у молекулима и чврстим материјама доминирају спољашњи (валентни) електрони сваког атома. Унутрашњи електрони задржавају, у доброј апроксимацији, конфигурацију налик атомској, а њихове орбитале се не мењају много ако се атом стави у различито окружење. Дакле, могуће је приближно рачунати електроне језгра у чврстом или великом молекулу помоћу атомског прорачуна, остављајући само валентну густину да се самоусаглашено одреди за посматрани систем.

У оригиналној КШ једначини, ефективни потенцијал ($v_s[n] = v_{ext} + v_H[n] + v_{xc}[n]$) је одређен електронском густином $n(r)$, и самоусаглашена решења су једночестичне орбитале које продукују ову густину. У ПП приступу, Хартријев и изменско - корелациони члан у $v_s[n]$,

процењени су само за валентну густину n_v а унутрашњи електрони су урачунати замењујући спољашњи потенцијал v_{ext} псеудопотенцијалом v_{ext}^{PP} . Тако да је:

$$v_s^{PP}[n_v] = v_{ext}^{PP} + v_H[n_v] + v_{xc}[n_v] \quad (23)$$

v_{ext}^{PP} се одређује у два корака. Прво се изводи помоћни прорачун ефективног ПП таквог да се за погодно одабрану атомску конфигурацију једночестичних орбитала, које проистичу из v_s^{PP} слажу са спољашњим *cut-off* радијусом (тзв. радијус одсецања) r_c који раздваја регију језгра од електрона – са валентним орбиталама добијеним из КШ једначине за исти атом. Као последица тога, валентна густина n_v^{at} , добијена из атомских КШ и атомских ПП једначина је иста. Следећи корак јесте одузимање атомских валентних доприноса $v_H[n_v^{at}]$ и $v_{xc}[n_v^{at}]$ од $v_s^{PP}[n_v^{at}]$, како би се добио спољашњи ПП v_{ext}^{PP} који се даље користи у молекулским прорачунима или прорачунима чврстог стања, заједно са $v_H[n_v]$ и $v_{xc}[n_v]$ узете при одговарајућим валентним густинама ових система. Слични ПП генерисани су пратећи смернице Трулијера и Мартинса [76], Климан и Биландера [77], Вандербилта [78] и тд.

ПП представљају атрактиван приступ јер смањују број електрона који се третира експлицитно, омогућавајући извођење прорачуна на системима који се састоје од десетина хиљада електрона. Другим речима, v_{ext}^{PP} су „мекши“ од нуклеарних потенцијала v_{ext} . Преостали електрони се добро описују равно-таласним базисним сетовима.

3.8. Програмске поставке и методологија

Оптимизација структура се врши померањем атома како би се добила најстабилнија структура са најнижом енергијом основног стања. Параметар $R_{MT}K_{max}$ означава производ радијуса најмање МТ-сфере R_{MT} (унутар R_{MT} , програм ће користити сферне хармонике) и највећег К-вектора (равно таласног развоја таласне функције) K_{max} . $R_{MT}K_{max}$ одређује величину базисног сета (број равних таласа) а самим тим квалитет (односно тачност) и време које је потребно да се изведе прорачун.

Квалитет узорковања Брилуенове зоне дефинисан је бројем k -тачака. Уопштено говорећи, мале јединичне ћелије и метали захтевају већи број k -тачака (уобичајене вредности за прорачун самоусаглашених поља (енгл. self-consistent field - SCF) крећу од $10 \times 10 \times 10$). SCF прорачун ће се завршити када критеријуми конвергенције (по енергији (у Ry) и по наелектрисању (у e^-)) буду задовољени. l_{max} представља највећу вредност угаоног момента l за (l, m) развоје таласне функције.

Процедура „атоми у молекулима“⁷ коју је предложио Бадер, заснива се на тополошкој анализи густине [79]. Ова процедура јединствено дефинише запремине (назване „атомски басени“) које садрже тачно једно језгро применом границе нултог флукса $\nabla \rho \cdot n = 0$. Унутар таквог атомског басена, ова схема јединствено дефинише Бадерова наелектрисања за дату густину независно од метода базисног сета који је коришћен за израчунавање електронске густине.

Како су у теоријским истраживањима коришћени програмски пакети *Wien2k* [80] и *Quantum Espresso (QE)* [81], у даљем тексту ће укратко бити наведене поставке прорачуна у сва три публикована рада у оквиру докторске дисертације.

У истраживањима полиморфа AlN_3 (α , β , γ) и њихове електронске структуре (први публикован рад у оквиру докторске дисертације [82]) коришћен је FPLAPW+lo метод, имплементиран у *Wien2k* програмски пакет. Параметар $R_{MT}K_{max}$ који дефинише величину и комплетност сета базисних функција износио је 9.20 за Al и 5.00 за све испитиване полиморфе, док су радијуси МТ-сфера за Al и N износили 1.75 bohr и 0.95 bohr, респективно. Квалитет

⁷ „атоми у молекулима“ - Quantum Theory of Atoms In Molecules - QTAIM

узорковања Брилуенове зоне, дефинисан бројем k -тачака (Монкхорст-Пак схема [83]) за Al, α - и β -полиморфе износи $14 \times 14 \times 14$ док је $11 \times 8 \times 10$ мрежа коришћена за γ -полиморф. Таласни вектор G_{max} у Фуријеовом развоју је износио 20 bohr^{-1} . Енергија раздвајања *core* и валентних стања је износила -6.0 Ry . Стања Al $3s^2 3p^1$ и H $1s^1$ су третирана као валентна. Изабрана разлика наелектрисања између две итерације у самоусаглашеном прорачуну представља критеријум конвергенције наелектрисања и износила је $0.00005e$. Релаксација кристалних структура на основу симетрије кристалне решетке је изведена минимизацијом сила које утичу на атоме, док не постану мање од 1 mRy bohr^{-1} . Изменско - корелационе интеракције су третиране у оквиру апроксимације GGA-PBE [67] током структурне оптимизације, а за прецизније одређивање ширине забрањене зоне (енергијског процепа) коришћен је ТВ-mBJ изменски потенцијал [70]. Бадерова квантна теорија атома у молекулима - QTAIM [79] је коришћена да се испита карактер веза.

У студији која подразумева комбинацију теоријског и експерименталног приступа у испитивању LiAlH_4 допираног Fe_2O_3 (други публикован рад у области докторске дисертације [84]), коришћени су програмски пакети QE [81] и Wien2k [80], засновани на теорији функционала густине [56]. У приступу који користи псеудопотенцијале, изменско-корелациони потенцијал је третиран у оквиру GGA - PW [85]. Стања Li $2s^1$, Al $3s^2 3p^1$, H $1s^1$ су третирана као валентна. Равно таласна енергија раздвајања (одсецања (енгл. *ecutwfc*)) је износила 40 Ry за LiAlH_4 , Li_3AlH_6 , LiH, и Li. Мрежа k -тачака је образована коришћењем $7 \times 7 \times 7$ тачака за LiAlH_4 , Li_3AlH_6 , $12 \times 12 \times 12$ за Al, $11 \times 11 \times 11$ за Li и LiH, и $4 \times 4 \times 4$ за H_2 .

FPLAPW + l_0 приступ омогућава увођење локалних орбитала у базис побољшавајући линеаризацију и омогућавајући конзистентно третирање валентних и *semi-core* стања у енергијском опсегу, одржавајући одговарајућу ортогоналност. Изменско корелациони потенцијал је третиран у оквиру GGA-PBE[67]. Како би се превазишао проблем стандардних метода у израчунавању ширине забрањене зоне, примењен је ТВ-mBJ изменски потенцијал [70]. Параметри прорачуна су следећи: радијус MT сфере (RMT) за Al, H и Li износили су 1.75 bohr , 0.95 bohr и 1.90 bohr , респективно. Вектор G_{max} у Фуријеовом развоју је износио 20 bohr^{-1} . Параметар $RMTK_{max}$ је исти за LiAlH_4 и Li_3AlH_6 и износи 5. За хидриде LiAlH_4 и Li_3AlH_6 коришћена је мрежа $7 \times 7 \times 7$ k -тачака. Енергија раздвајања *core* (тј. језгарних) и валентних стања износила је -6.0 Ry . Кристалне структуре су релаксирани и оптимизоване, а као критеријум конвергенције коришћена је разлика наелектрисања (док није било мање од $0.00001e$ у два узастопне прорачуна) и сила (док није постала мања од 0.0001 Ry/bohr).

Трећи публикован рад [86], представља теоријско истраживање које се практично наставља на први публикован рад у оквиру дисертације. Испитиван је утицај допаната из групе прелазних метала на стабилност и електронске особине полиморфа AlH_3 (α и β). Прорачуни су изведени коришћењем програмског пакета QE [81][87]. GGA Пердуа и Ванга (GGA-PW91) [88] је коришћена за третирање изменско корелационих интеракција. Коришћени су ултра-меки псеудопотенцијали (енгл. Ultra Soft Pseudopotentials - USPP) Вандербилта [78]. Кинетичка енергија одсецања је била 37 Ry и 35 Ry за α - и β - AlH_3 . Мрежа k -тачака одређена је према Монкхорст - Пак [83] процедури ($2 \times 2 \times 1$ и $4 \times 4 \times 4$ за α - и β - AlH_3 респективно). Изведена је структурна релаксација суперћелија (димензија $2 \times 2 \times 1$ и $1 \times 1 \times 1$ за α - и β - AlH_3) и спин-поларизовани прорачуни да би се стекао што бољи увид у особине посматраних система. За супституционе атоме допанте изабрани су Li, Ti, Cu, Cr, Zn, Zr, Sc, Nb, Mo, Fe, док су као интерстицијално инкорпорирани у системе проучавани Li, Ti, Zr, Sc и Cu. У случајевима код којих је допант постављен интерстицијално проучавана је стабилност позитивно наелектрисаних ваканција водоника.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО ИСТРАЖИВАЊА – МЕТОДЕ

4.1. Механохемијска синтеза

Механохемијска синтеза подразумева хемијске реакције и структурне промене изазване механичком енергијом [89]. Због својих аспеката одрживости механохемијска синтеза постаје све популарнији вид синтезе [90-93]. Механизми који механички активирају хемијске реакције били су предмет многих студија. Константно довођење кинетичке енергије у систем узрокује измештање атома из равнотежног положаја што за узврат изазива промене у дужини веза и углова [94], што доводи до стварања дефеката, аморфизације или појаве метастабилних фаза које акумулирају енергију која се ослобађа кроз кидање хемијских веза и изазивање хемијских реакција [95]. Унутар структуре нанокомпозита, хемијске реакције се иницирају преко граница зрна фаза реактанта. Ово стање омогућава реакциону кинетику углавном на неки од следећих начина: величина зрна наноразмера редукује дужину дифузије атома реактаната [96]; поновно стапање и ломљење материјала образује нове реакционе површине. Тако, овај вид синтезе омогућава иницирање хемијских реакција на температурама блиским амбијенталној, које би се у случају стандардних метода синтезе одигравале загревањем током дужег временског интервала на вишим температурама. Разматрања механохемијски индукованих реакционих процеса представљена су у теоријским [97-99] и у експерименталним студијама [100-103]. Предности механохемијске синтезе у односу на стандардне методе огледају се у могућности стварања наночестица метал-оксида без коришћења органских растварача или високих температура, чиме се утиче на очување животне средине [91].

Механохемијска синтеза је искоришћена као метода модификације LiAlH_4 . Изведена је у Лабораторији за материјале (бр. 170) ИИИ „Винча“ у високо-енергијском млину са куглицом (SPEX 5100 Mixer/Mill), у атмосфери Ar , брзином млевења од 2500 обртаја/мин. Млин се састоји од челичног контејнера максималног капацитета 100 mg и једне куглице од каљеног челика. Кретање куглице ограничено је на хоризонталну раван. Узорак је припремљен млевењем смеше која се састоји од 95 mg LiAlH_4 (чистоћа 97%, произвођач Alfa Aesar, GmbH & Co KG Germany) и 5 mg Fe_2O_3 (каталитичка чистоћа, произвођач Sigma Aldrich).

4.2. Дифракција X зрацима (X Ray Diffraction - XRD)

Дифракција X зрацима омогућава одређивање кристалне структуре материјала. Техника је недеструктивна и може се извести и у амбијенталним условима. Анализа се изводи извором X зрачења, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Анализа и идентификација непознатих кристалних једињења врши се на основу Браговог метода. Пикови који се јављају у дифрактограму јесу последица конструктивне интерференције монохроматског X-зрачења расејаног под одређеним углом, са сета равни кристалне решетке у узорку. Интензитет пикова се одређује на основу атомских позиција у кристалној равни. Као последица тога, XRD шаблон представља тзв. „отисак прста“ периодичног атомског уређења у датом материјалу.

Производи декомпозиције LiAlH_4 су одређени коришћењем технике дифракције X зрачења на праху у Лабораторији за теоријску физику и физику кондензоване материје (бр. 020) ИИИ „Винча“ (уређај Euraf FR590). Услови снимања су следећи: дифрактограми су снимљени у опсегу $10-90^\circ$ (2θ скала) коришћењем $\text{Cu K}\alpha$ извора зрачења, кораком 0.05° , за време корака од 1 s, при амбијенталним условима.

4.3. Температурски програмирана десорпција

Температурски програмирана десорпција (TPD) је техника инструменталне анализе која је развијена посебно у области катализе јер омогућава проучавање интеракција реакционих гасова са чврстим материјалима.

Уопштено говорећи, у TPD експерименту, мала количина узорка се ставља у реакциони суд (реактор). Након што инертни гас уђе у катализатор, реакциони (или сондни) гас се адсорбује на површини катализатора. Затим се катализатор загрева линеарном брзином загревања под протоком гаса носача. Промена реакционог гаса који се десорбује са површине при загревању прати се детектором у зависности од температуре. Током испитивања, функционалне групе се термички разлажу да би се ослободили CO_2 , CO и H_2O на различитим температурама, у зависности од термичке стабилности група. Ова техника се најчешће користи за процену типова површинских група кисеоника из вршних температура у TPD дијаграму.

Мерења су изведена у Лабораторији за физику (бр. 010) ИНН „Винча“ у специјално дизајнираном апарату домаће израде, повезаном са масеним спектрометром (Extorr XT100). Приближно 3 mg анализата је смештено у држач узорка (кварцну цев) унутар електричне пећи. Кварцна цев са узорком је евакуисана до 10^{-7} mbar на собној температури. Након 30 min, када је постигнут константан притисак у целом систему, почело је загревање. Коришћено је линеарно загревање брзином од $10^\circ\text{C}/\text{min}$, од собне температуре до 300°C . Симултано су прикупљани сигнали гасних анализа (енгл. Evolved Gas Analysis - EGA) као парцијални притисци за 8 различитих m/z односа: 1 (H), 2 (H_2), 8 (LiH), 17 (OH), 18 (H_2O), 27 (Al), 28 (N_2), 32 (O_2). Садржај водоника (wt%) одређен је гравиметријским приступом, односно мерењем масе узорка приликом загревања керамичког лончића унутар цевасте пећи са протоком гаса He од $30\text{ cm}^3/\text{min}$.

4.4. Нуклеарна магнетна резонанца

Спектроскопија нуклеарном магнетном резонанцом (NMR) представља метод за добијање структурних информација о молекулима. Заснована је на феномену магнетне резонанце коју је открио Исидор И. Раби 1938. год [104]. Годину дана касније, две истраживачке групе, независно су извеле NMR мерења чврстих супстанци. Главни истраживачи ових група, Феликс Блох [105] и Едвард М. Пурсел [106] награђени су Нобеловом наградом за физику 1952. год. за заслуге у области магнетне резонанце.

NMR спектроскопија је базирана на интеракцији радиофреквентног (РФ) зрачења (примењеног споља) са атомским језгрима. Током интеракције долази до размене енергије која доводи до промене нуклеарног спина, који је дефинисан квантним бројем I који варира у зависности од разматраног изотопа. Методом се не могу детектовати само атомска језгра са $I = 0$ (NMR активна језгра, као што су ^1H , ^2H , ^{13}C и ^{15}N). NMR активна језгра се понашају као сићушни магнети (односно магнетни диполи), способни да се ускладе са спољним магнетним пољима (магнетизација). Снага магнета је дефинисана константом познатом као жироманетни однос (γ), чија вредност зависи од изотопа.

Нуклеарни спинови неких NMR активних језгара су у стању да усвоје две различите оријентације када се поравнају са спољашњим магнетним пољем (B_0). Једна оријентација одговара најнижем енергијском нивоу језгра (паралелно са спољашњим магнетним пољем), а друга је повезана са највишим енергијским нивоом језгра (антипаралелно са спољашњим магнетним пољем). Разлика између нивоа енергије (ΔE) зависи од магнетног поља и жироманетног односа и утиче на осетљивост технике

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (24)$$

Мерења су изведена у Словенији, на Институту „Јожеф Стефан“ у Љубљани коришћењем 2.35 Т суперпроводног магнета (тип Oxford), са магнетним пољем које одговара Ларморовој фреквенцији од 100 MHz. Фабрички узорак LiAlH_4 , као и узорак LiAlH_4 допиран са 5 wt% Fe_2O_3 (млевени током 1 min и 5 min), затопљени су у стаклене виале под атмосфером Ar, како би се спречио контакт са воденом паром или кисеоником. Протонски NMR спектри и спин-решетка релаксациона времена (T_1) су мерена током загревања од 80 К до 400 К (што је уједно и температурски лимит уређаја) коришћењем стандардног криостата са протоком гаса. NMR спектри су добијени коришћењем спин еха. Спин – решетка релаксациона времена су мерена коришћењем пулсне секвенце за опоравак засићења (енгл. saturation recovery pulse sequence).

4.5. Месбауерова спектроскопија

Пре више од 60 година, Рудолф Л. Месбауер је открио неповратну нуклеарно резонантну апсорпцију γ -зрачења, што је данас познато под називом Месбауеров ефекат [107]. Месбауерова спектроскопија проучава резонантну апсорпцију γ -кванта језгара радиоактивних изотопа.

Екситовано стање језгра карактеришу енергија екситације E , нуклеарни спин I и паритет π . Зависност интензитета емитованог γ -кванта од енергије E описује Бреит- Вигнерова формула [108]:

$$I(E) = \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E-E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (25)$$

где су:

Γ - полуширина на полувисини криве распада

$E_0 = E_e - E_g$ - разлика енергија екситованог E_e и основног E_g стања језгра

За резонантну апсорпцију γ -зрачења потребна су два језгра: екситовано језгро које емитује γ -квант енергије E_0 и језгро истог изотопа у основном стању које апсорбује овај квант. Уколико се вибрациона енергија језгра мења током емисије γ -зрачења, енергија γ -зрачења неће бити одговарајућа за апсорпцију од стране другог језгра. У класичној механици је ово очекивано јер емисија γ -зрачења импулса $p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c}$, захтева узмак емитујућег система са супротним импулсом (E_γ представља енергију γ -зрачења а c брзину светлости). Језгро масе M ће узмаћи након таквог импулса, а енергија γ зрака ће бити умањена за кинетичку енергију узмака (енгл. *recoil energy*) E_R :

$$E_R = \frac{p^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (26)$$

За уобичајене прелазе језгра енергије E_0 у опсегу од приближно $10^4 - 10^5$ eV у Месбауеровој спектроскопији, енергија узмака ће узимати вредности у распону од $10^{-3} - 10^{-2}$ eV.

У реалности, атоми (емитера и апсорбера) на температури T имају термалну енергију (која потиче од термалних вибрација), и крећу се брзином v . За сваку брзину емитована енергија се мења према Доплеровом помаку:

$$E_D = \frac{v_\gamma}{c} E_\gamma \quad (27)$$

v_γ представља пројекцију брзине v у смеру емитованог γ -кванта.

Узимајући у обзир енергију узмака и Доплеров помак, емисиона енергија је изражена као $E_\gamma = E_0 - E_R + E_D$.

Под претпоставком да се скуп језгара понаша као идеалан гас, расподела брзина се може описати као Максвелова расподела, а Доплеров ефекат ће резултовати ширењем емисионих и апсорпционих линија. Доплерово ширење линије се може проценити из теорије идеалног гаса као:

$$D_T \approx \sqrt{2E_R k_B T} \quad (28)$$

где је k_B Болцманова константа⁸.

⁵⁷Fe-Месбауер спектри су снимани у Лабораторији за нуклеарну и плазма физику (ОЈ-011) ИНН „Винча“. За модификацију LiAlH₄ коришћен је хидратисани гвожђе (III) оксид, каталитичке чистоће, произвођач Sigma Aldrich.

Спектри су снимани на собној температури у режиму константног убрзања ⁵⁷Co(Rh) извора. Спектрометар је калибрисан коришћењем спектра металне фолије природног гвожђа (алфа гвожђе). Спектри су фитовани програмом *Recoil* [109]. Вредности централног помака (енгл. Center Shift - *CS*) одређене су у односу на природно гвожђе (код кога је централни помак једнак 0). Спектри су фитовани са дистрибуцијама квадруполног цепања (енгл. Quadrupole Splitting Distributions - *QSDs*) и са дистрибуцијама хиперфиног поља (енгл. Hyperfine Field Distributions - *HFDs*) коришћењем Воитових функција (енгл. Voigt), применом методе развијене од стране Ранкура и Пинга [110].

⁸ Болцманова константа $k_B = 1.3806505(24) \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8.617343(15) \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$

5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

5.1. АЛУМИНИЈУМ ХИДРИД - AlH_3

5.1.1. AlH_3 полиморфи (α , β , γ)

Материјал који се разматра као перспективан, јер задовољава услове високе гравиметријске и волуметријске густине, јесте алуминијум хидрид⁹ са садржајем водоника од 10.1 wt% [111].

До сада је истраживањима потврђено постојање седам полиморфа AlH_3 : α -, α' -, β -, γ -, δ -, ϵ -, ζ -, који су метастабилни при амбијенталним условима али се употребом различитих техника синтезе може добити жељени полиморф. Прве синтезе солватног облика AlH_3 – етар [112] и AlH_3 адукта ($C_6H_{12}N_2 \cdot AlH_3$) [113] објављене су пре више од пола века. Од тада су забележене органометалне синтезе шест полиморфа AlH_3 [111] од којих студије [114][115] детаљно описују (органометалну) синтезу α -, β -, γ - AlH_3 . α -, α' -, β -, γ - AlH_3 су синтетисани мљењем $LiAlH_4$ и $AlCl_3$ на ниским температурама [116] док су α - [117] и γ - AlH_3 [118][119] као и α - и α' - AlD_3 [120] синтетисани под амбијенталним условима. Механохемијска синтеза β - AlH_3 при амбијенталним условима није примењена прегледом литературе.

Поред примене у сврху водоничне економије, алани су интересантни и због њихове електронске структуре те би потенцијално могли наћи примену и у електронским уређајима (нпр. хидридна електроника [121]). Каразанов и сар. [121][122] класификовали су алане као полупроводнике са широком забрањеном зоном (енергијским процепом), пропустљиве за електромагнетне таласе из ултраљубичасте и видљиве области, који имају широко дисперзивни доњи део проводне зоне и/или врх валентне зоне омогућавајући добру електронску проводљивост.

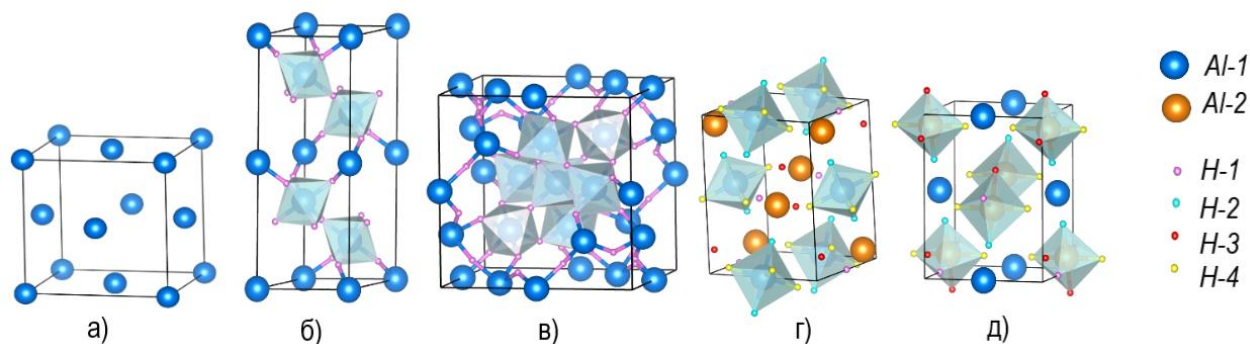
5.1.2. Физичке карактеристике испитиваних AlH_3 полиморфа

AlH_3 се јавља у виду белог пирофорног материјала који поприма сиву боју током процеса мљења, када се смањује величина честица а површина честица може бити пасивизирана танким слојем Al_2O_3 . Полиморфи AlH_3 су метастабилни и не разлажу се при амбијенталним условима управо због постојања Al_2O_3 омотача [123] и/или $Al(OH)_3$ [124][125] који представља препреку за процес дехидрогенације (јер слој Al_2O_3 и/или $Al(OH)_3$ енкапсулира честицу). Интересантно је да се проблем формирања оксида алуминијума на површини AlH_3 током процеса синтезе може избећи допирањем металима [126], који слабе адхезионе силе Al_2O_3 слоја и подстичу кинетику AlH_3 [126].

У односу на Al који кристалише у *fcc* (face-centered cubic) структури (просторна група 225 Fm-3m, израчунати параметар решетке $a = 4.0395 \text{ \AA}$ (4.0460 \AA [127]), атоми Al у испитиваним полиморфима формирају „закривљену“ структуру (закренуто за одређени угао код сваког полиморфа). Сваки Al атом је координисан са 6H атома.

На слици 1 су приказане кристалне структуре Al и полиморфа (α -, β -, γ -) AlH_3 .

⁹ Алуминијум хидрид (AlH_3 полиморфи) се често у литератури јављају и под називом *алан*



Слика 1. Кристалне структуре: а) Al, б) α -AlH₃, в) β -AlH₃, г) γ -AlH₃ (полиедри око атома Al-1), д) γ -AlH₃ (полиедри око атома Al-2)

Испитивани полиморфи имају хексагоналну (α -), кубну (β -) и орторомбичну (γ -) структуру. У случају α - и β - полиморфа, атоми Al и H су еквивалентни док γ -AlH₃ садржи 2 нееквивалентна Al атома и 4 нееквивалентна H атома (слика 1, г) и д): 2 атома H-2 и 4 атома H-4 окружују атом Al-1, док атоми H-1, H-2, 2 атома H-3 и 2 атома H-4 окружују атом Al-2).

Израчунати параметри решетке и атомске позиције AlH₃ полиморфа су дати у табели 2, док су у табели 3 приказана међуатомска растојања H-H, Al-H и Al-Al. Додатно, у табели 2 приказани су и релаксирани параметри решетке и атомске позиције α' - AlH₃ који је разматран како би допунио истраживање термодинамике проучаваних алана.

Табела 2. Структурни параметри испитиваних полиморфа

Прост. група алана	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Атомске позиције	V (Å ³ /f.u.)
α 167 R-3C	4.464	$b = a$	11.725	Al (0, 0, 0) H (0.6205;0;0.25)	33.72
	4.451[128]		11.818[128]		33.80[128]
	4.492[129]		11.821[129]		33.50[129]
	4.449[130]		11.804[130]		33.72[130]
	4.450[131]		11.82[131]		33.78[131]
β 227 Fd-3m	9.092	$b=a$	$c=a$	Al(0.5; 0; 0) H(0.431;0.125;0.125)	46.97
	9.049[132]				46.31[132]
	9.004[133]				45.62[133]
γ 58 Pnmm	5.452	7.445	5.822	Al-1 (0; 0; 0.5) Al-2(0.7885;0.0851;0) H-1(0; 0.5; 0.5) H-2(0.672; 0.2992; 0) H-3(0.098; 0.1385; 0) H-4(0.7985;0.0818;0.2974)	39.39
	5.381[131]	7.356[131]	5.775 [131]		38.09[131]
	5.367[134]	7.336[134]	5.756 [134]		37.77[134]
	5.34[135]	7.40[135]	5.79 [135]		38.78[135]
α' 63 Cmcm	6.598	11.153	6.623	Al-1 (0, 0.5, 0) Al-2 (0.25;0.25;0.448) H-2 (0.3104;0.1024;0.0503) H-3 (0;0.4563;0.25) H-4 (0.2934;0.2859;0.25)	40.61
	6.563[136]	11.228 [136]	6.654 [136]		40.86[136]
	6.508[132]	11.112 [132]	6.583 [132]		39.67[132]
	6.470[120]	11.117 [120]	6.562 [120]		39.33[120]

Оптимизовани структурни параметри свих полиморфа су у сагласности са експерименталним вредностима као и раније објављеним теоријски добијеним резултатима, са одступањима мањим од 2%, што је у оквиру прецизности коришћене методе (GGA-DFT). Могући разлози за наведена одступања јесу употреба различитих теоријских приступа (нпр. испитивања под високим притиском [132]) и експериментални услови [133]. Највећа запремина јединичне ћелије забележена је у случају β -AlH₃ што се повезује са великим растојањем између суседних октаедара (3.9 Å, слика 1в) и могло би указивати на структурне промене под различитим условима (висок притисак, температура) што је и Вајстон са сар. описао у својој студији [136].

Табела 3. Међуатомска растојања најближих атома суседа у полиморфима AlH₃

AlH ₃ полиморф	Међуатомска растојања (Å)		
	H-H	Al-H	Al-Al
α	2.4112	1.7174	3.3244
β	2.3844	1.7254	3.2145
γ	H-1-H-4 2.4170	Al-1-H-4 1.7230	Al-1-Al-2 3.1950 Al-2-Al-2 2.6310
	H-1-H-3 2.4221	Al-1-H-2 1.7648	
	H-1-H-4 2.4530	Al-2-H-1 1.6957	
	H-2-H-4 2.4172	Al-2-H-2 1.7159	
	H-2-H-3 2.6126	Al-2-H-4 1.7326	
	H-3-H-4 2.4172	Al-2-H-3 1.7336	

Израчуната растојања Al-H (табела 3), за све полиморфе варирају у опсегу 1.70 Å до 1.76 Å. Al-H растојања у октаедру у β -AlH₃ износе 1.725 Å (експериментално добијена вредност 1.712 Å [133]) што је блиско истоименим растојањима у α -AlH₃ износи 1.717 Å (експериментално добијена вредност 1.715 Å [130]). Међуатомска растојања између два H атома у β -AlH₃ је најкраћа у односу на остале посматране полиморфе, што је у сагласности са радом Бринкса и сар. [133]. Кристалне структуре и израчуната међуатомска растојања су у сагласности са раније објављеним радовима [129-131] [136].

Декомпозиција AlH₃ се јавља спонтано при амбијенталним условима [137], према реакцији (P4):



Реакција (P4) није лако реверзибилна због ентропијског члана [138], указујући на: чињеницу да Al не апсорбује H под условима умерено високе температуре и притиска, и да је потребан висок притисак H (P > 2.5 GPa) [139]. Међутим, енталпијски члан рефлектује стабилност везе Al-H и зато је важан.

AlH₃ испољава ниску енталпију формирања (у поређењу са другим иреверзибилним материјалима за складиштење водоника). Експерименти показују да је једино за α -AlH₃ декомпозиција једноступени процес [140], док је за β -AlH₃ [141] примећено да је декомпозиција у фазни прелаз α' -AlH₃ праћена трансформацијом у стабилније стање α -AlH₃ пре него што дође до декомпозиције до полазних елемената Al и H₂. Такође, γ -AlH₃ се трансформише у α -AlH₃ током декомпозиције [140]. За прелаз из β - у α -AlH₃ измерене енталпије су - 1.0 kJ/mol H₂ [142] и - 2.99 kJ/mol H₂ [136] док су за прелаз из γ - у α -AlH₃ измерене вредности износиле - 1.9 kJ/mol H₂ [143] и - 1.14 kJ/mol H₂ [136]. За прелаз из α' - у α -AlH₃ забележене су вредности -1.1 kJ/mol H₂ [141] и -0.4 kJ/mol [136]. Експериментална истраживања показују да се и β -AlH₃ може разложити директно (без трансформације у прелазно стање (α')), до полазних елемената уз примену одговарајућих услова (нпр. нижа температура [114] или брже загревање [141]) а исто важи и за γ -AlH₃ [144]. Притисак такође условљава фазне трансформације у различите

полиморфе. γ -AlH₃ се трансформише у α -AlH₃ при притисцима од 1–2 GPa, на умерено високим температурама [145]. Студија Дрозда и сар. [146] показала је да је β -AlH₃ стабилан испод 6 GPa, док се са даљим подизањем притиска трансформише у α -AlH₃.

Да би се упоредила стабилност три полиморфа, израчуната је енталпија формирања, према једначини (29).

$$\Delta H_f = E_{(AlH_3)} - E_{(Al)} - \frac{3}{2}E_{(H_2)} \quad (29)$$

Енталпијска промена у реакцији (P4) је апроксимирана променом електронске енергије израчунатој помоћу DFT [48][147], између продуката и реактанта реакције. Енергија молекула водоника у студији [148] добијена је коришћењем истог изменско - корелационог функционала.

Израчунате укупне електронске енергије за Al, H₂, AlH₃ полиморфе и енталпије формирања приказане су у табели 4. Додатно, укључена је и израчуната енталпија формирања α' -AlH₃ јер је идентификована као међустепен декомпозиције β -AlH₃. У табели су поред израчунатих приказани и експериментални и теоријски резултати раније објављени у литератури.

Табела 4. Укупне електронске енергије Al, H₂, AlH₃ полиморфа и израчунате енталпије формирања AlH₃ полиморфа; енталпије формирања објављене у литератури приказане су ради поређења; у случајевима где су дате литературне вредности енталпије декомпозиције, овде у табели су те вредности приказане са супротним (негативним) знаком ради поређења.

Продукти и реактанти	Израчунате укупне електронске енергије (Ry)	Израчунате енталпије формирања AlH ₃ полиморфа (kJ/mol H ₂)	Експериментално измерене вредности енталпије формирања AlH ₃ полиморфа (kJ/mol H ₂)
α -AlH ₃	-489.1444	-7.6 -5.99 [136] -8.23 [149] -9.2 [135]	-7.9 [114] -6.0 [142] -6.6 [150][141] -7.6 [151]
β -AlH ₃	-489.1476	-10.4 -8.98 [136] -10.09 [149]	-6.4 [114] -6.3 [141]
γ -AlH ₃	-489.1441	-7.3 -10.8 [135] -7.13 [136]	-5.6 [114] -7.1 [131] -6.6 [141] -1.0 [142]
α' -AlH ₃	-489.1463	-9.2 -7.54 [135] -9.01 [149]	/
Al	-485.6445		
H ₂	-2.3275 [148]		

Израчунате енталпије формирања су у сагласности са експерименталним резултатима за γ - и α -AlH₃ и указују на поредак стабилности испитиваних полиморфа: β -, α' -, α -, γ -AlH₃, који је у сагласности са раније објављеним DFT студијама [136][149]. Ипак, веће енталпије формирања израчунате за β - и α' - у односу на α -AlH₃, нису у сагласности са експерименталним вредностима.

Прецизније речено, овде приказане израчунате вредности, као и вредности објављене у DFT студијама [129][149] предвиђају највећу стабилност за β -AlH₃, док је експериментално, α -AlH₃ идентификован као најстабилнији полиморф. Постоји неколико разлога за оваква одступања. Прорачуни се изводе за идеалне кристалне структуре на температури од 0 K, док се експерименти изводе на собној или вишим температурама; што је дискутовао и Ке са сар. [149] да је могуће да је на температури од 0 K β -AlH₃ најстабилнији полиморф. Последњи аргумент у прилог већој стабилности α -AlH₃ био би да се он падом температуре не трансформише у β -AlH₃, на шта је указао и Ојванг са сар. [139]. Такође је запажено и да мале разлике између одређених енергија формирања тешко могу бити решене DFT-ом; сви овде проучавани полиморфи показују приближно исту енталпију формирања када се узме у обзир прецизност DFT приступа [147]. Одступање у тренду стабилности полиморфа у DFT прорачунима и експерименталним испитивањима пријављено је у DFT студијама [129] [149] [152][139]. Једино се подешавањем поља реактивне силе у PAW прорачунима постиже (репродукује) експериментални тренд [139]. Интересантно, поређењем са тим резултатима, налазимо поређење релативне стабилности β - и γ -полиморфа; наиме, израчунато је да је β -AlH₃ за 3.1 kJ/mol H₂ стабилнији од γ -AlH₃, што је у сагласности са вредности од 3.2 kJ/mol H₂ добијеној у студији Ојванг и сар. [139].

Од значаја је нагласити да се поређење стабилности различитих полиморфа заснива на израчунатим енергијама формирања, где допринос вибрационе енергије нулте тачке (енгл. zero point energy - ZPE) није узет у обзир. Овај проблем је разматран у студији Вајестона и сар. [153], и чак уколико се допринос ZPE узме у обзир за α -, β - и γ -AlH₃ (0.661, 0.664 и 0.655 eV/f.u., респективно) β -AlH₃ је и даље најстабилнији полиморф. Даље, студија [139] указује на употребу псеудопотенцијала који могу бити узрок неслагања резултата са експериментом; међутим, у овде презентованој студији комплетног потенцијала (FPLAPW+lo) узимајући у обзир све електроне, β -AlH₃ је идентификован као најстабилнији полиморф на температури од 0 K, баш као и у другим DFT истраживањима (табела 4).

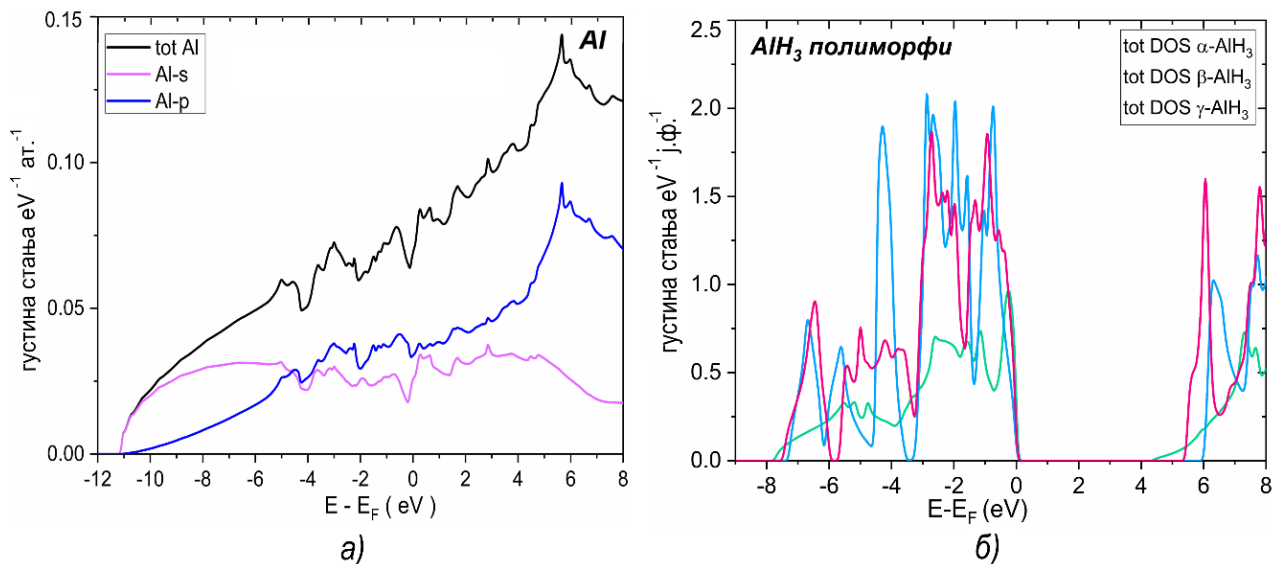
Као што је већ речено, израчунате енергије формирања различитих полиморфа разликују се највише до 3 kJ/mol H₂, с обзиром на мале разлике у енергијама, може се очекивати да се више различитих полиморфа истовремено образује у експериментално припремљеним узорцима, што је обично и случај [152]. Иако се теоријски (DFT) очекује да је β -AlH₃ најстабилнији, овај полиморф се тешко синтетише, док већу вероватноћу за формирање имају α' -, α - и γ -AlH₃ [140]. Студије [114][115] описују тзв. „мокре“ технике за синтезу β -AlH₃ и сагласне су у томе да припремљени узорци, када се загревају дуже време, пролазе кроз структурне промене (прелазе) до постизања стабилне структуре, односно α -AlH₃. Додатно, током синтезе α' -AlH₃, млевењем на ниским температурама (енгл. cryomilling), није примећен прелаз у α -AlH₃, што указује на већу стабилност у односу на α -AlH₃ на ниским температурама [152]. Друго, различите структуре и запремине изучаваних полиморфа указују да постоје неки други фактори осим термодинамике могу имати кључну улогу у реалним системима током синтезе, за разлику од система идеалног поретка који се користе у прорачунима. β -AlH₃ има необичну кубну структуру са широким каналима и највећу запремину по јединичној ћелији међу испитиваним полиморфима (табела 2). Са друге стране, као што је приказано у студији Вајестона и сар. [136], захваљујући компактном атомском уређењу и мањој величини пора, α -AlH₃ је много стабилнији у односу на остале полиморфе.

У наставку дискусије, пажња ће бити посвећена стабилности испитиваних полиморфа на основу њихове електронске структуре.

5.1.3. Електронска структура

5.1.3.1. Електронска структура AlH_3 полиморфа

На слици 2 су приказани дијаграми густине стања (енгл. Density of States - DOS) за Al и испитиване AlH_3 полиморфе.



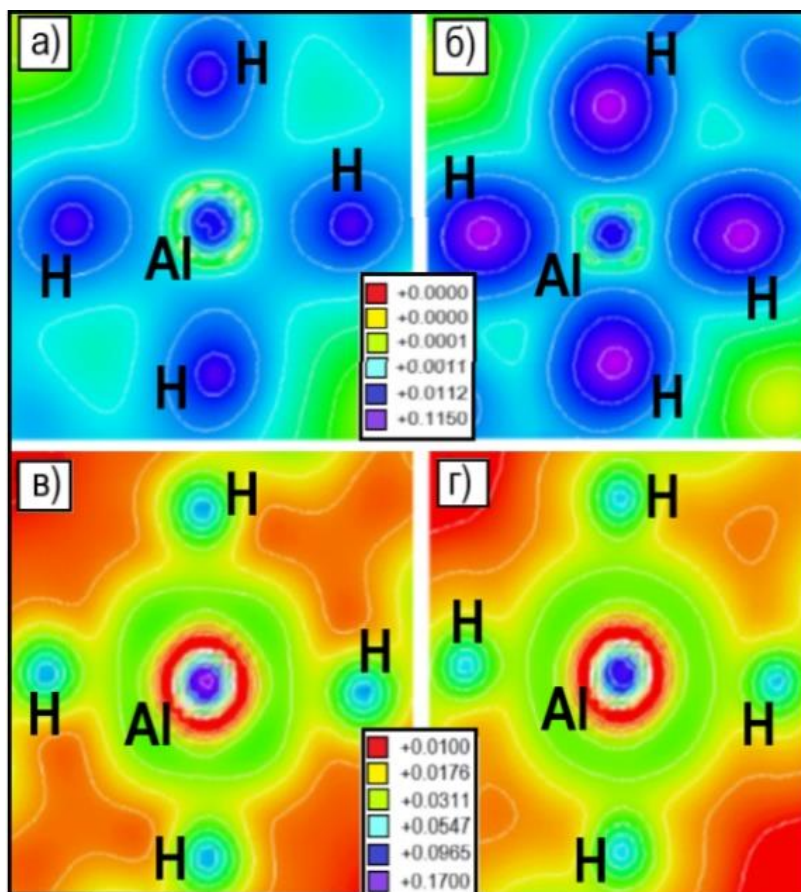
Слика 2. Дијаграми густине електронских стања за а) метални Al; б) AlH_3 полиморфе (добијени коришћењем ТВ-mBJ потенцијала); *tot* означава укупну густину електронских стања по јединици формуле кристала

Алуминијум, као метал, показује континуум електронских стања на енергији Фермијевог нивоа¹⁰ и изнад. Са друге стране, полиморфи AlH_3 испољавају не-металну природу и различите ширине забрањене зоне о чему ће касније бити више речи.

Познато је да (полу)локални изменско-корелациони функционали воде ка КШ забрањеним зонама које умањују експериментално добијене ширине забрањене зоне чврстих материјала и за 30-100% [154]. Да би се овај недостатак који GGA-PBE има за одређивање својстава побуђеног стања алана превазишао, коришћена је модификована верзија Бек-Цонсоновог изменског потенцијала са LDA корелацијом (ТВ-mBJ) [70]. Овај потенцијал је такође полу локални али симулира понашање орбитно-зависних потенцијала, док се време прорачуна своди на време стандардног DFT прорачуна [70]. ТВ-mBJ се показао као погодан у случају различитих класа полупроводника, укључујући и полупроводне хидриде [155]. Применљивост ТВ-mBJ се ослања на чињеницу да је преклапање окупираних и неокупираних орбитала око забрањене зоне углавном мало па би орбитно-независни потенцијал могао задржати најосновније од орбитно-зависног потенцијала [70].

Да би се ово илустровало, на слици 3 су представљене дводиментионе равни густине наелектрисања (енгл. 2D charge density plot) добијене за валентну и проводну зону $\beta\text{-AlH}_3$, коришћењем GGA-PBE и ТВ-mBJ, слике 3 а) – 3 г).

¹⁰ Фермијев ниво – највиши попуњен енергијски ниво електронима на 0K (апсолутној нули)



Слика 3. 2D равни расподеле густине наелектрисања у ($e/\text{Å}^3$) валентној и проводној зони β - AlH_3 , добијене коришћењем GGA-PBE и TB-mBJ потенцијала; израчунате за исти енергијски опсег. Сlike а) и в) добијене су коришћењем GGA-PBE док су сlike б) и д) добијене коришћењем TB-mBJ; а) и б) валентна зона равни која показује везу између Al и H; в) и г) проводна зона равни која показује везу између Al и H;

Расподела густине наелектрисања показује сличан облик у оба случаја и одражава сужење валентне зоне у случају TB-mBJ (валентна зона је ужа за 1.47 eV). Док густина наелектрисања око H атома доминира врхом валентне зоне, Al-s електрони доминирају минимумом проводне зоне (ово је посматрано и на слици 5, и важи за све испитиване полиморфе). Последишно, различита просторна расподела наелектрисања у валентној и проводној зони омогућавају TB-mBJ потенцијалу да опонаша орбитно-зависне потенцијале у овом случају. У области где је густина наелектрисања велика, TB-mBJ изменски потенцијал ће бити позитиван узрокујући померање проводне зоне ка вишим енергијама, што води већим ширинама забрањених зона (енергијских процепа) у односу на оне добијене GGA-PBE методом.

Табела 5 приказује израчунате вредности енергијског процепа; поређења ради, наведени су и резултати добијени коришћењем различитих апроксимација (раније објављених у литератури).

Табела 5. Поређење израчунатих енергијских процепа и вредности енергијских процепа објављених у литератури

Алан	GGA-PBE	TB-mBJ	Друге (полу) локалне апроксимације	G_0W_0	Друге теоријске методе
α	2.37 2.34 [129] 2.53 [136] 2.45 [156] 2.27 [155] 2.104 [157]	4.38 4.31 [155]	GGA-PW 2.14 [121] GGA 2.18 [158] LDA 1.79 [158]	4.31 [158]	sX 3.35 [159] GW _{core} 3.54 [158] HSE06 3.38 [160]
β	3.08 3.22 [129] 2.44 [132] 3.85 [136]	6.04	/	/	/
γ	3.20 2.80 [121] 3.24 [129] 4.41 [136]	5.44	/	/	/
α'	2.81 2.82 [132]	5.25	LDA 2.1 [161]	/	/

Употреба TB-mBJ потенцијала, довела је до значајног пораста вредности израчунатих енергијских процепа у свим полиморфима у поређењу са GGA-PBE вредностима (нпр. за β -AlH₃ за 96%). Као што се примећује у табели 5, дуга листа вредности енергијских процепа добијених различитим методама, у литератури је доступна само за α -AlH₃, док за β - и γ -AlH₃ постоје литературни подаци искључиво за резултате добијене коришћењем GGA-PBE методе. На основу приказаних резултата, једино се могу коментарисати вредности за α -AlH₃, одакле се може закључити да су резултати добијени коришћењем GGA апроксимације у сагласности са резултатима из других студија (Табела 5). Вредности енергијског процепа израчунате помоћу TB-mBJ потенцијала за α -AlH₃ су у сагласности и са G_0W_0 резултатима објављеним у студији [158].

Овде је размотрена и сугестија да процедура оптимизације може довести до великог одступања у израчунатим вредностима енергетског процепа [162], и израчунатим TB-mBJ вредностима енергијског процепа за LDA релаксирану структуру. Закључено је да релаксација хидридних структура не представља значајан фактор у добијеној вредности енергијског процепа, јер доводи до малих варијација у вредностима (до 0.3%). Према досадашњим сазнањима, не постоје литературне вредности експерименталних истраживања или GW вредности за β -, γ - или α' -полиморф. Као експериментално одређену величину енергијског процепа за α -AlH₃, Габис и сар. [163] су усвојили GW вредност од 3.54 eV [158], стога су додатна експериментална истраживања потребна у циљу добијања вредности за α -AlH₃ као и за разматрање температурских ефеката.

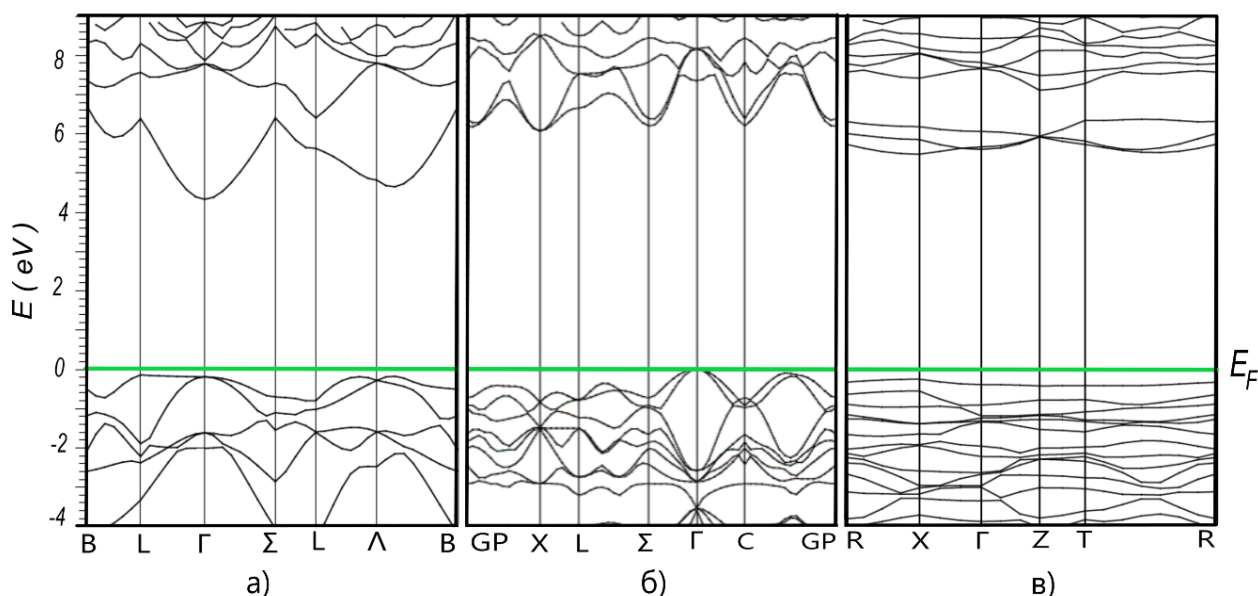
Наиме, експерименталне величине енергијског процепа мерене на собној температури би требало екстраполирати до 0 K, ради поређења са DFT вредностима, због уопштеног тренда да се енергијски процеп сужава са порастом температуре [164]. Имајући све ово у виду, изведено је поређење вредности енергијског процепа израчунате коришћењем TB-mBJ са вредности коју су у експерименталном раду усвојили Габис и сар. [163] (3.54 eV). Уочава се

да је процењена вредност енергијског процепа за α -AlH₃ прецизнија (боља) у односу на вредност добијену GGA методом, али се запажа и значајно прецењивање поменуте експерименталне вредности.

Ранија истраживања јонских хидрида (LiH, MgH₂) [155] показала су много боља слагања ТВ-mBJ и експерименталних вредности енергијског процепа. Стога, вреди истаћи да су додатна експериментална истраживања неопходна како би се потврдила ефикасност ТВ-mBJ за алане и да би се додатно унапредило предвиђање величине енергијског процепа за хидриде (оптимизацијом полу-емпиријских параметара у ТВ-mBJ потенцијалу).

У наставку ће се поредити електронске структуре испитиваних полиморфа.

На слици 4 су приказани дијаграми тракастих (зонских) структура (енгл. band structure) испитиваних полиморфа.



Слика 4. Тракасте (зонске) структуре (дуж карактеристичних праваца реципрочне решетке) добијене коришћењем ТВ-mBJ потенцијала за: а) α -, б) β -, в) γ - AlH₃

Према прорачунима тракастих структура (слика 4) и на основу рада Каразанова и сар. [121] испитивани полиморфи се сврставају у полупроводнике са широким енергијским процепом. Овде проучавани хидриди се могу класификовати према главним карактеристикама енергијског процепа тј. забрањене зоне [165]: ширини енергијског процепа (широка или уска), положај (директна или индиректна) и према типу (*s*, *p*, *d*). Проводна зона је, у односу на прорачуне урађене без увођења ТВ-mBJ потенцијала, померена ка вишим енергијама. Траке (енгл. bands) на врху валентне зоне (слика 4), потичу од H-s и Al-p стања са доминантним доприносом H-s стања у свим полиморфима, што омогућава класификацију проучаваних алана као s-тип хидрида на основу студије [165]. Директан енергијски процеп се уочава у случају α -AlH₃ (слика 4a)).

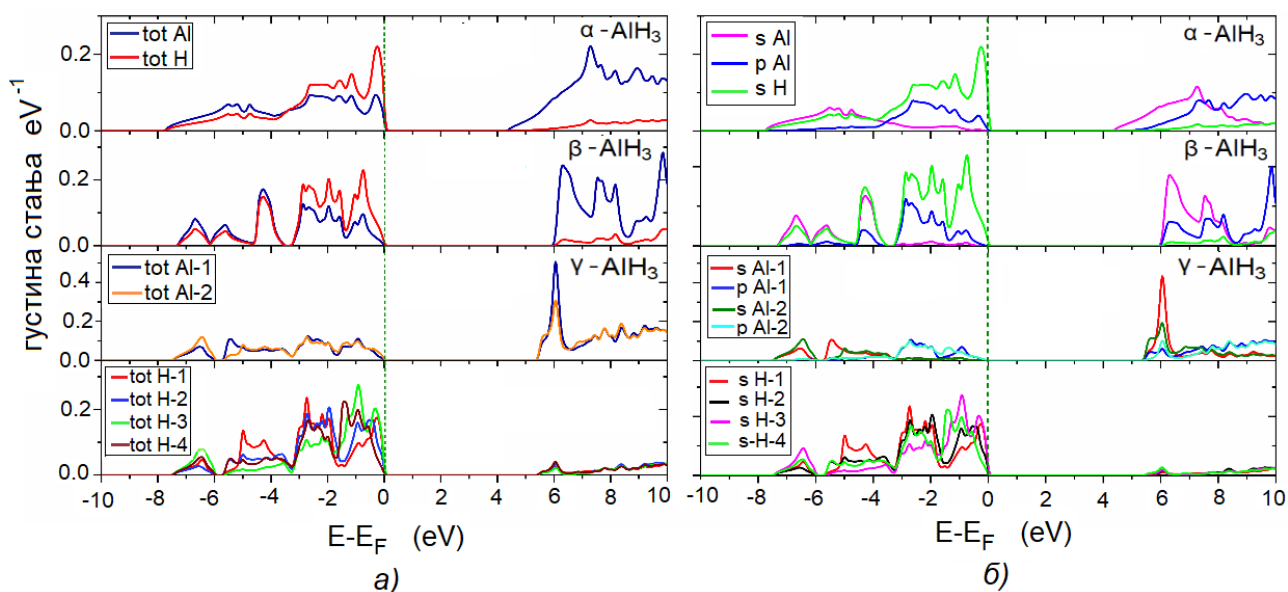
Према студији [166], што је веће преклапање електрона суседних атома, већа ће бити и ширина забрањене зоне. β -AlH₃ има највећу ширину забрањене зоне (6.04 eV) и показује мању дисперзивност у односу на α -AlH₃. Већа дисперзивност трака у проводној и нешто мање дисперзивне траке у валентној зони у случају α -AlH₃ имплицирају потенцијално добру проводљивост. Поређењем дисперзивности трака у случају β - и γ -AlH₃ примећују се мања

дисперзивност трака на дну проводне зоне и последично слабија мобилност електрона (нарочито изражено у случају γ -AlH₃).

Анализа тракастих структура α -AlH₃ [121] имплицира да електрони из проводне зоне доприносе електричној проводљивости те се очекује већа мобилност електрона уколико се врши допирање α -AlH₃, што указује на способност *n/p*-електричне проводљивости. На основу свега реченог, закључује се да се хидриди могу користити и као пуферски слојеви, соларне ћелије или LED (енгл. Light Emiting Diode).

Примена ТВ-mBJ потенцијала је потврдила раније објављене карактеристике тракастих структура за α -AlH₃ и добро слагање резултата са резултатима добијеним коришћењем G₀W₀ методе. За β - и γ -полиморфе је указано на значајан пораст ширине забрањене зоне у односу на LDA/GGA резултате и истакнут је значај примене различитих изменских потенцијала за реалну процену ширине забрањене зоне у односу на стандардне методе (GGA-PBE).

Слика 5 приказује дијаграм густине електронских стања за α -, β - и γ - полиморф.



Слика 5. Густина електронских стања за испитиване полиморфе AlH₃: а) укупне густине електронских стања за атоме Al и H; б) парцијалне густине електронских стања

Код свих испитиваних полиморфа опажа се доминантан допринос Al-s стања на нижим енергијама, док Al-p стања доминирају у области виших енергија (врх валентне зоне). Уочено је да доприноси H-s стања прожимају цео енергијски опсег, нпр. види се интеракција H-s стања са Al-s и Al-p стањима.

Упоређујући испитиване полиморфе, пораст у преклапању се примећује када је међуатомско растојање у решетки мање. У случају α -AlH₃ преклапање Al-p и H-s стања је очигледно. Доминантан допринос на енергијама у близини Фермијевог нивоа потиче од p-стања. β -AlH₃, у односу на α -AlH₃, показује ужу валентну зону (ширине 7.3 eV). Al-s стања доминирају вишим енергијама проводне зоне, у којој је значајан и допринос Al-p стања. DOS дијаграм за γ - полиморф показује комплекснију слику због постојања два нееквивалентна Al атома и четири нееквивалентна H атома. Врхом валентне зоне доминирају H-s стања, док

вишим енергијама проводне зоне (као и у случају β -AlH₃) доминирају Al-s и у мањој мери Al-p стања.

Јачина везе зависи од дужине везе и може се очекивати да што је јача веза између Al и H атома то ће краће међуатомско растојање међу њима бити. Поредиши међуатомско растојање Al-H (табела 3) и посматрајући DOS дијаграм на слици 5б) за γ -полиморф, закључује се да што је пик који потиче од H-s стања даљи од Фермијевог нивоа, то је краћа веза; што би условљавало јачу везу (што је у сагласности са [167]) и могло би утицати на редослед десорпције H атома у γ - полиморфу. Ово је закључено на основу положаја пика (максимума) H-s стања у односу на Фермијев ниво, редослед близине за H-s стања је дат у следећем низу: s-H-3, s-H-4, s-H-2 и s-H-1. s-H-3 пик је најближи врху валентне зоне и очекује се да би атом H-3 први десорбовао.

За даљу дискусију стабилности хидрида, криве густине стања су интегралне у циљу добијања броја електрона у валентној зони. Добијене вредности су приказане у табели 6; орбитно зависне DOS криве представљају дистрибуцију електронских стања у оквиру RMT сфере (без стања у интерстицијалној области).

Табела 6. Број електрона у валентној зони (добијен интеграљењем DOS кривих)

DOS	Алан		
	α	β	γ
Tot. Al	0.4444	0.4124	Al-1 0.4202 Al-2 0.4400
Al-s	0.1864	0.1709	Al-1 0.1801 Al-2 0.1814
Al-p	0.1986	0.1836	Al-1 0.1852 Al-2 0.1978
Tot. H	0.5273	0.5553	H-1 0.5491 H-2 0.5346 H-3 0.5193 H-4 0.5336
H-s	0.5242	0.5521	H-1 0.5470 H-2 0.5326 H-3 0.5143 H-4 0.5304

Највећи број H-s електрона је запажен у случају β -AlH₃. Број електрона опада у γ -полиморфу, док је најмањи број електрона (H-s) посматран у случају α -AlH₃. На основу свега дискутованог, закључује се да међу изучаваним полиморфима највећу стабилност има β -AlH₃ (табела 4).

5.2.2. Трансфер електрона на основу Бадерове квантне теорије атома у молекулу

Додатна испитивања јачине везе у проучаваним аланима су изведена на основу Бадерове теорије атома у молекулу. Класификација везе је омогућена захваљујући познавању електронске густине (ρ) и Лапласијана електронске густине ($\nabla^2\rho$) у критичној тачки везе (енгл. bond critical point - bcp) [168].

Табела 7 приказује вредности (GGA-PBE и ТВ-mBJ) израчунатих Бадерових наелектрисања¹¹. Вредности Лапласијана електронске густине, електронске густине и растојања између *bcp* и Al, и *bcp* и H атома за испитиване алане, дати су у табели 8.

Табела 7. Бадерова наелектрисања проучаваних полиморфа

AlH ₃ полиморф	Бадерова наелектрисања (e)	
	GGA-PBE	ТВ-mBJ
α	Al (2.34 ± 0.01)	Al (2.59 ± 0.01)
	H (-0.78 ± 0.01)	H (-0.86 ± 0.01)
β	Al (2.34 ± 0.01)	Al (2.64 ± 0.01)
	H (-0.78 ± 0.01)	H (-0.88 ± 0.01)
γ	Al-1 (2.32 ± 0.01)	Al-1 (2.60 ± 0.01)
	Al-2 (2.34 ± 0.01)	Al-2 (2.61 ± 0.01)
	H-1 (-0.78 ± 0.01)	H-1 (-0.87 ± 0.01)
	H-2 (-0.77 ± 0.01)	H-2 (-0.87 ± 0.01)
	H-3 (-0.78 ± 0.01)	H-3 (-0.87 ± 0.01)
	H-4 (-0.77 ± 0.01)	H-4 (-0.87 ± 0.01)

Трансфер наелектрисања са Al на H је у сагласности са електронегативношћу атома. Велика разлика у електронегативности Al и H (Al 1.61 и H 2.20) води ка прерасподели електрона у алану, што се огледа у мешању Al-p и H-s стања. Према броју електрона добијених након интеграљења DOS кривих, уочено је да је мешање стања најизраженије у случају β -AlH₃, што имплицира јачу везу у односу на друга два полиморфа. Изведени закључак је у сагласности са студијом [169].

На основу резултата Бадерових наелектрисања (табела 7), добијених након увођења ТВ-mBJ потенцијала, примећује се благ пораст свих атомских наелектрисања. Највећа промена је уочена у случају β -полиморфа од 2.34 e (GGA-PBE) на 2.64 e (ТВ-mBJ). Закључак о јонском карактеру везе је у сагласности са ранијим тврђењима [149] која говоре да је карактер везе ближи јонском него ковалентном. Јонски карактер је потврђен у Al-H вези на основу DFT студија за различите алане [132]. Тренд израчунатих Бадерових наелектрисања је у сагласности са студијом [170], док би за поређења самих вредности било неопходно ускладити и коришћене RMT параметре.

¹¹Бадерова наелектрисања представљају разлику између наелектрисања неутралног атома и наелектрисања у (атомском) басену датог атома

Табела 8. Вредности Лапласијана електронске густине и електронске густине у критичној тачки везе (ν_{cr}) и растојања ν_{cr} од атома Al и H (која је постављене између атома Al и H)

AlH ₃ полиморф	$\nabla^2 \rho$ ($e/\text{\AA}^5$)	ρ ($e/\text{\AA}^3$)	Растојање ν_{cr} од атома	
			Al r_1 (\AA)	H r_2 (\AA)
α	0.1303	0.05438	0.8511	0.8667
β	0.1248	0.05387	0.8540	0.8719
	0.2293	0.04814	0.8222	0.9040
γ	0.1269	0.05477	0.8511 (Al-1)	0.8718 (H-4)
	0.1027	0.04843	0.8698 (Al-1)	0.8949 (H-2)
	0.1328	0.05559	0.8485 (Al-2)	0.8472 (H-1)
	0.1194	0.05506	0.8527 (Al-2)	0.8633 (H-2)
	0.1238	0.05292	0.8557 (Al-2)	0.8773 (H-4)
	0.1426	0.05792	0.8445 (Al-2)	0.8921 (H-3)
	0.1307	0.05289	0.8558 (Al-2)	0.9251 (H-3)

Према вредностима Лапласијана и електронске густине у критичној тачки везе (ν_{cr}) између Al и H атома утврђено је да испитивани полиморфи показују претежно јонски карактер везе (Лапласијан је позитиван а електронска густина релативно мала; што је вредност Лапласијана већа а вредност електронске густине мања, јаче је изражен јонски карактер везе [168]).

Електронска густина и Лапласијан електронске густине показују блага одступања од вредности објављених у студији [171], а узрок томе може бити у употреби различите методологије, која користи пертурбациони метод другог реда Молер-Плесета. Из резултата приказаних у табели 8, може се закључити да испитивани полиморфи уопштено испољавају сличне вредности тополошких параметара. Лапласијан електронске густине има највећу вредност у случају β -полиморфа. Такође се и критична тачка (ν_{cr}), налази даље од H атома, у наведеном случају.

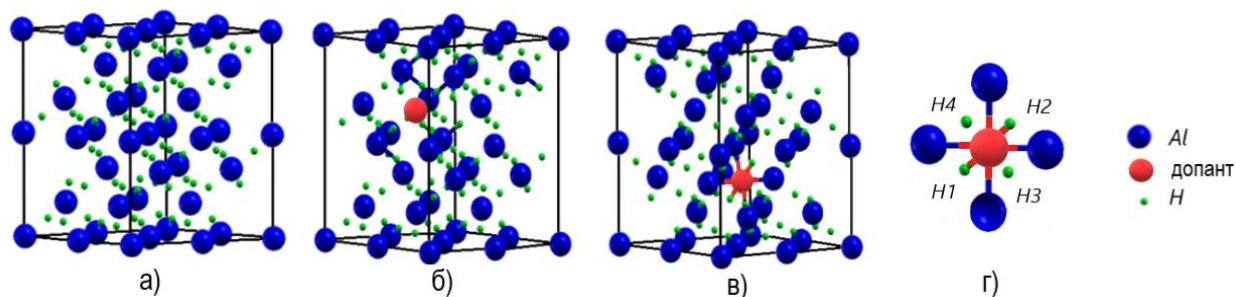
Даље је испитиван утицај различитих допаната на структурна и електронска својства два најчешће испитивана полиморфа AlH₃. Прегледом литературе закључено је да има мало истраживања која разматрају утицај металних допаната на структуру и могућа унапређења особина од интереса за складиштења водоника у овим материјалима.

Сврха допаната (Sc, Ti, Cu, Cr, Fe, Nb, Mo, Zn или Zr) инкорпорираних у структуру полазног материјала, као нечистоће, представља модулацију својстава (термодинамичких и кинетичких) полазног полиморфа. Додатно је проучаван и Li као допант, иако природно формира комплексни метални хидрид LiAlH₄ (што је предмет посебне целине у тези. Како се проводљивост полупроводника може поспешити допирањем, наведени допанти су проучени и као начин модификације електронске структуре испитиваних полиморфа. Утицај допаната на карактеристике α - и β -AlH₃ проучаван је са аспекта супституционе и интерстицијалне инкорпорације атома метала у полазне структуре. Додатно је испитивана и стабилност сопствених дефеката кристалне структуре у одабраним интерстицијално допираним аланима.

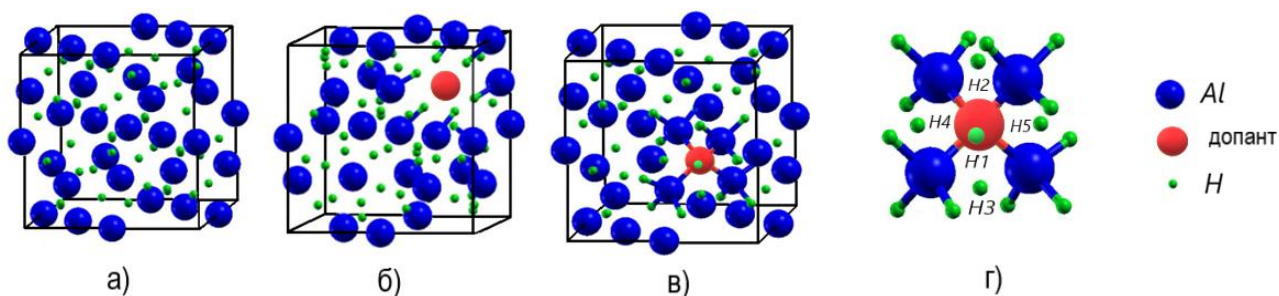
За симулацију супституционог допирања, један атом Al је замењен атомом Li, Sc, Ti, Cu, Cr, Fe, Nb, Mo, Zn или Zr у суперћелији одговарајућег полиморфа, док је интерстицијално допирање симулирано додавањем једног атома допаната од 5 изабраних метала (Li, Ti, Zr, Sc и Cu) на позиције: 0.660 0.572 0.6704 у случају суперћелије α -AlH₃ и 0.375 0.375 0.375 у случају суперћелије β -AlH₃ (структурни подаци за испитиване полиморфе дати су у одељку 3.8. Програмске поставке и методологија). Полазне позиције за интерстицијално допирање су одабране тако да се налазе у великој интерстицијалној празнини између четири Al атома,

омогућавајући образовање везе Al-допант, узимајући у обзир тенденцију допаната да формира бинарне легуре са Al.

Слике 6 и 7 представљају чисте (немодификоване) и допиране суперћелије за α - и β -AlH₃, респективно.



Слика 6. α -AlH₃ суперћелија: а) немодификована, б) Al атом замењен атомом допанта (Li, Sc, Ti, Cu, Cr, Fe, Nb, Mo, Zn, Zr), в) допант (Li, Sc, Ti, Cu, Zr) инкорпориран интерстицијално између четири Al атома, г) увећана слика околине допанта са слике в), допанту најближи H атоми су означени са H1-H4.



Слика 7. β -AlH₃ суперћелија: а) немодификована, б) Al атом замењен атомом допанта (Li, Sc, Ti, Cu, Cr, Fe, Nb, Mo, Zn, Zr), в) допант (Li, Sc, Ti, Cu, Zr) инкорпориран интерстицијално између четири Al атома, г) увећана слика околине допанта са слике в), допанту најближи H атоми су означени са H1-H5, H6 је иза допанта (ови H атоми нису повезани са Al атомима), док се атом H1 гледано са предње стране, налази у центру, окружен атомима H3, H4, H2, H5.

Израчунате вредности параметара решетке за α - и β -полиморф (у програму QE) и вредности из литературе дате су у табели 9.

Табела 9. Оптимизовани структурни параметри јединичних ћелија полиморфа AlH_3 (QE, GGA-PW91)

Алан	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	Оптимизоване атомске позиције	V ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$)
α	4.466	$b=a$	11.727	Al (0, 0, 0) H (0.621, 0, 0.25)	33.76
	4.464 [82]		11.725 [82]		33.73 [82]
	4.451 [128]		11.818 [128]		33.80 [128]
	4.492 [129]		11.821 [129]		33.50 [129]
	4.449 [130]		11.804 [130]		33.72 [130]
	4.450 [131]	11.82 [131]	33.78 [131]		
β	9.046	$b=a$	$c=a$	Al (0.5, 0, 0) H (0.431, 0.125, 0.125)	46.27
	9.092 [82]				46.97 [82]
	9.049 [132]				46.31 [132]
	9.004 [133]				45.62 [133]

Добијене вредности параметара решетке за испитиване алане су у сагласности са експерименталним студијама (α - [130] и β - [133]), као и са прорачунима [82] базираним на FPLAPW+lo представљеним у поглављу 5.1.2. *Физичке карактеристике испитиваних AlH_3 полиморфа* (табела 2). Израчуната међуатомска растојања за супституционо и интерстицијално инкорпориране допанте приказана су табеларно у одељку Прилози: *Прилог 1 (табеле П1-1 и П1-2)*.

У полазним (немодификованим) структурама, међуатомска растојања Al-H израчуната коришћењем GGA-PW91 износе 1.716 \AA у случају α - AlH_3 што је у сагласности са 1.723 \AA из студије [172] и 1.718 \AA у случају β - AlH_3 . Посматрана међуатомска растојања атома H и допаната у случају супституционог допирања су углавном већа него израчуната FPLAPW+lo методом 1.715 \AA и 1.717 \AA између H и Al у α - и β - AlH_3 , респективно). Нарочито, овде посматрано, међуатомско растојање Ti-H у односу на Al-H (1.715 \AA) у полазној α - AlH_3 је дуже, што је такође разматрано у студији [173]. Растојања између Ti и окружујућих H атома у Ti-допираној α - AlH_3 су у сагласности са студијом Јуа и сар. (1.830 \AA) [173]. У *Прилогу 1 (табела П1-1 супституционо допирани случајеви)* већа дужина везе је посматрана између допаната и следећих окружујућих H атома: Li (H3), Cu(H2), Ti (H2), Sc (H1), Zr (H3) у α - AlH_3 и Li (H6), Cu (H2), Ti (H6), Sc (H6), Zr (H2) у β - AlH_3 .

Рад [174] дискутује да Ti у Ti-допираном NaAlH_4 преферира да супституише Na и привлачи окружујуће H атоме, што доводи до „омекшавања и/или кидања Al-H веза“ чиме би се могло омогућити брже отпуштање и апсорпција водоника. У дисертацији су испитивања ограничена на супституцију Al атома, док би додатни прорачуни били потребни за разматрање поменутих супституција у комплексним металним хидридима.

Краћа дужина везе (између допаната и окружујућих H атома) примећена је у случају Fe- и Cu-допираних полиморфа. Растојања између ових супституената и H атома су краћа у поређењу са немодификованим случајевима за 5.5% за Fe и 3.8% за Cu у α - AlH_3 и 5.8% за Fe и 3.7% за Cu у β - AlH_3 . Израчуната растојања Cr-H и Fe-H у допираном α - AlH_3 показују мања несагања са студијом Јуа и сар. [172] (Cr-H 1.757 \AA и Fe-H 1.751 \AA), могуће услед разлике у коришћеној методологији за прорачуне (PAW [172]). Са друге стране, најдужа међуатомска растојања у односу на Al-H растојања у оба полиморфа посматрана су у случају растојања Zr-H.

Анализа трансфера наелектрисања даје детаљније квалитативно објашњење о утицају допаната. Супституционо допирање Li, Cu, Ti, Zr (Прилог 1, табела П1-4а и П1-4б) смањује пренос наелектрисања на оближње атоме H у свим случајевима у поређењу са наелектрисањем пренетим на H даље у *bulk*-у. Међутим, у зависности од природе и наелектрисања допаната у ћелији, опажају се различити трендови у погледу стања наелектрисања оближњих атома Al

атома. Си допирање води додатном порасту позитивног наелектрисања око Al атома, док Zr допирање има супротан тренд и електрони се преносе са Zr на окружујуће Al атоме.

Тип везе се може класификовати и на основу разлика у електронегативности допантата и H атома [175]. Уколико је разлика електронегативности атома који образују везу између 0 и 0.2, веза се класификује као неполярна ковалентна; за разлике у опсегу 0.3-1.4 као поларно ковалентна веза и уколико је разлика већа од 1.5 веза се класификује као јонска [175]. Електронегативности испитиваних допантата су следеће: Li 0.98, Sc 1.36, Ti 1.54, Zn 1.65, Zr 1.33, Mo 2.16, Cu 1.90, Cr 1.66, Fe 1.83, Nb 1.60, док електронегативности Al и H износе 1.61 и 2.20, респективно. Овде израчунате разлике припадају опсегу 0.3-1.4, те су везе између допантата и H класификоване као поларно ковалентне. Нажалост, недостатак литературе онемогућава поређење резултата за β -AlH₃.

Израчуната растојања између допантата и H атома, када је допант у интерстицијалној позицији (Прилог 1, табела П1-2 и П1-3а-3д) указује на то да допант има јак утицај на најближе окружење, и да је растојање између допантата и H атома веће од растојања Al-H у немодификованим случајевима. Последично, међуатомска растојања Al-H у случају интерстицијално допираних полиморфа су краћа у односу на иста растојања у немодификованим полиморфима (1.715 Å и 1.718 Å). Најкраћа Al-H растојања у интерстицијално допираним α -AlH₃ су у опсегу 1.575 Å (допант Zr) до 1.642 Å (допант Li). У случају интерстицијално допираних β -AlH₃, најкраћа растојања су од 1.539 Å (допант Zr) до 1.617 Å (допант Li). Краћа међуатомска растојања Al – H у интерстицијално допираним аланима указују на то да допант потискује („гура од себе“) H атом.

Детаљније информације о могућем побољшању механизма кинетике могу се добити анализом трансфера наелектрисања у случају интерстицијалног допирања (Прилог 1, табела П1-4а и П1-4б). Сви допанти разматрани у интерстицијалним позицијама у изучаваним аланима смањују наелектрисање на окружујућим H атомима, утичући на слабљење везе Al – H. Додатно, допирање α -AlH₃ атомом Ti смањује наелектрисање Al атома у целој структури, што је у сагласности са раније описаним механизмом [174] и експерименталним сазнањима [176-178] о позитивном утицају Ti допирања на кинетику.

5.1.4. Стабилност допантата у α -AlH₃ и β -AlH₃

Енергија инкорпорације допантата (енергија допирања), тј. енергија неопходна да се формира допиран алан полазећи од чистог полиморфа рачуната је у односу на изоловане атоме као и у односу на најстабилнију (металну) фазу допантата (једначина 30) (једначина 30-а се односи на супституцију Al атома атомом допантата, док се једначина 30-б односи на допант смештен у интерстицијалној позицији). Додатно су израчунате укупне енергије немодификованих AlH₃ полиморфа и метала (у стабилном (металном) стању и као изолованих атома). Израчунате укупне енергије изолованих атома и атома у металној фази су приказане у Прилогу 1 (табела П1-5).

$$E^X = E_{\text{допиран}} - E_{\text{чист}} - E(X_{\text{изолован/метал}}) + E(Al_{\text{изолован/метал}}) \quad (30-а)$$

$$E^X = E_{\text{допиран}} - E_{\text{чист}} - E(X_{\text{изолован/метал}}) \quad (30-б)$$

где су:

E^X - енергија инкорпорације допанта (енергија допирања),

$E_{\text{допиран}}$ - укупна енергија допиране ћелије у којој допант замењује Al атом, или је допант смештен у интерстицијалној позицији,

$E_{\text{чист}}$ - укупна енергија полиморфа пре допирања,

$E(X_{\text{изоливан/метал}})$ - укупну енергију допанта (допант у металној фази или као изолован атом),

$E(\text{Al}_{\text{изоливан/метал}})$ – укупна енергија Al атома у облику металне фазе или изолованог атома

Енергије допирања у неутралним α - и β -AlH₃ израчунате на основу једначине (30) као и десорпционе енергије неутралних допираних алана $\Delta E^{\text{дес}}$ израчунате на основу једначине (31) су приказане у табели 10. За допанте Cr, Zn, Mo, Nb и Fe, разматрано је само супституционо допирање.

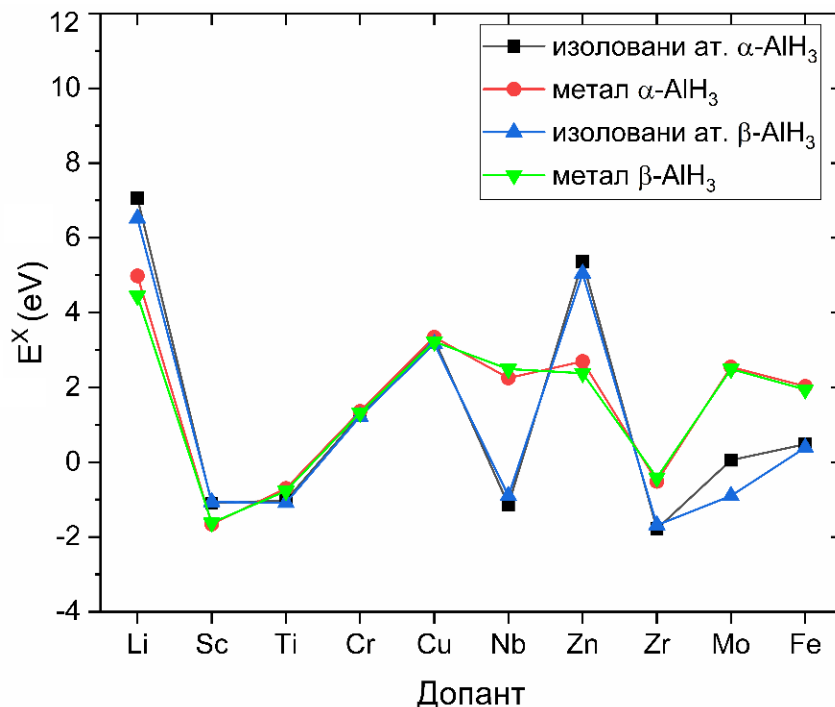
Табела 10. Израчунате енергије допирања E^X и десорпције водоника $\Delta E^{\text{дес}}$, у α - и β -AlH₃ суперћелијама у случају када је допант (изоловани или метални атом) инкорпориран супституционо или интерстицијално.

Допант	Место*	α -AlH ₃			β -AlH ₃		
		E^X (изолован) (eV)	E^X (метал) (eV)	$\Delta E^{\text{дес}}$ (kJ/molH ₂)	E^X (изолован) (eV)	E^X (метал) (eV)	$\Delta E^{\text{дес}}$ (kJ/molH ₂)
Li	супст.	7.061	4.984	-3.0	6.520	4.444	-5.9
	интер.	-0.208	1.196	7.2	2.676	4.081	-4.5
Sc	супст.	-1.098	-1.656	14.8	-1.062	-1.620	18.5
	интер.	-2.264	0.660	8.6	2.490	5.414	-9.8
Ti	супст.	-1.015	-0.699	12.3	-1.083	-0.767	15.0
	интер.	-2.678	1.120	7.4	-0.922	2.875	0.4
Cu	супст.	3.285	3.343	1.4	3.166	3.224	-1.0
	интер.	-0.813	2.726	3.1	1.515	5.054	-8.4
Zr	супст.	-1.780	-0.514	11.8	-1.682	-0.415	13.6
	интер.	-4.018	0.729	8.4	0.940	5.688	-10.9
Cr	супст.	1.265	1.360	6.7	1.224	1.319	6.6
Zn	супст.	5.369	2.698	3.2	5.047	2.377	2.4
Mo	супст.	0.057	2.548	3.6	-0.899	2.492	1.9
Nb	супст.	-1.140	2.251	4.4	-0.899	2.492	1.9
Fe	супст.	0.480	2.032	4.9	0.392	1.944	4.1

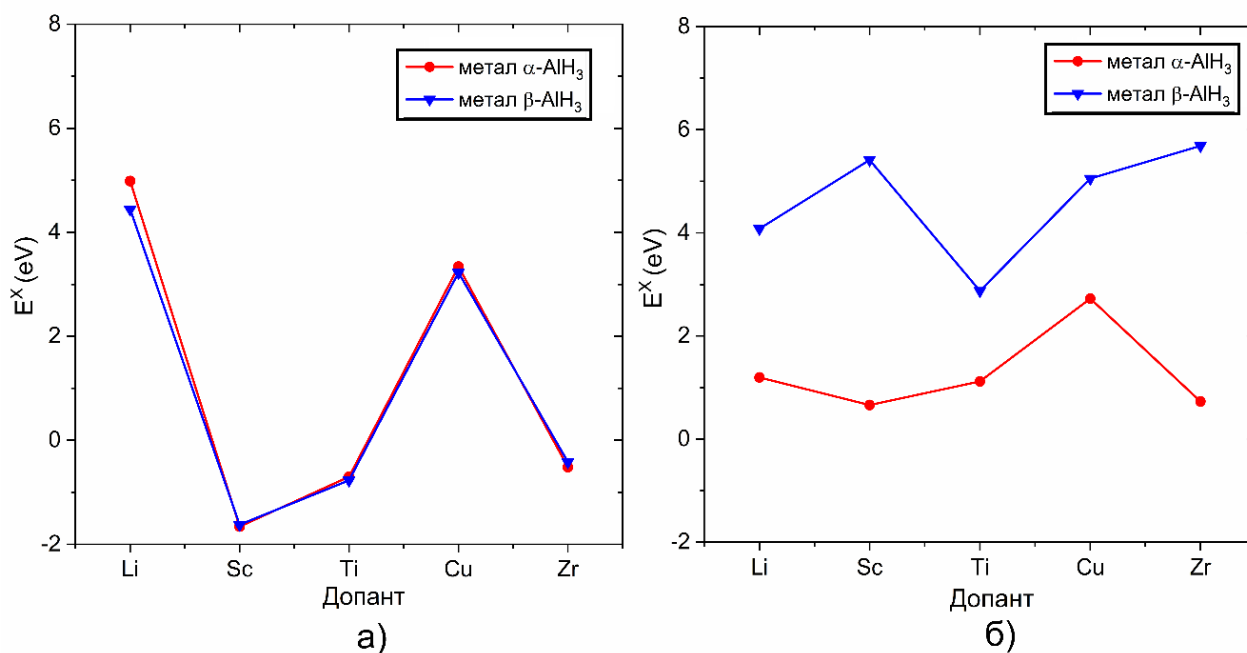
*супституционо или интерстицијално инкорпориран допант у суперћелију полазног алана

Поред супституционих, интерстицијални допанти су чести у случају широко распрострањене технике млевења материјала за складиштење водоника. Стога је пет допаната испитано у интерстицијалној позицији код оба полиморфа. Ti, Zr и Sc су изабрани као допанти међу десет испитиваних јер су показали највећи пораст стабилности у случају супституционог допирања AlH₃, док су Li и Cu изабрани као допанти са супротним ефектом, тј. они који највише дестабилизују полазне алане. Са друге стране Li, привлачи пажњу и због својих карактеристика: лаган алкалан метал, добар проводник, реактиван (аланат литијума, LiAlH₄ садржи 10.6 wt% H₂ [179], успешно може да се дестабилише [84] тако да се термодинамика може прилагођавати према потреби). Укупне енергије свих изучаваних допираних суперћелија које су израчунате у оквиру ове тезе, дате су у Прилогу 1 (табела П1-6 и П1-7).

Енергије допирања добијене за оба изучавана полиморфа са истим допантима, имају блиске вредности, што указује да хемијска природа пре него кристална структура одређује стабилност допаната у овим системима. Слика 8 представља енергије допирања у односу на изоловане атоме или металне допанте које замењују Al у оба полиморфа, док слика 9 приказује израчунате енергије допирања за пет детаљно испитиваних допаната позиционираних супституционо или интерстицијално у оба полиморфа.



Слика 8. Енергије допирања за допанте (изоловани или у металној фази) који замењују Al у оба полиморфа

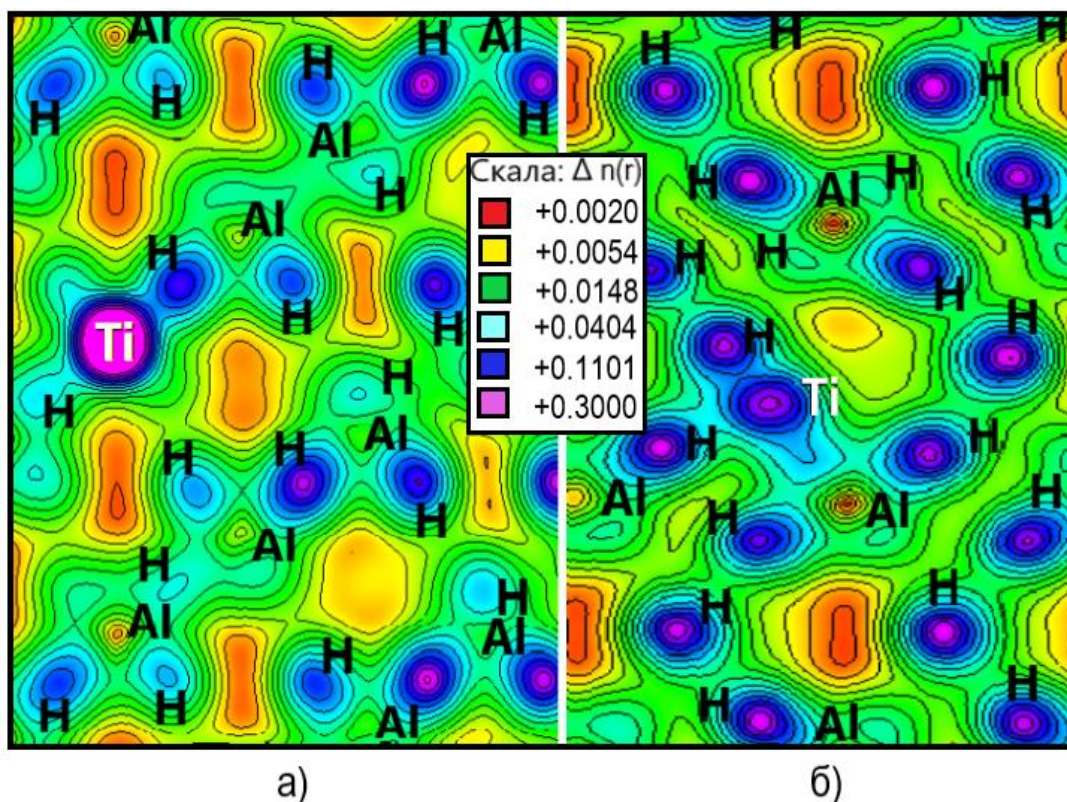


Слика 9. Енергије допирања за металне допанте инкорпориране а) супституционо, б) интерстицијално у испитиваним полиморфима (неутралне суперхелије)

Ниже енергије допирања указују на већу стабилност допанта у испитиваним позицијама. Са слике 9 се примећује сличан тренд енергија допирања у оба полиморфа у супституционо допираним случајевима, са највећом стабилношћу Sc-допираних и најнижом стабилношћу Li- алана (слика 9а)). За интерстицијално допираних системе (слика 9б)), примећене су више енергије допирања у поређењу са супституционим случајевима. Закључује се да су испитивани прелазни метали стабилнији као супституциони допанти док једино Li енергијски фаворизује интерстицијелне позиције. Ово је само термодинамичко разматрање које не укључује разматрање кинетике и практичних аспеката синтезе, где би уклањање Al атома који се супституише представљало додатну препреку. Стога, се даље разматрају и супституционо и интерстицијално инкорпорирани допанти да би се размотрио њихов утицај на термодинамичку стабилност испитиваних хидрида.

У раду Јуа и сар. [180] енергије допирања су позитивне за супституцију атомом Ti; додатно, закључено је да Ti редукује енергију дисоцијације H у систему, посебно уколико је инкорпоран на интерстицијално место, што значи да Ti (као катализатор) има кључну улогу у унапређењу десорпције α -AlH₃. Међутим, у резултатима добијеним у оквиру дисертације израчуната енергија допирања за Ti је негативна, што указује на стабилност допанта у оба полиморфа. Претпоставља се да је главни узрок разлике између овде израчунатих енергија допирања и енергије објављене у студији [180] у различитој методологији (PAW) и различитим интерстицијалним позицијама допанта које су разматране. Упркос овим енергијским разликама, израчуната густина наелектрисања пружа детаљнију слику о томе како се веза у кристалној решетки модификује допирањем са Ti атомом, поткрепљујући студију [180].

Дводимензионална раван расподеле густине наелектрисања за супституционо и интерстицијално Ti-допиран α -AlH₃ је приказан на слици 10.



Слика 10. 2D раван расподеле густине наелектрисања за: а) супституционо и б) интерстицијално Ti-допиран α -AlH₃; густина наелектрисања валентне зоне је у оба случаја посматрана у равни (2 1 0).

Супротно од јонске везе која се формира између Al и H, Ti формира ковалентне везе са окружујућим H атомима. Додатно, образовање Al-Ti везе може да се посматра са слике 10 б). Ово доводи до прерасподеле наелектрисања, највише у области око допанта, али такође утиче на трансфер наелектрисања у целој ћелији. Према слици 10а) и б), али и у сагласности са израчунатим преносом наелектрисања (Прилог1, табела П1-4а, П1-4б), примећује се да наелектрисање око H атома опада у близини допанта, у случају Ti допирања, док интерстицијално допирање редукује и наелектрисање пренесено са Al даље у *bulk*.

5.1.5. Утицај допаната на десорпциону енергију водоника

За процену улоге допаната у стабилизацији посматраних система, енергија десорпције водоника (ΔE^{dex}) је израчуната за супституционо или (|) интерстицијално допиране α - и β -AlH₃, према једначини (31)

$$\Delta E^{\text{dex}} = \left(-E_{\text{(допиран)}} + (n - 1) \left[n \cdot E(\text{Al}_{\text{метал}}) + E(X_{\text{метал}}) + n \cdot \frac{3}{2} E(\text{H}_2) \right] \right) / n \quad (31)$$

где су:

$E_{\text{(допиран)}}$ – укупна енергија допираног α - или β -AlH₃

$E(\text{Al}_{\text{метал}})$ – укупна енергија Al атома у најстабилнијем стању (метална фаза)

$E(X_{\text{метал}})$ – укупна енергија допаната у металној фази (допант је посматран у најстабилнијем стању, с обзиром на стехиометрију)

$E(\text{H}_2)$ – укупна енергија изолованог молекула водоника

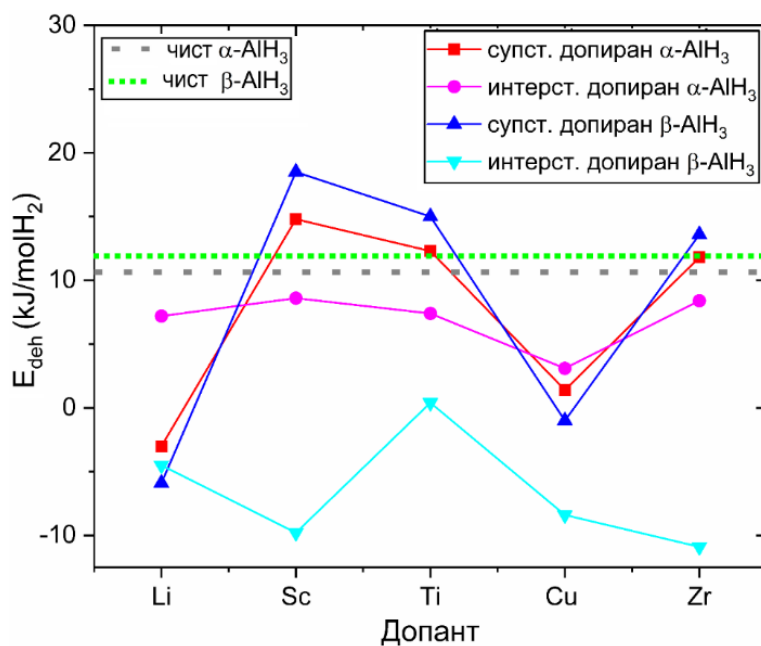
n – број јединичних ћелија AlH₃ у суперћелији

Да би се упоредиле стабилности допираних и полазних (немодификованих) хидрида, израчунате су енергије десорпције водоника према једначини (31) за немодификоване хидриде, узимајући укупну енергију α - или β -AlH₃ уместо $E_{\text{(допиран)}}$, и у том случају је и $E(X_{\text{метал}}) = 0$.

Израчунате десорпционе енергије водоника су 10.4 kJ/molH₂ и 11.9 kJ/molH₂ за α - и β -AlH₃, респективно. Добијене вредности су у сагласности са раније објављеним теоријским и експерименталним студијама [82][149][135][151]. Иако је α -AlH₃ експериментално опажен као најстабилнији, теоријске опсервације указују на другачију перспективу (детаљно дискутовано у поглављу 5.1.2. *Физичке карактеристике испитиваних AlH₃ полиморфа*). Разлика између експерименталних и теоријских разматрања лежи углавном у различитим условима који се користе током експеримента (прорачуни се изводе на 0 K).

Стабилност хидрида испитиваних полиморфа израчуната је према једначини (33) и приказана у табели 10. Веће енергије десорпције водоника (ΔE^{dex}) указују на стабилнији хидрид. Израчунате енергије основног стања за допиране α - и β -AlH₃ суперћелије дате су у Прилогу 1 (табеле П1-5, П1-6, П1-7).

Слика 11 показује зависност енергије десорпције водоника чистих и допираних полиморфа од врсте супституционо и интерстицијално инкорпорираних допаната (Li, Sc, Ti, Cu и Zr).



Слика 11. Десорпционе енергије за супституционо или интерстицијално допирани неутралне α - и β -AlH₃ суперћелије. Испрекиданим линијама означене су десорпционе енергије чистих полиморфа

Примећујемо сличност добијених десорпционих енергија у оба полиморфа допирана Li, са изузетком у случају када је Li инкорпориран интерстицијално у α -AlH₃. Такође, у случају интерстицијално инкорпорираних Cu и Zn у β -AlH₃, десорпционе енергије су ниже у односу на одговарајуће енергије за друге позиције допаната или интерстицијално допирање α -AlH₃. Sc супституционо допирање води ка значајној дестабилизацији у β -AlH₃ и ка највећој стабилизацији у α -AlH₃. Мање изражене разлике у енергијама десорпције су примећене у случају Ti-допираних полиморфа. Већа стабилност допаната у проучаваним хидридима директно је повезана са већом енергијом десорпције водоника (тј. стабилност хидрида је већа) и обрнуто. Израчунате десорпционе енергије су у неким случајевима негативне, наглашавајући да би инкорпорација ових допаната изазвала спонтану десорпцију водоника. Ово тврђење је у сагласности са [174][181].

На основу приказаних резултата, закључује се да супституционо постављени допанати (Sc, Ti и Zr) утичу на повећање стабилности хидрида у односу на чисте (немодификоване) алане. Интерстицијално допирање α -AlH₃ незнатно дестабилизује иницијалне полиморфе, док се значајна дестабилизација β -AlH₃ постиже у случају када су посматрани метали инкорпорирани интерстицијално. Примећено је и да постоји корелација између стабилности ових хидрида и радијуса допаната. Стабилност опада са порастом величине допаната (Li 90 pm, Sc 88.5 pm, Ti 81 pm, Cu 87 pm) са изузетком у случају Li-допираних полиморфа. Код интерстицијално допираног β -AlH₃, Ti-допирани систем показује промену тренда, тј. мању стабилност у односу на системе допирани Sc и Cu (погледати слику 11).

Израчунате стабилности допаната и десорпционе енергије водоника су изражене у односу на чисте металне фазе, што представља поједностављење, узимајући у обзир да се током синтезе и десорпције очекује формирање металних фаза (нпр. Li-Al, Ti-Al, и тд.). Студија [182] разматра могућност везивања H атома уколико Ti заузима интерстицијално место у материјалу, што може условити локално формирање TiH₂ фазе. Зато су израчунати трендови фундаменталне смернице за селекцију допаната, имајући у виду жељене карактеристике, док се услови синтезе могу прилагођавати. Такође, израчунате десорпционе енергије водоника могу се посматрати као горња граница експериментално очекиваних

вредности. За употребу алана у условима блиским амбијенталним пожељно је побољшати њихову стабилност [183] али је истовремено потребно и снизити кинетичку баријеру, пошто су ови хидриди већ стабилисани кинетички при амбијенталним условима. У том погледу, супституција Al са Ti, Sc и Zr представља најбољи начин за стабилизацију ових материјала, док интерстицијално инкорпорирани допанти додатно термодинамички дестабилишу оба изучавана полиморфа.

5.1.6. Кинетичко разматрање интерстицијалних допаната

Поред термодинамике, допанти имају јак утицај и на кинетику, што је од изузетне важности јер су алани кинетички стабилисани при амбијенталним условима. Неколико студија је фокусирано на теоријско објашњење механизма допантом катализоване десорпције, највише у случају NaAlH_4 [184-186].

Механизам утицаја допаната на кинетику је описан у студији [187], укључујући утицај 3d метала на слабење веза интеракцијом повратне донације електрона са d орбитала 3d метала на σ^* H-H и Al-H везе, што се може очекивати и у случају испитиваних допаната. Нарочито студије [188][189] откривају да рани прелазни метали имају повољан каталитички утицај на кинетику десорпције водоника у односу на касне (даље) прелазне метале у периодном систему елемената. Поред трансфера електрона, јонски радијуси метала се повезују са процесом десорпције водоника. Студија [188] објашњава да катјони радијуса у опсегу 0.73 Å - 0.80 Å побољшавају брзину десорпције водоника, међу којима су Ti^{2+} и Ti^{4+} најефикаснији.

На основу изведених прорачуна, Ti је најстабилнији интерстицијални допант међу овде разматраним допанатима у α - и β - AlH_3 . Раније студије о MgH_2 , су показале да супституционо допирање прелазним металима негативно утиче на дифузију врста одговорних за десорпцију водоника те је препоручено интерстицијално укључивање допаната као пут за побољшање дифузије водоника кроз хидриде [190].

Такође, теоријско испитивање метал-допираног MgH_2 [191] имплицира да Ti, Mn и Ni преваходно заузимају интерстицијална места, поспешујући на тај начин десорпциона својства MgH_2 . Услед недостатка литературних података о утицају интерстицијалних допаната на кинетику десорпције водоника из овде испитиваних полиморфа AlH_3 , одлучено је да се ова тема детаљно анализира.

Иако су интерстицијално инкорпорирани допанти мање стабилни у односу на супституционе, према резултатима приказаним у одељку 5.1.4. *Стабилност допаната у α - AlH_3 и β - AlH_3* , различити приступи у синтези доводе до појаве ове врсте дефеката. Обим истраживања читавог процеса десорпције водоника из испитиваних полиморфа превазилази оквир ове тезе, те се разматрање ограничава на случајеве једну врсту ваканције која се показала као најважнија за десорпцију водоника из α - AlH_3 – позитивно наелектрисана ваканција водоника [160].

Пратећи рад Исмера и сар. [160] о стабилности и покретљивости сопствених дефеката кристалне структуре у α - AlH_3 , и Пелеса и сар. [192] о улози наелектрисаних дефеката, израчунате су стабилности позитивно наелектрисаних ваканција водоника у испитиваним материјалима према једначини (32):

$$E^f(V_H^+) = E(X) - E(\text{AlH}_3) + n \left(\frac{1}{2} E(\text{H}_2) + \mu_H \right) + q \epsilon_F \quad (32)$$

где су:

$E(X)$ – укупна енергија (α - или β -)AlH₃ суперћелије која садржи дефект у стању наелектрисања q ($q=+1$)

$E(AlH_3)$ – укупна енергија допираних (α - или β -) AlH₃ суперћелије без дефеката

n – број атома Н уклоњених из структуре да би се формирао дефект ($n = 1$)

μ_H – хемијски потенцијал електрона у односу на укупну енергију изолованог молекула H₂ $\left[\frac{1}{2}E(H_2)\right]$;

$\mu_H = -0.29$ eV [160]

$\varepsilon_F = \varepsilon_{CBM}$ (CBM - conduction band minimum-минимум проводне зоне)

Разматрано је формирање позитивно наелектрисане ваканције на нееквивалентним позицијама око допанта; из допираних суперћелије се уклања један од Н атома (са различитих позиција) који окружују атом допант док се остали Н атоми око допанта (3Н атома (од четири) у α – и 5Н (од шест) у допираном β -AlH₃) задржавају на истим позицијама. Уклањање Н атома се понавља док се и последњи Н атом не уклони око допанта (тако да увек недостаје један Н атом).

Међуатомска растојања допанта и његових најближих Н атома су приказана у Прилогу 1 (табела П1-3а-3д). Енергија је израчуната за сваку модификацију. Резултати су приказани у табели 11 за α - и β -AlH₃.

Табела 11. Израчунате енергије формирања позитивно наелектрисане ваканције водоника у интерстицијално допираним α - и β -AlH₃

Допант	Уклоњен Н атом	Енергија формирања позитивно наелектрисане ваканције водоника (eV)	
		α -AlH ₃	β -AlH ₃
Li	H1	1.064	1.733
	H2	1.066	1.737
	H3	1.062	1.703
	H4	1.072	1.734
	H5	/	1.732
	H6	/	1.741
Sc	H1	-0.149	0.060
	H2	-0.052	-0.335
	H3	-0.067	-0.399
	H4	0.044	-0.404
	H5	/	-0.402
	H6	/	-0.334
Ti	H1	0.442	0.801
	H2	0.453	0.790
	H3	0.811	0.784
	H4	0.809	0.784
	H5	/	0.784
	H6	/	0.892
Cu	H1	0.823	0.258
	H2	0.640	0.260
	H3	0.797	0.258
	H4	0.609	0.258
	H5	/	0.258
	H6	/	0.249
Zr	H1	-0.093	0.199
	H2	0.087	-0.160
	H3	0.228	-0.205
	H4	0.252	-0.205
	H5	/	-0.205
	H6	/	-0.680

Израчунате енергије полиморфа допираних прелазним металима, за случај када се уклони Н атом (на начин као што је описано у претходном пасусу) су приказане у Прилогу 1 (табеле П1-9 и П1-10). У односу на случај чистог α -AlH₃ где је енергија формирања дефекта 0.68eV [160], може се закључити да допирање Ti, Zr а нарочито Sc снижава ову енергију значајно за неке Н атоме, што може довести до снижавања енергије активације за десорпцију водоника.

У прилог употребе сопствених дефеката кристалне структуре и металних допаната у испитивању механизма десорпције комплексног металног хидрида на бази Mg-аланата, говори и рад Ченга и сар. [193], где је V_H^+ идентификован као сопствени дефект кристалне структуре. У истом раду [193], Ti, Sc и Ni су коришћени као допанати Mg(AlH₄)₂. У студији [193] је закључено да интерстицијални Ti и Sc доводе до померања Фермијевог нивоа ка нижим

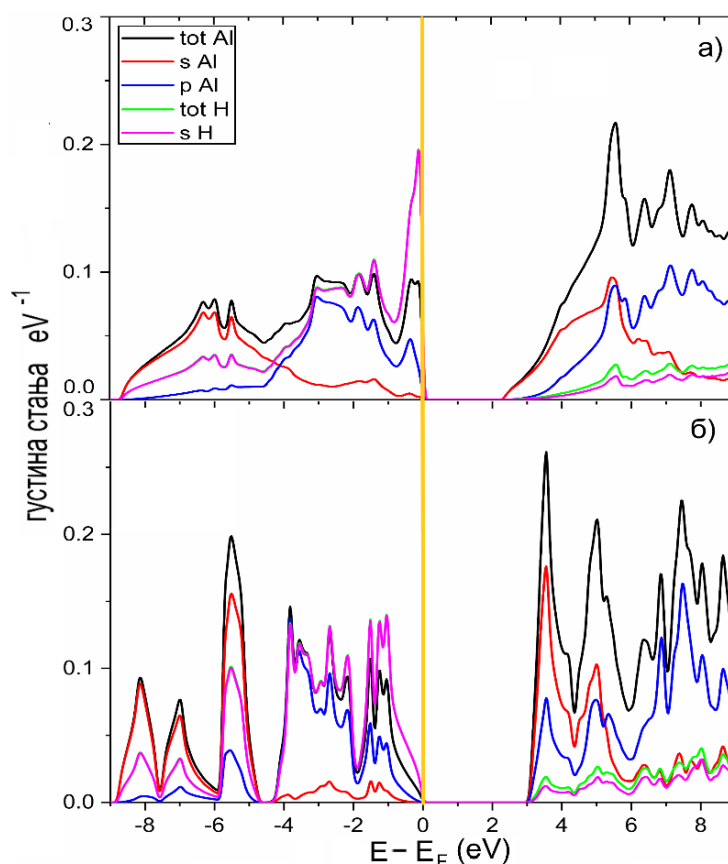
енергијама чиме доводе до опадања енергије активације и олакшане десорпције из испитиваног аланата.

Јартис и сар. [194] су испитивали утицај Ti (Ti^{3+} , Ti^{4+}) на MgH_2 и објаснили су механизам каталитичког ефекта кроз пренос електрона између Mg^{2+} и H. Ово је такође могући механизам каталитичког утицаја на десорпцију водоника у овом случају, где $3d$ стања јона допанта примају електроне лакше него Al и губе их лакше него H. Детаљнија слика електронске структуре испитиваних полиморфа дата је у наставку.

5.1.7. Електронска структура супституционално и интерстицијално допираних алана (допант= Li, Cu, Ti, Zr и Sc)

За изучавање електронских својстава допираних алана, израчуната је густина стања (DOS) супституционално и интерстицијално допираних α - и β -AlH₃. Карактеристике DOS су валентна и проводна зона, у којој је представљена расподела s -, p -, d - стања атома у кристалу, у односу на Фермијев ниво (који је постављен у 0).

Слика 12 представља DOS за испитиване полиморфе пре модификација, да би се олакшало даље поређење.



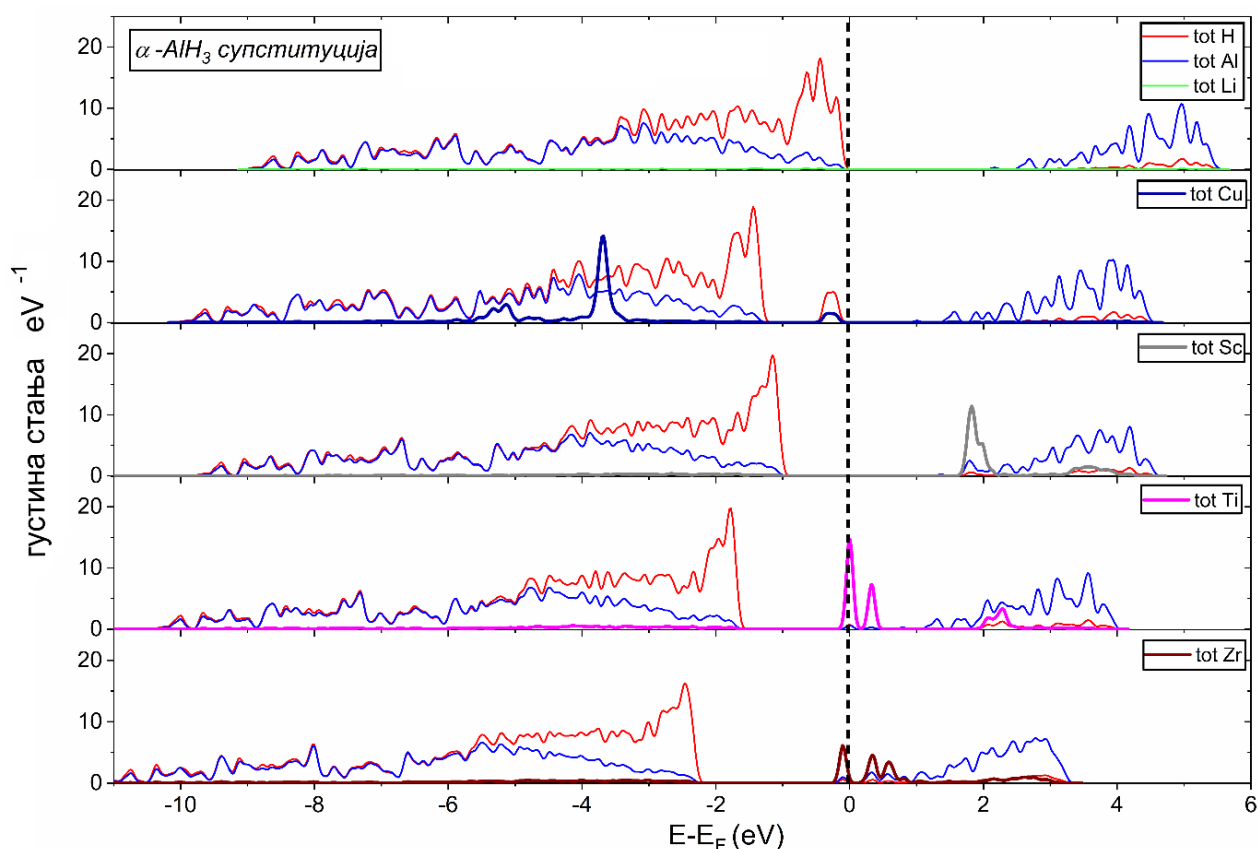
Слика 12. Дијаграм парцијалних густина електронских стања за а) α - и б) β -AlH₃ пре модификација; за нулу енергијске скале постављена је Фермијева енергија, и додатно је означена жутом вертикалном линијом

За немодификоване случајеве, израчунате ширине енергијског процепа износе 2.07 eV и 2.90 eV за α - и β -AlH₃, респективно. Добијене вредности су у сагласности са раније

објављеним студијама [159][129][155] и коришћеном апроксимацијом изменско-корелационог функционала.

У Прилогу 1 (табела П1-8) дате су израчунате ширине енергијских процела након интерстицијалног допирања α - и β -AlH₃. Раније је у литератури разматрано да супституција атомима са десне стране у периодном систему у односу на супституисани атом резултује у n -типу допирања док атоми са леве стране резултују у p -типу допирања. У случајевима интерстицијалне инкорпорације, може се очекивати да испитивани метални атоми донарају електроне решетци, резултујући у n -типу допирања. Према истраживању Каразанова и сар. [122] нечистоће које супституишу Al могу довести до обе врсте електричне проводљивости (n - или p -тип). Допирање тзв. *shallow-level* дефектима поспешује проводљивост и рефлективност материјала [121]. Тако се, према позицији испитиваних метала у периодном систему елемената, очекује да би одређени допанти који супституишу Al атом могли доприносити p -типу проводљивости, док би интерстицијално инкорпорирани атоми доприносили n -типу проводљивости. Ово је додатно разматрано у дисертацији на основу густине стања (DOS) у случају интерстицијално и супституционално допираног α -AlH₃.

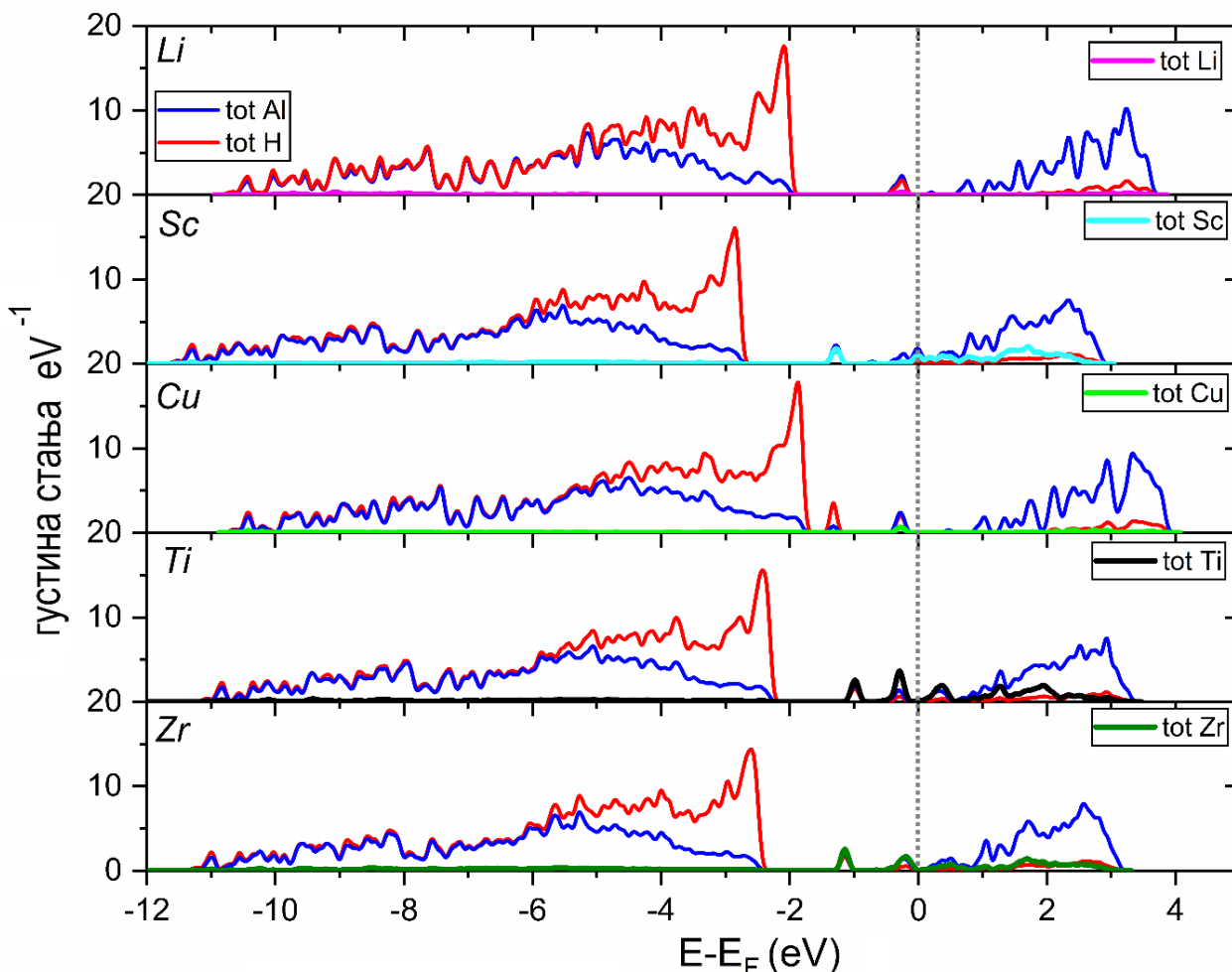
Слика 13 приказује дијаграм густине електронских стања за супституционално допиран α -AlH₃; спин-поларизација није значајна и стога је приказана само укупна густина електронских стања атома.



Слика 13. Дијаграм густине стања за супституционо допиран α -AlH₃

Према овде посматраним случајевима, допанти попут Cu могу доприносити p -типу проводљивости услед образовања плитког акцепторског нивоа у близини валентне зоне. Супституциони допанти као што су Ti и Zr доприносе n -типу проводљивости. Важно је нагласити да ниже концентрације допаната могу бити неопходне како би се испољиле особине p - или n -типа полупроводника [122].

У наставку, на сликама 14 и 15 су приказани дијаграми густина електронских стања за интерстицијално допирани α - и β - AlH_3 , респективно. Спин-поларизација није значајна и стога је приказана укупна густина електронских стања атома (на сликама 14 и 15).

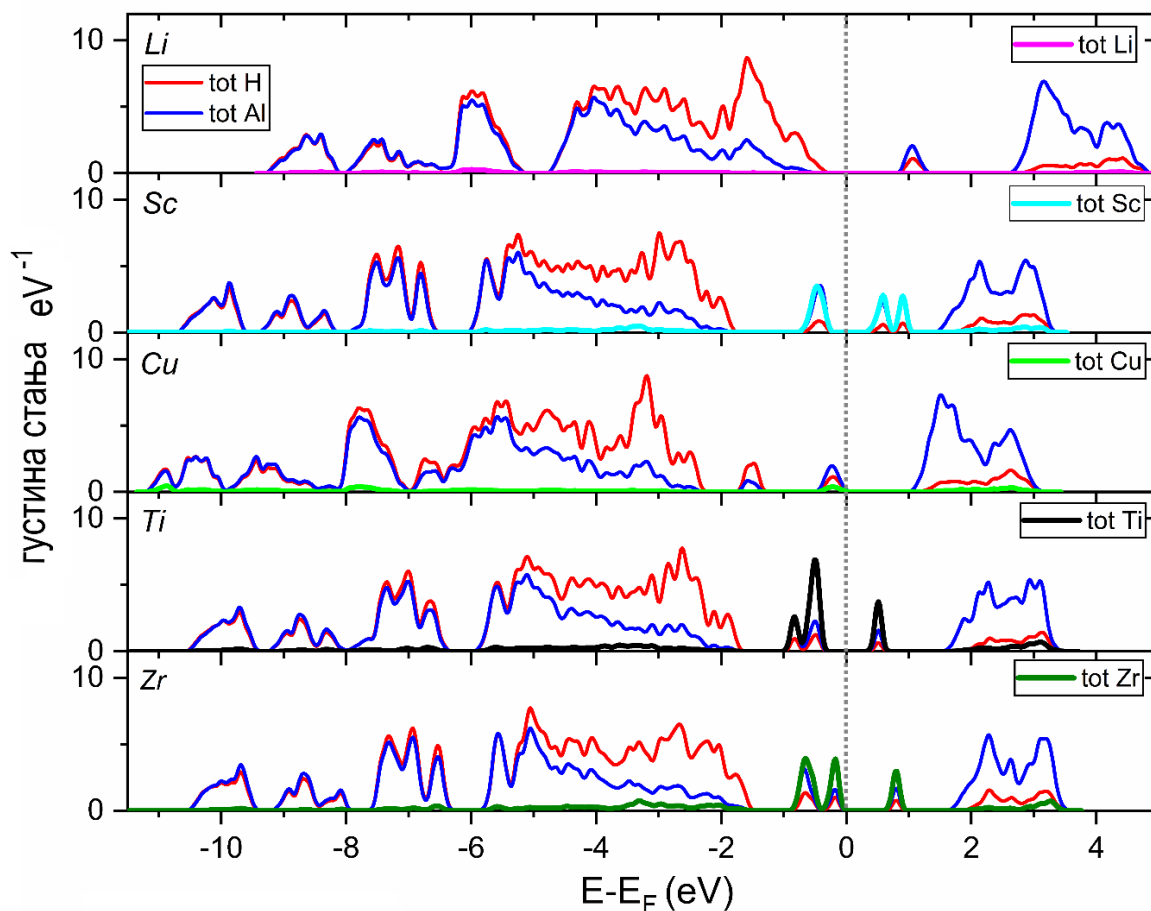


Слика 14. Густина стања за интерстицијално допиран α - AlH_3 са Li, Sc, Ti, Cu и Zr

Оштар пик у валентној зони, који потиче од H-s стања, примећен је у свим изучаваним случајевима. Јавља се у области енергије око -1.9 и -3 eV за допирани α - AlH_3 . Интерстицијално инкорпорирани допантери у α - AlH_3 имају доминантно стања на дну проводне зоне, у односу на немодификоване случајеве. Al стања показују значајан допринос у односу на стања допанта у валентној зони. Након допирања, у испитиваним материјалима, стања допанта се јављају у псеудо забрањеној зони. Према овде испитаним допантима, блага спин – поларизација је примећена у случају Ti- и Cu-допираног α - AlH_3 (што се може видети у објављеном раду у оквиру дисертације [86]). Раније објављене студије дале су информације о V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni-допираном α - AlH_3 [172] међу којима допантери V, Cr, Mn и Fe имају високу спинску конфигурацију d-електрона, док системи допирани са Co и Ni подсећају на уређење ниско спинске конфигурације.

У случају β - AlH_3 допираних система (слика 15) ширина стања интерстицијалних допаната у области између валентне и проводне зоне је већа. У области ниских енергија (приближно од -6 eV до -10 eV) валентне зоне Sc, Ti и Zr допираних система, примећено је неколико дискретних енергијских зона. Значајан допринос H стања је у валентној зони, док су мањи доприноси запажени за Al стања. Стања испитиваних допаната продиру у валентну зону, показујући значајан допринос у области енергија од врха валентне зоне до дна проводне зоне

доводећи до металног карактера система, изузев Li-допираног β -AlH₃. У допираним хидридима, хибридизација између Al стања и стања допанта је евидентна. (Спин – поларизација је примећена у случају Sc, Ti и Zr-допираног β -AlH₃ (што је детаљније показано у раду [86])).



Слика 15. Густина стања за интерстицијално допиран β -AlH₃ са Li, Sc, Ti, Cu и Zr

Најшира забрањена зона се јавља у случају интерстицијално допираног β -AlH₃ атомом Li (0.82 eV), док у случају Sc- и Ti-допираног α -AlH₃, забрањена зона не постоји и ови материјали се понашају као проводници. Исти феномен је примећен код Cu-допираног β -AlH₃.

Студија [121] објашњава да иако α -AlH₃ показује помешан тип веза (јонска и ковалентна) његова валентна зона није довољно дисперзивна да би омогућила проводљивост p -типом допирања, тј. електрони су локализовани. Најзад, претпоставка из претходно објављеног рада у оквиру тезе која се односи на AlH₃ полиморфе [82] да би могли испољавати добру електронску проводљивост, је потврђена, што се огледа у томе да се n - и p -тип проводљивости могу постићи зависно од начина инкорпорације допанта у полазни материјал (супституција или интерстиција).

Енергијски процепи добијени за чисте (полазне) полиморфе коришћењем ТВ-mVJ потенцијала су значајно шири у односу на ове на приказаним дијаграмима густине електронских стања. Стога се приказани прорачуни за допирание системе могу употребити као полазна смерница за дискусију о утицају допаната на структурне особине материјала, док за друге, електронске примене, утицај допаната треба детаљније испитати и потврдити прорачунима у којима фигуришу прецзнији изменско - корелациони функционали.

Детаљно испитивање о дизајнирању особина α -AlH₃ може се наћи у студији [172].

5.2. ЛИТИЈУМ -ТЕТРАХИДРИДОАЛУМИНАТ (III) - LiAlH_4

LiAlH_4 је комплексни метални хидрид који се састоји од електропозитивног јона Li^+ и координационог комплекса $[\text{AlH}_4]^-$ у ком је водоник везан ковалентно. У последњој деценији LiAlH_4 је у средишту истраживања, због велике гравиметријске и волуметријске густине али и једноставне синтезе [195]. Његов теоријски капацитет је 10.6 wt% H_2 [179] и 7.9 wt% H_2 за први и други ступањ декомпозиције [196]. Реакције декомпозиције су приказане у поглављу 5.2.3. *Теоријско (DFT) испитивање LiAlH_4 и Li_3AlH_6 – Кристална структура и термодинамика.*

Иако овај материјал има висок капацитет за складиштење водоника, препрека за његову широку примену јесте спора кинетика десорпције. Дестабилизација хидрида (увођењем допанта који ствара дефекте у кристалној структури или додавање или одузимање наелектрисања) је раније разматрана као смерница за снижавање температуре десорпције или побољшање складишних својстава металних хидрида [197], а нарочито дехидрогенације LiAlH_4 [198].

Да је кинетика је побољшана у узорцима који су самлевени говоре студије [199][200] и додатно, продужавање времена млевења доводи до декомпозиције LiAlH_4 [201]. Различити допанти као и легирајућа једињења поспешују кинетику десорпције материјала за складиштење водоника, (нпр. снижавају температуру дехидрогенације [202][203]) и чине LiAlH_4 материјалом који се може користити у различите сврхе, не само у хемији (као органски супстрати). Претходна истраживања указују на повољан утицај гвожђа и оксида гвожђа на дехидрогенациона својства LiAlH_4 [204][205][199].

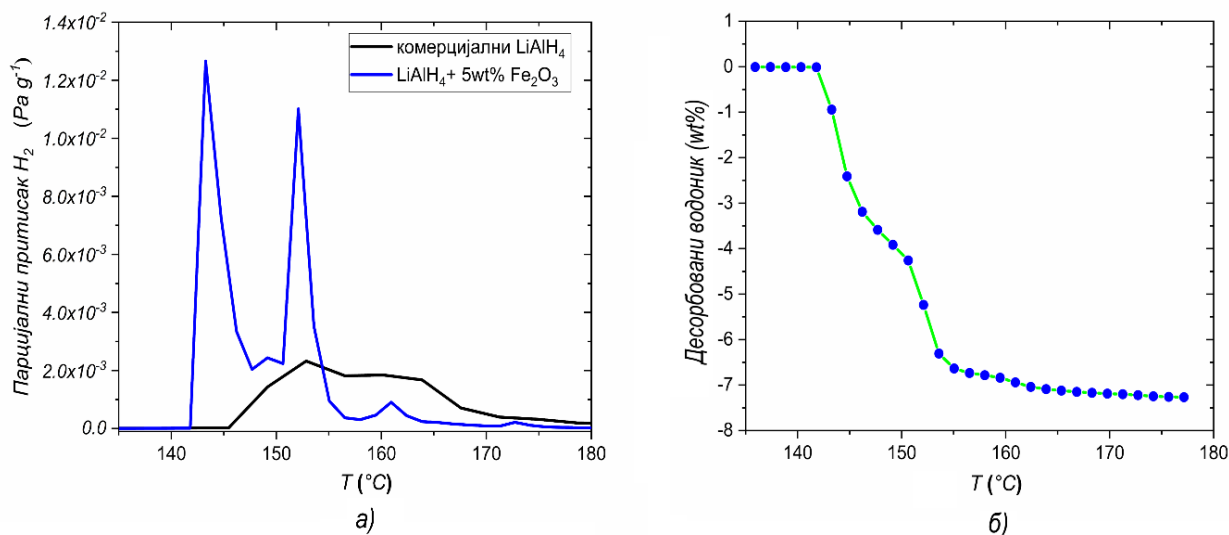
Ли и сар. [199] су показали како млевење са 5 wt% Fe_2O_3 у трајању од 30 min значајно снижава температуру десорпције. Није јасно да ли допанти прелазних метала снижавају тачку топљења LiAlH_4 у области 150 °C- 170 °C [203][201][176] или убрзавају јонску трансформацију $[\text{AlH}_4]^{2-}$ у $[\text{AlH}_6]^{3-}$ која се дешава у близини температуре топљења [124]. Мешање LiAlH_4 са малом количином металних оксида (попут TiO_2 , Cr_2O_3 , и тд.) такође побољшава његова својства [125][173], резултујући у сужавању ширине енергијског процепа и бржој кинетици која омогућава отпуштање водоника на нижим температурама. Малтсева и Голованова [206] су разматрале стабилност LiAlH_4 у експерименталној студији и закључиле да постоји корелативна веза са нечистоћама присутним у анализираном узорку. Увођење допаната узрокује ексцитацију валентних електрона у антивезујућа стања, што утиче на процес десорпције [207].

Различите студије [208-210] указују да електронске ексцитације имају важну улогу током физисорпције или хемисорпције. Хамерс [211] је указао да постоји разлика између термалне десорпције и десорпције изазване енергијским извором ексцитације (нпр. инцидентни фотон или електрон), који изазивају електронске прелазе. Сугерисано је да ови прелазни изазивају термалну десорпцију на површини материјала [207]. Електронска структура и стабилност LiAlH_4 и Li_3AlH_6 су испитивани DFT-ом [212][158]. Остаје отворено питање на који начин метални оксиди утичу на десорпциону кинетику LiAlH_4 .

Резултати истраживања представљени у овом делу дисертације су имали за циљ да експерименталним и теоријским приступом испитају промене у дехидрогенационим својствима LiAlH_4 приликом додатка Fe_2O_3 . Један од могућих ефеката млевења, трансфер електрона, је такође и механизам који је специфичан за допирање различитих система, па је са тим у вези теоријски испитан утицај наелектрисања јединичне ћелије LiAlH_4 и његовог производа декомпозиције, Li_3AlH_6 . Овим је апроксимиран један од утицаја који је експериментално примећен код модификације коришћењем гвожђе оксида. Експериментално су испитиване декомпозиционе особине, локална структура, динамика (водонична) у млевеном узорку LiAlH_4 са додатком 5 wt% Fe_2O_3 . Ови резултати су први у литератури везани за коришћење ТВ-mBJ.

5.2.1. Понашање узорка $\text{LiAlH}_4 + 5 \text{ wt}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ при десорпцији водоника

Десорпциона својства LiAlH_4 допираним са 5 wt% Fe_2O_3 одређена су коришћењем температурски програмиране десорпције (TPD) и масеног спектрометра. Поређење комерцијалног и модификованог узорка (са додатком 5 wt% Fe_2O_3) испитаних TPD-ом, приказано је на слици 16.



Слика 16. Зависност парцијалних притисака водоника од температуре: а) TPD $\text{LiAlH}_4 + 5 \text{ wt}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (млевен 1 min) у температурском опсегу 135°C - 180°C и TPD комерцијалног LiAlH_4 ; б) температурска зависност количине десорбованог водоника у $\text{LiAlH}_4 + 5 \text{ wt}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$

Упоређивањем парцијалних притисака свих хемијских врста током десорпције (праћени су односи m/z за 8 једињења) уочено је да 99% укупног сигнала са масеног спектрометра потиче од десорбованог водоника. Стога се комплетна десорпција водоника посматрана у модификованом узорку описује са три карактеристична дехидрогенациона пика (максимума) на температурама од 143°C , 153°C и 161°C (слика 16 а)).

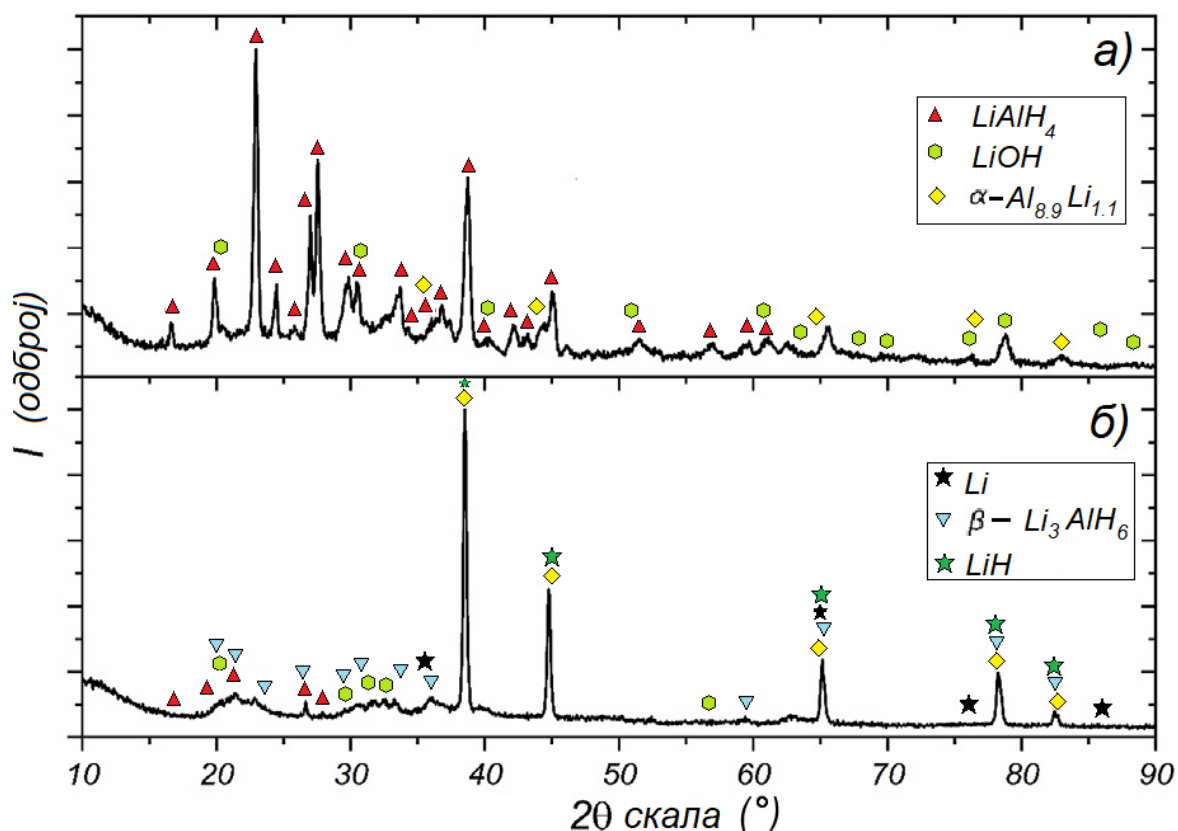
На основу добијених резултата и поређењем са литературним подацима [213] може се аргументовано тврдити да је захваљујући додатку Fe_2O_3 дошло до благог побољшања десорпционих својстава: почетна температура десорпције је снижена са 150°C (случај комерцијалног LiAlH_4 [213]), на 143°C , док је други десорпциони пик на температури од 153°C , знатно нижи од 210°C што је објављено за немодификован узорак LiAlH_4 [203][213]. Комерцијални узорак такође показује нижу температуру десорпције у поређењу са литературом [203][213] и не тако очигледно други десорпциони пик, што може бити последица присуства нечистоћа у узорку [206] што је детаљније разматрано у одељку о електронској структури LiAlH_4 и Li_3AlH_6 .

На слици 16 а) могу се видети додатни ефекти мљења са Fe_2O_3 у поређењу са комерцијалним узорком. Током мљења контејнер се загрева (услед удара куглице о прах) и као последица тога, узорак прима енергију. Стога би се могло рећи да се снижење кинетичке баријере за десорпцију водоника и убрзање десорпције јављају услед термалне активације или присуства дефеката у површинском слоју материјала [214] који убрзавају ослобађање водоника ка површини честице. TPD модификованог узорка ($\text{LiAlH}_4 + 5 \text{ wt}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$) показује да се додаток мале количине Fe_2O_3 понаша као катализатор [199] и помера позицију пикова ка нижим температурама.

Упоредљујући комерцијални LiAlH_4 у ком десорпција водоника почиње око 153°C и постиже други ступањ декомпозиције на 161°C , $\text{LiAlH}_4+5 \text{ wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ у овом испитивању показује за 10°C нижу температуру десорпције за оба декомпозициона ступња (143°C и 152°C , респективно). Могуће је да се други ступањ декомпозиције комерцијалног LiAlH_4 одиграва раније у односу на претходно у литератури објављене температуре (180°C - 220°C) услед интеракције LiAlH_4 са присутним нечистоћама. Појава пика на нижим температурама у модификованом узорку у односу на чист LiAlH_4 , (слика 16 а)), указује на дестабилизацију полазног и интермедијерног хидрида који омогућава брже ослобађање водоника. Почетак десорпције, међутим, се не јавља на толико нижим температурама као код узорака који су млевени дуже времена (код $\text{LiAlH}_4 + 5 \text{ wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ млевеног 30 min, десорпција почиње на температури од 100°C [196]), указујући на то да време млевења додатно утиче на дестабилизацију LiAlH_4 и може бити коришћен за подешавање температуре почетка десорпције. Предмет истраживања је утицај допанта, те је то уједно и разлог синтезе модификованог узорка у кратком временском интервалу.

Количина десорбованог водоника добијена је интеграцијом површине испод пика H_2 . Наиме, интеграцијом и нормирањем профила парцијалног притиска H_2 на масену разлику узорка (нпр. садржај H_2), добија се зависност десорбованог wt.% H_2 од температуре (слика 16 б)). Интеграција криве показује да $\text{LiAlH}_4 + 5 \text{ wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ десорбује готово 7.3 wt% водоника у температурском интервалу 143°C - 180°C . Количина десорбована у првој реакцији декомпозиције износи 4.1 wt% док друга реакција декомпозиције ослобађа 3.2 wt% водоника. Добијени резултати су сагласни са количином водоника ослобођеном испод 200°C 7.47 wt% за LiAlH_4 [196] и 7.5 wt% у случају Ti-допираног LiAlH_4 [215]. Такође, узорак допиран са 5 wt% Fe_2O_3 , млевен 30min [196] ослобађа 4.5 wt% и 3.1 wt% водоника у првом и другом ступњу декомпозиције [196], респективно.

XRD дифрактограми комерцијалног LiAlH_4 , пре и после десорпције, приказани су на слици 17.



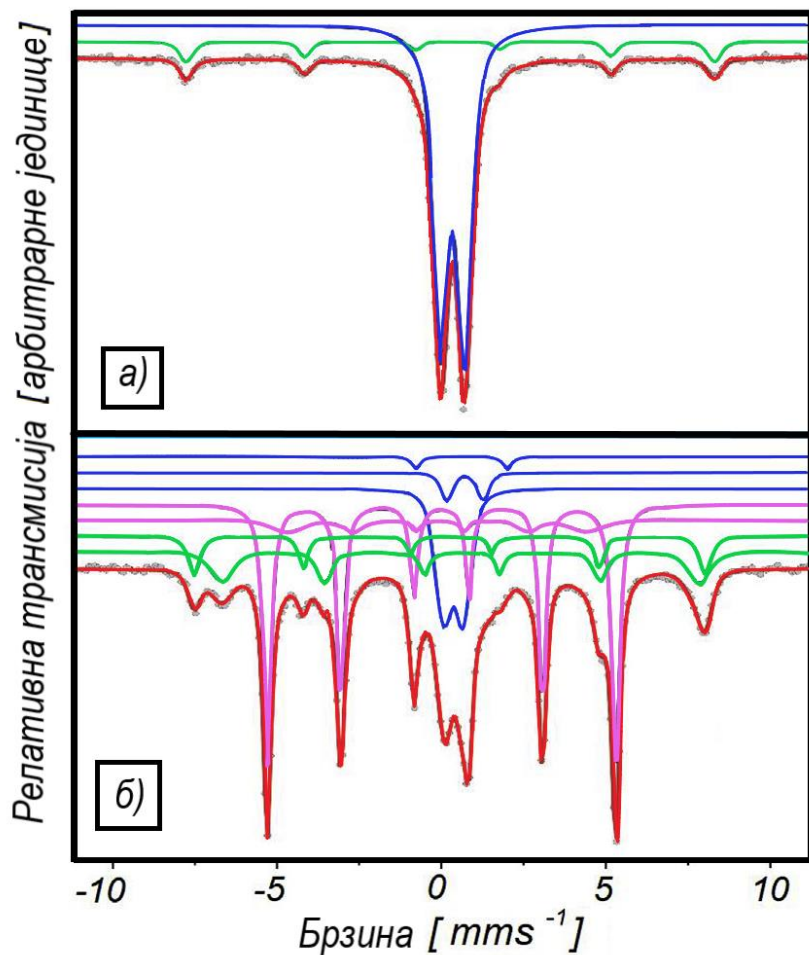
Слика 17. Рендгеноструктурни дифрактограм комерцијалног LiAlH_4 : а) пре и б) после десорпције водоника

XRD комерцијалног LiAlH_4 (слика 17 а)), снимљена под амбијенталним условима, показује LiAlH_4 као доминантну фазу. Интерметална фаза $\alpha - \text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$, присутна у траговима, може бити резултат спонтане трансформације $[\text{AlH}_4]^{2-}$ у $[\text{AlH}_6]^{3-}$. Поред $\alpha - \text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$, присутан је и LiOH . У случају узорка који је сниман након десорпције, дифракциони пикови су померени ка нижим вредностима 2θ скале, у односу на узорак снимљен пре десорпције. На основу XRD схеме, након десорпције (слика 17б)), види се да су у реакционој смеси присутни продукти декомпозиције $\beta\text{-Li}_3\text{AlH}_6$ и LiH , као и интерметална фаза идентификована као $\alpha - \text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$. У траговима су присутне остале компоненте, LiOH , LiAlH_4 , и слабо кристалисани Li .

5.2.2. Локална структура и динамичка студија

^{57}Fe Месбауерова спектроскопија (МС) омогућава испитивање локалне структуре и наелектрисања јона гвожђа. Посматрано је шта се догађа са кристалографским фазама које садрже ^{57}Fe у различитим етапама експеримента, у процесу млевења и током десорпције. ^{57}Fe -

МС спектри узорка пре и након TPD-а су приказани на слици 18.



Слика 18. Спектри ^{57}Fe -МС узорка LiAlH_4 хидратисаним гвожђе (III) оксидом: а) пре TPD; б) након TPD

Експериментални подаци су приказани кружићима и најбољи фит је дат линијом црвене боје. Појединачне компоненте спектра приказане су изнад главног фитованог спектра а): QSD¹² позиција 1 (дублет теget боје), HFD¹³ позиција 1 (секстет зелене боје); б): QSD позиција 1, позиција 2 и позиција 3 (дублети теget боје), HFD позиција 1 и позиција 4 (секстети розе боје), HFD позиција 2 и позиција 3 (зелени секстети).

Фитовани МС-параметри за сваки субспектар, приказани су у табели 12.

¹² Quadrupole splitting distribution (QSD) – дистрибуција квадруполног цепања

¹³ Hyperfine splitting distribution (HFD) – дистрибуција хиперфиног цепања

Табела 12. ^{57}Fe -МС хиперфини параметри¹⁴ за узорак LiAlH_4 модификованог хидратисаним гвожђе (III) оксидом пре и након TPD

Месбауер подспектар		A [%]	CS [mm ⁻¹]	$\langle QS \rangle / \epsilon$ [mm ⁻¹]	$\sigma(QS)$ [mm ⁻¹]	$\langle B_{\text{hf}} \rangle$ [T]	$\sigma(B_{\text{hf}})$ [T]	валентно стање гвожђа
узорак пре TPD	QSD позиција 1	88.80 (84)	0.3394 (21)	0.7347 (34)	0.223 (17)	/	/	3+
	HFD позиција 1	11.20 (84)	0.385 (20)	-0.109 (20)	/	49.82 (15)	0.57 (31)	3+
узорак после TPD	QSD позиција 1	19.12 (85)	0.363 (14)	0.611 (18)	0.370 (35)	/	/	3+
	QSD позиција 2	3.22 (74)	0.717 (41)	1.11 (12)	0.225 (91)	/	/	2+
	QSD позиција 3	1.09 (29)	0.609 (55)	2.79 (13)	0.15 (18)	/	/	2+
	HFD позиција 1	48.9 (15)	0.0015 (15)	-0.0026 (14)	/	32.872 (11)	0.217 (51)	0
	HFD позиција 2	12.11 (86)	0.602 (18)	-0.030 (16)	/	45.04 (18)	1.85 (51)	2.5+
	HFD позиција 3	9.44 (70)	0.276 (14)	-0.023 (12)	/	48.208 (95)	0.81 (14)	3+
	HFD позиција 4	6.1 (17)	-0.064 (53)	-0.047 (52)	/	28.41 (84)	2.76 (92)	0

^{57}Fe -МС спектар узорка LiAlH_4 са са хидратисаним гвожђе (III) оксидом млевеног 1 min (слика 18 а)) показује главни централни дублет. Овај широки централни дублет фитован са једном QSD, приписан је Fe у оксидационом стању 3+, на основу вредности централног помака ($CS = 0.34 \text{ mms}^{-1}$).

Ова QSD компонента, са очекиваном вредности расподеле квадруполног цепања на $\langle QS \rangle = 0.74 \text{ mms}^{-1}$, има слично просечно квадруполно цепање као и код наночестица гвожђе (III) оксида у суперпарамагнетном (SPM) стању што је показано у раду Тучека и сар. [216]. Значајан допринос овој QSD највероватније потиче од наночестица $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у SPM стању са бројним честицама са већим бројем јона гвожђа на површини и/или присуством дефеката.

QSD-МС параметри добијени у овом испитивању оквирно се слажу са параметрима SPM-хематита Херманека и сар. [217]. Поједини аутори су открили много мање просечно квадруполно цепање $\sim 0.51\text{-}0.56 \text{ mms}^{-1}$ за наночестице SPM-хематита[218][219]. Потврђено је, у случају веома малих честица где велики број површинских јона гвожђа има јак утицај на спектар, да површински јони гвожђа у поређењу са унутрашњим јонима гвожђа показују увећано квадруполно цепање [218].

Присуство дефеката, као што су ОН-групе или ваканције, такође резултује у увећаном квадруполном цепању код хематита изнад температуре суперпарамагнетног блокирања [219]. Не може се у потпуности искључити постојање и других мањих спектралних доприноса

¹⁴ Представљени параметри у табели 12. означавају:

A -релативна област МС подспектра; CS -center shift (помак центра); $\langle QS \rangle$ очекивана вредност расподеле (дистрибуције) квадруполног цепања (енгл. centroid of quadrupole splitting distribution); $\sigma(QS)$ стандардна девијација расподеле квадруполног цепања; ϵ – квадруполни помак у случају комбиноване јаке магнетне или слабе електричне интеракције; $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ – очекивана вредност расподеле хиперфиног магнетног поља; $\sigma(B_{\text{hf}})$ – стандардна девијација расподеле хиперфиног магнетног поља.

Грешке фитовања приказане су у заградама.

спектру који могу потицати од других SPM фаза гвожђе (III) оксида или гвожђе (III) хидроксида [220-223] уколико су оне присутни у узорку, али такви могући појединачни спектрални доприноси се не могу разлучити једни од других, што је последица преклапања њихових могућих спектралних доприноса са QSD расподелом присутном у измереном спектру.

Специфичних шест апсорпционих линија (секстет) које су такође присутне у спектру, фитоване су једном дистрибуцијом хиперфиног магнетног поља (табела 12, HFD позиција 1) и приписане су већим честицама хематита због карактеристичних MC параметара $CS = 0.39 \text{ mms}^{-1}$, $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 50 \text{ T}$ и $\epsilon = 0.11 \text{ mms}^{-1}$, што је слично параметрима за *bulk* $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [220][222][223].

^{57}Fe -MC спектар узорка LiAlH_4 модификованог са хидратисаним гвожђе (III) оксидом након TDP (слика 18 б)) је значајно измењен и веома је сложен спектар. Састоји се од три дистрибуције квадруполног цепања (QSD позиције 1 до 3) и четири дистрибуције хиперфиног магнетног поља (HFD позиције 1 до 4).

HFD позиција 1 је несумњиво приписана присуству фазе $\alpha\text{-Fe}$ (bcc-Fe) у којој је Fe у нултом-валентном стању због типичних MC параметара карактеристичних за метално гвожђе: $CS = 0 \text{ mms}^{-1}$, $\langle B_{\text{hf}} \rangle \sim 33 \text{ T}$ и $\epsilon \sim 0 \text{ mms}^{-1}$ [222][223]. У случају HFD позиције 4, Месбауерови параметри су указали да је ова фаза магнетно уређена ($\langle B_{\text{hf}} \rangle \sim 28 \text{ T}$) са најверовантније кубним окружењем јона ^{57}Fe јер је вредност квадруполног помака (ϵ) за ову позицију блиска нули. С обзиром да је и централни помак за ову позицију близу нулте вредности, ова позиција је приписана bcc-Fe(Al) односно фази металног гвожђа са инкорпорираним атомима алуминијума [224]. HFD позиције 2 и 3 припадају кубно спинелној¹⁵ фази, највероватније фази магнетита, на основу карактеристика MC параметара [222][223][225]. HFD позиција 2 је приписана $\text{Fe}^{2.5+}$ у В-октаедарској позицији док је HFD позиција 3 приписана Fe^{3+} -А-тетраедарској позицији у фази кубног спинела.

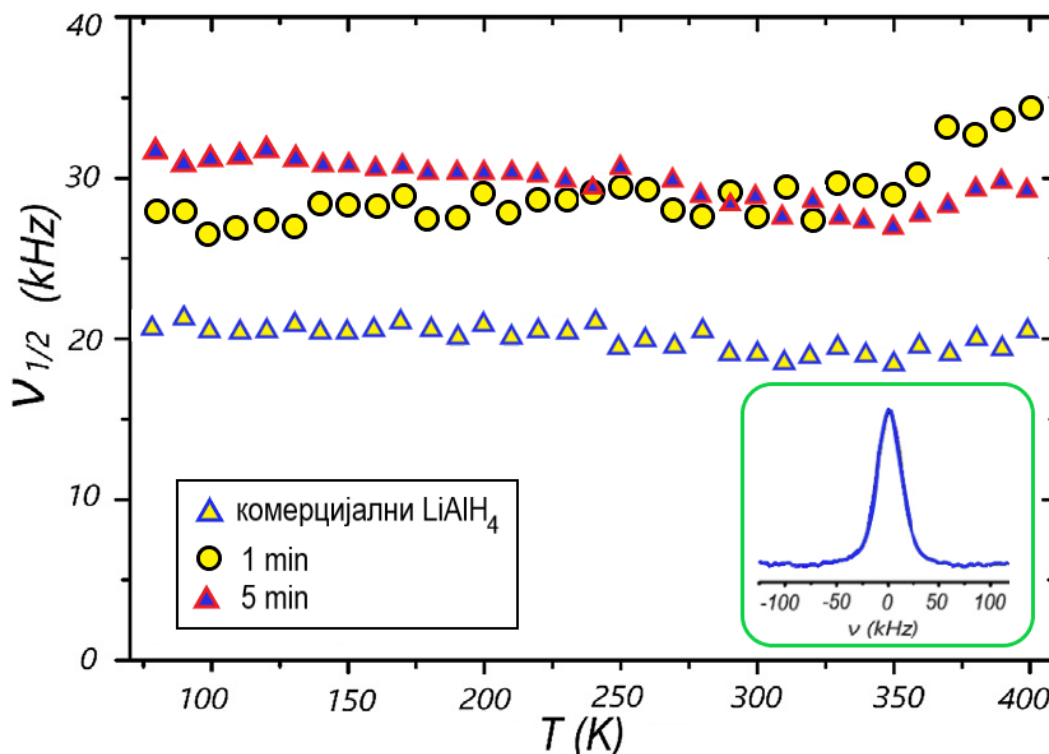
QSD позиција 1 има изразито Fe^{3+} карактер на основу MC параметара централног помака од $CS = 0.36 \text{ mms}^{-1}$. Не могу се разлучити могући појединачни спектрални доприноси који би потицали од SPM фаза гвожђе (III) оксида или гвожђе (III) хидроксида само на основу добијене очекиване вредности расподеле квадруполног цепања за ову QSD позицију. На основу вредности централног помака од 0.72 mms^{-1} и 0.61 mms^{-1} , за QSD позиције 2 и 3 респективно, може се говорити о мешаном Fe^{2+} и Fe^{3+} карактеру ове две расподеле. За расподелу QSD позиције 3, на основу веома велике очекиване вредности квадруполног цепања од $QS = 2.79 \text{ mms}^{-1}$, вероватније је да је Fe^{2+} карактера. За расподелу QSD позиције 2, на основу велике вредности централног помака од 0.72 mms^{-1} , такође је вероватније да је Fe^{2+} карактера.

За сваки од спектралних доприноса, одговарајуће релативне спектралне површине (A) су пропорционалне производу ефективног безумачног фактора одређене Fe позиције и насељености те одређене Fe позиције. Под претпоставком да су ефективни безумачни фактори за различите Fe позиције у узорцима идентични, релативне површине Месбауерових подспектара се могу користити за квантитативну процену релативних количина Fe јона на различитим позицијама у узорцима. Међутим, у општем случају ефективни безумачни фактори нису идентични за различите кристалографске позиције у једној фази, нити за различите фазе. Тако да се у случају фаза које садрже Fe, у мереним узорцима пре и након TPD, може дати само груба процена, да је значајан удео јона Fe променио своје валентно стање са 3+ пре TPD у 0 и 2+ после TPD.

Док XRD и MC пружају увид у структуру и састав система, NMR са друге стране, омогућава испитивање локалне динамике у систему.

¹⁵ спинели представљају класу минерала хемијске формуле AB_2X_4 која кристалише у кубном кристалном систему; X представља анјоне (нпр. O, S) а катјони A и B заузимају нека или сва октаедарска и тетраедарска места у решетки.

Код LiAlH_4 , је било од интереса проверити да ли локална покретања имају утицај на процес декомпозиције и на који начин додаток катализатора може утицати на ово покретање. Слика 19 приказује протонску NMR линију за комерцијални LiAlH_4 и узорке модификованог LiAlH_4 млевених 1 min и 5 min.



Слика 19. Ширина протонске NMR линије (ширина на полувисини) у зависности од температуре за три узорка. Дијаграм у доњем десном углу слике приказује протонски спектар узорка који је млевен 5 min, снимљен на 400 K.

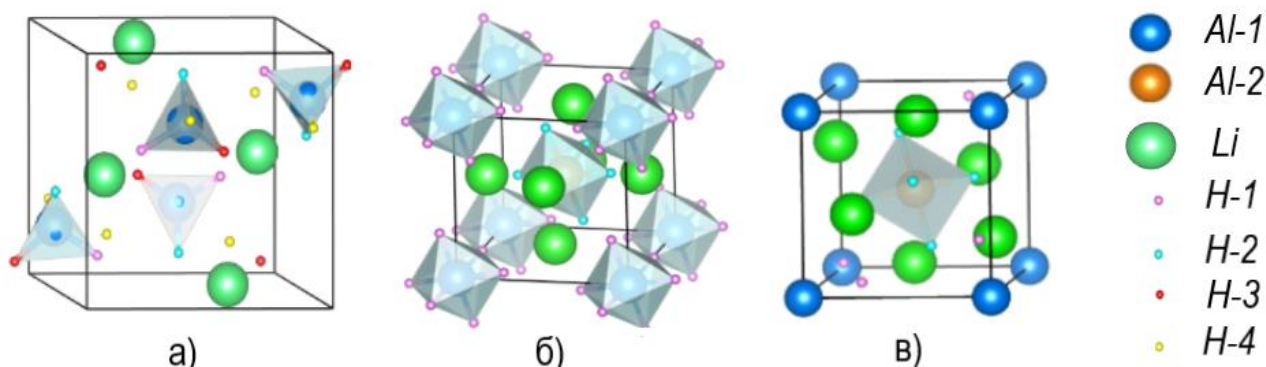
Са динамичке тачке гледишта, на ниским температурама нема молекулских кретања, што се може замислити као да су сви атоми „замрзнути“ у својим позицијама. Загревањем, AlH_4 тетраеди почињу да ротирају око различитих оса. Овај процес је термално активиран. Већим порастом температуре, оне се одвајају од структуре, што доводи до декомпозиције. У сродним студијама бор-хидридних материјала било је могуће издвојити енергије активације за ротације BH_4 тетраедара око различитих оса из анализе температурске зависности од T1 [226][227].

Почетак кретања је такође био очигледан из облика протонског NMR спектра, који је широк на ниским температурама због диполних интеракција, а постаје ужи при загревању јер кретања делимично усредњују те интеракције. Супротно овој идеалној слици, испоставља се да присуство Fe_2O_3 и нечистоћа у комерцијалном узорку прекрива већину динамичких ефеката. Кроз температурски опсег, NMR спектар је широк, а облик линије се не мења значајно са температуром (слика 19). Линија има Гаусов облик, са ширином на полувисини око 20 kHz за комерцијални узорак и око 30 kHz за два млевена узорка. Температурска зависност спин-решетка релаксације је слична за сва три узорка, са T1 благо испод 100 ms, и температурски независна изузев за високе температуре (изнад 350 K) када постају дуже.

Очигледно, главни механизам релаксације представља купловање (спајање) спинова са парамагнетним центрима у систему, које у оба млевена узорка уноси Fe_2O_3 , али вероватно и трагови парамагнетних нечистоћа у комерцијалном LiAlH_4 . Енергије активације за ротације AlH_4 тетраедара нису стога могле бити издвојене.

5.2.3. Теоријско (DFT) испитивање LiAlH_4 и Li_3AlH_6 – Кристална структура и термодинамика

Кристалне структуре Li-аланата су приказане на слици 20.



Слика 20. Кристалне структуре Li-аланата: а) LiAlH_4 , полиедри око Al-1; б) Li_3AlH_6 - полиедри око Al-1 и Al-2; в) Li_3AlH_6 - полиедар око Al-2

Сваки Li атом је окружен са пет AlH_4 тетраедара, и везан је са по једним H атомом из сваког тетраедра (слика 20а)). Кристална структура Li_3AlH_6 (слика 20б)) се састоји из изолованих $[\text{AlH}_6]^{3-}$ октаедара повезаних са 6-координативним Li атомима. Анјонско уређење започиње трансформацију (благо закренут тетраедарски анјон AlH_4 се трансформише у октаедарску структуру $[\text{AlH}_6]^{3-}$) већ током током мљења а наставља и касније, током декомпозиције на повишеним температурама.

Оптимизовани структурни параметри добијени у овом испитивању као и структурни параметри приказани у раније публикованим истраживањима приказани су у табели 13.

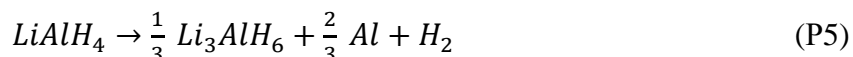
Табела 13. Структурни параметри LiAlH_4 и Li_3AlH_6 добијени DFT прорачунима (FPLAPW+lo) на 0 K и литературни, експериментално добијени структурни параметри

Просторна група	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Оптимизоване атомске позиције
LiAlH_4 $P2_1/c$	4.780 4.817 [228] 4.845 [229]	7.644 7.802 [228] 7.826 [229]	7.698 7.821 [228] 7.917 [229]	Al (0.8985 0.0797 0.2019) Li (0.6925 0.3323 0.4659) H-1 (0.7168 0.1019 0.0990) H-2 (0.8933 0.2037 0.3748) H-3 (0.0587 0.1402 0.0802) H-4 (0.6925 0.4575 0.2609)
Li_3AlH_6 $R-3$	7.915 8.113 [201] 8.071 [230]	7.915 8.113 [201] 8.071 [230]	9.313 9.570 [201] 9.513 [230]	Al-1 (0.0000 0.0000 0.0000) Al-2 (0.5000 0.5000 0.5000) Li (0.9346 0.4382 0.7501) H-1 (0.2965 0.0741 0.9300) H-2 (0.2035 0.4095 0.5483)

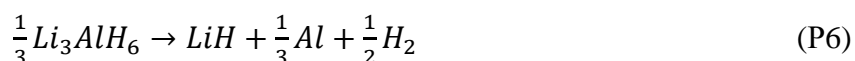
Међуатомска растојања најближих атома суседа у LiAlH_4 и Li_3AlH_6 дата су у Прилогу 2 (табела П2-1 и П2-2, респективно).

Енталпије формирања LiAlH_4 и Li_3AlH_6 (у односу на елементе у њиховом референтном стању) су у доброј сагласности са раније објављеним истраживањима што је приказано у Прилогу 2 (табела П2-3).

LiAlH_4 је стабилан у амбијенталним условима услед споре кинетике трансформације у Li_3AlH_6 . Међутим, на вишим температурама, LiAlH_4 пролази кроз три ступња декомпозиције [231]. Током првог, LiAlH_4 се разлаже на Li_3AlH_6 (реакција *P5*) при чему се ослобађа 5.3 wt% H_2 у температурском опсегу 150 °C-175 °C [196][232]:



Први ступањ декомпозиције праћен је реакцијом (P6) у којој се ослобађа 2.6 wt% H_2



Реакције *P5* и *P6* се за практичну примену складиштења водоника могу постићи, с обзиром да се одвијају на релативно ниским температурама (160°C - 210°C) [203].

У студији [203] је испитиван Ti-допиран LiAlH_4 који је показао реверзибилност под ниским притиском водоника од 4 МПа.

Изнад 300°C, LiH и Al образују LiAl [233] што је приказано реакцијом *P7* у којој се ослобађа још 2.6 wt% H_2 .

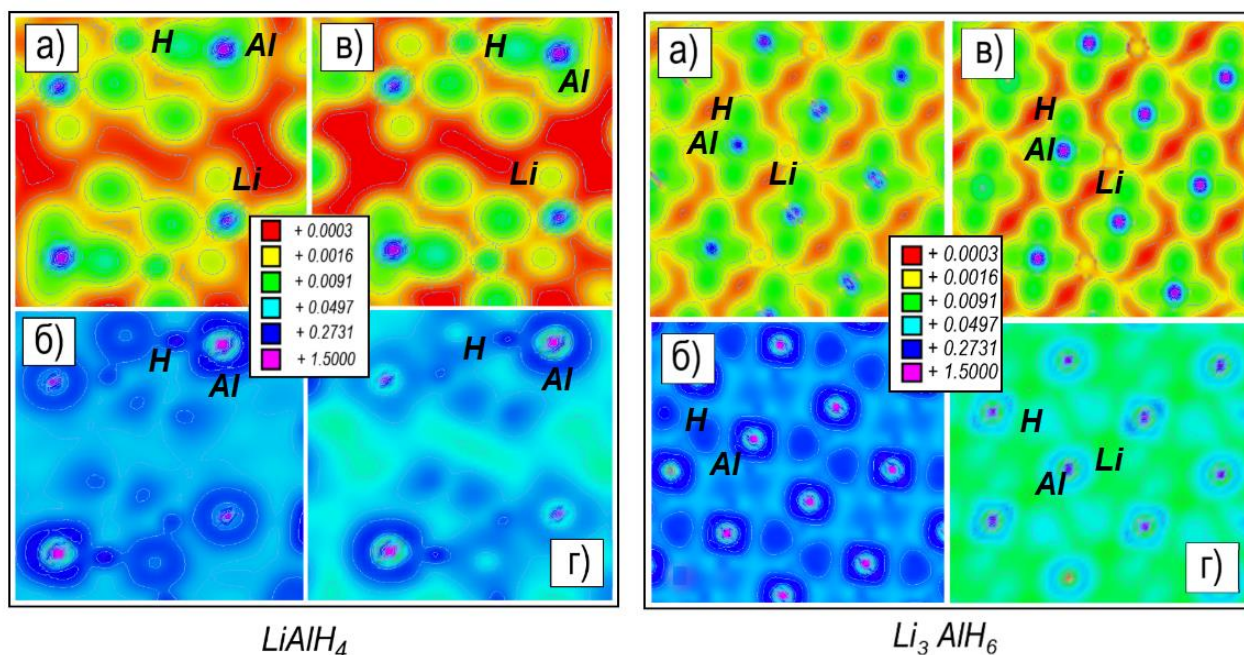


Израчунате вредности десорпционе енергије (коришћењем комплетног потенцијала) су 7.5 kJ/mol H_2 и 30.4 kJ/mol H_2 , за реакције *P5* и *P6*, респективно. Добијене вредности су у сагласности са вредностима израчунатим на 0К [234]. Израчунате енергије десорпције су добра апроксимација енталпија ових реакција, обзиром да се вибрациона енергија нулте тачке (ZPE) и други доприноси искључују [147]. Резултати су у сагласности са експерименталним вредностима за LiAlH_4 (3.5kJ/mol H_2) и Li_3AlH_6 (28.9kJ/mol H_2) при амбијенталним условима (298 K) [212].

Преглед литературе показује у многим случајевима да се кинетика десорпције може убрзати контролисањем величине честица (мања величина честице - већа каталитичка активност) [235-237] и повећањем односа површине честице према запремини, чиме се обезбеђује већи број места нуклеације и подстичући брзу дифузију водоника [238], али и употребом одговарајућих катализатора [41].

5.2.4. Електронска структура LiAlH_4 и Li_3AlH_6

Слика 21 приказује густине наелектрисања у појединим пресецима за LiAlH_4 и Li_3AlH_6 добијене коришћењем GGA-PBE и ТВ-mBJ апроксимација.

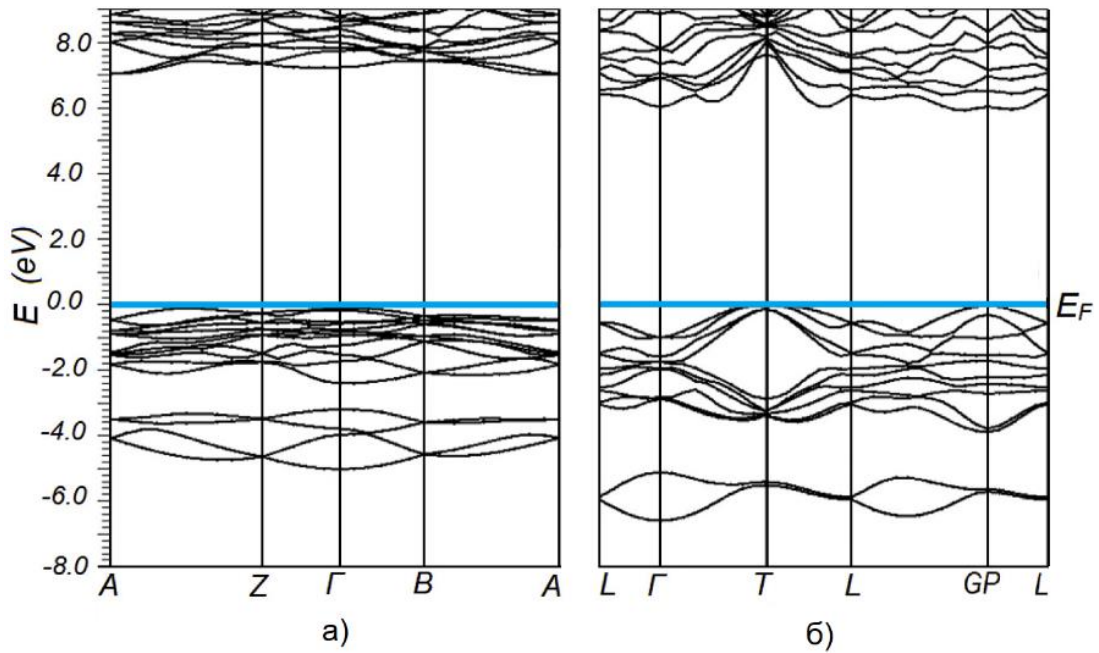


Слика 21. 2D равни расподеле наелектрисања (дате у $\text{e}/\text{\AA}^3$) за LiAlH_4 и Li_3AlH_6 у равни (110). За оба хидрида слике приказују а) валентну зону (GGA-PBE), б) проводну зону (GGA-PBE), в) валентну зону (ТВ-mBJ), г) проводну зону (ТВ-mBJ).

Резултати су у сагласности са раније објављеном студијом о примени ТВ-mBJ потенцијала у случају AlH_3 [82]. Електронегативнији елемент ће имати већи удео електрона и делимично негативно наелектрисање да одражава ову већу густину електрона. Мање електронегативни елемент ће имати делимично позитивно наелектрисање да одражава недостатак електронске густине.

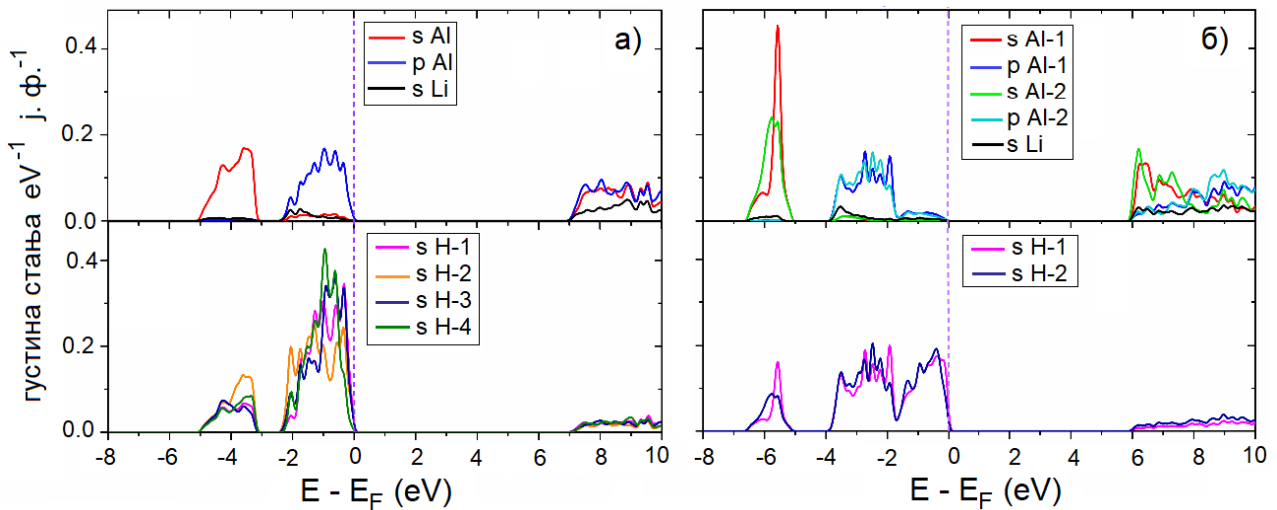
Места са већом густином наелектрисања припадају атому Al због већег удела електрона. На местима атома Li (који је мање електронегативан у односу на Al) одражава се недостатак електронске густине у простору између атома водоника, што је интензивније изражено у случају Li_3AlH_6 . С обзиром на већу густину наелектрисања, јонска веза између Al-H у LiAlH_4 је израженија у поређењу са Li-H јонском везом. Веза између Li и AlH_4 код LiAlH_4 , и Li и AlH_6 код Li_3AlH_6 је јонска, међутим веза између Al и H у оба једињења дели и ковалентни и јонски карактер, као што је описано и у литератури [239][240].

Слика 22 показује дијаграм зонске структуре добијен коришћењем ТВ-mBJ потенцијала за LiAlH_4 и Li_3AlH_6 .



Слика 22. Зонски структурни дијаграми за: а) LiAlH_4 и б) Li_3AlH_6 добијени коришћењем ТВ- $m\text{VJ}$ потенцијала. Плава линија означава Фермијеву енергију која је постављена у нули (0 eV)

Слика 23 приказује парцијалне густине стања за оба хидрида; примећује се разлика у везивању нееквивалентног атома H, што је посматрано и у израчунатим кохезионим енергијама (табела 14). Валентна зона има две области (код оба једињења); на нижим енергијама су Al s-стања, док се у области на вишим енергијама, ближе врху валентне зоне, налазе Al p-стања.



Слика 23. Парцијалне густине електронских стања по јединици формуле хидрида добијене коришћењем ТВ- $m\text{VJ}$ потенцијала: а) LiAlH_4 и б) Li_3AlH_6

Врхом валентне зоне доминирају H-s и Al-p стања са доминантним доприносом H-s стања у оба једињења. Испитивана једињења су материјали са широким енергетским процепом са две одвојене области у валентној зони. LiAlH_4 показује испреплетане тракасте структуре указујући на локализоване електроне у односу на Li_3AlH_6 који показује дисперзивније тракасте структуре на врху валентне зоне, сагласно студији [121].

На основу тракасте структуре испитивани хидриди су индиректни полупроводници (не види се директан енергијски процеп између валентне и проводне зоне). Израчунате ТВ- $m\text{VJ}$ ширине забрањених зона су 7.02eV за LiAlH_4 и 5.96eV за Li_3AlH_6 , што је упоредиво са GW_{core}

вредностима из литературе (Прилог 2, табела П2-4). Оба хидрида припадају групи *p*-типа материјала.

Због доминантног доприноса Н-*s* стања у валентној зони, ови материјали су сматрани за *s*-хидриде, према класификацији Каразанова и сар. [165].

5.2.5. Дестабилизација LiAlH_4 и Li_3AlH_6 – Теоријско (DFT) испитивање

Дестабилизација хидридних материјала разматра се као приступ за превазилажење појединих недостатака, попут споре кинетике десорпције водоника и високе термодинамичке стабилности; може се остварити механички и/или допирањем [241][242][50]. У испитивању LiAlH_4 није проучаван утицај металних допаната на свим могућим позицијама као у случају AlH_3 . У овом случају би метални допанати поред супституције алуминијумовог атома могли да супституишу и Li, или да се интерстицијално уграде у близини једног од метала.

У случају супституције/интерстиције у околини Al очекивани су исти локални ефекти као код испитиваних алана. Са друге стране, општи ефекат допирања металним поливалентним јонима је, како је експериментално такође закључено, трансфер наелектрисања. Из тог разлога је, као један од ефеката допирања разматрана промена наелектрисања јединичне ћелије хидрида и последична дестабилизација која се може повезати са великим бројем допаната, укључујући и оксиде прелазних метала.

С обзиром на испитивања објављена у литератури а која се тичу утицаја металних допаната на десорпционе особине комплексних металних хидрида (нпр. $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ [193]), може се очекивати исти тренд у смислу дестабилизације хидрида и брже десорпције. Позитиван учинак допаната Ti на $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ огледа се у снижавању температуре десорпције водоника [193]. Вахо и сар. [243] су закључили да Si узрокује дестабилизацију MgH_2 и LiH и снижава енталпије дехидрогенације LiH/Si (120 kJ/mol H_2) у односу на немодификовани LiH (190 kJ/mol H_2).

Експериментална испитивања локалне структуре у оквиру ове тезе су показала промене оксидационог стања гвожђа, односно трансфер електрона на Fe_2O_3 током десорпције водоника из LiAlH_4 модификованог гвожђе (III) оксидом.

У студији Амаме и сар. [244] истиче се да редукција Ti^{4+} и Ti^{3+} као и раздвајање (сагрегација) Li^+ на површини LiAlH_4 током млевења игра кључну улогу у олакшаној десорпцији водоника.

Додатно, NMR испитивања су показала присуство парамагнетних центара не само у $\text{LiAlH}_4 + 5 \text{ wt\% Fe}_2\text{O}_3$ већ и у комерцијалном LiAlH_4 . Присуство нечистоћа у комерцијалном узорку LiAlH_4 објашњава снижавање температуре десорпције која је примећена у поређењу са литературним подацима. За објашњење механизма дејства оксида прелазних метала и разних примеса уопште, а на основу уоченог преноса наелектрисања током десорпције водоника, изведени су додатни DFT прорачуни коришћењем псеудопотенцијала.

Пелес и сар. [192] истичу да су дефекти који настају као последица уклањања водоника у NaAlH_4 позитивно или негативно наелектрисани, и да због тога енергије формирања дефеката (ваканција) зависе од Фемијевог нивоа.

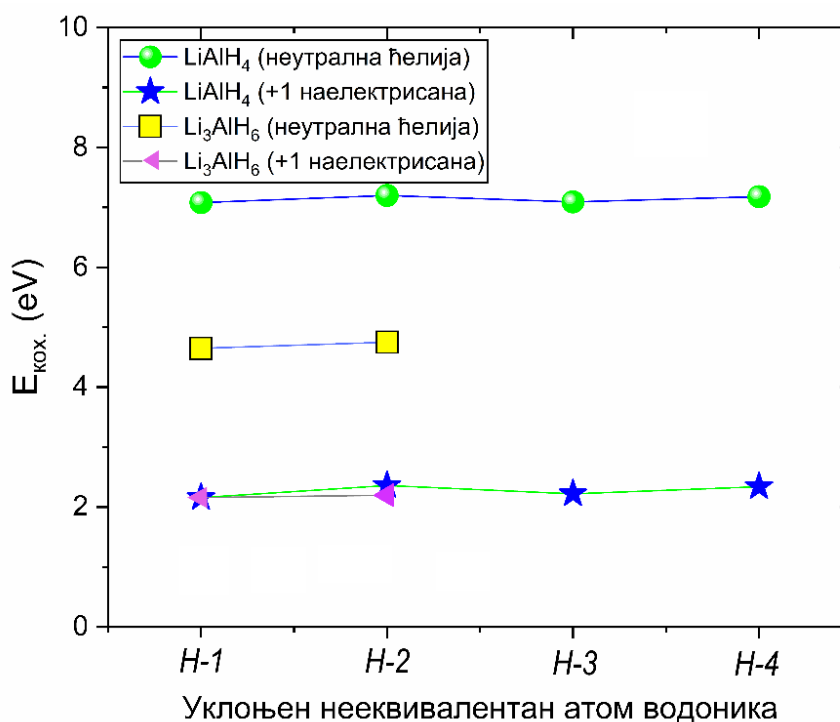
Дестабилизација, која је резултат позитивног наелектрисања LiAlH_4 и Li_3AlH_6 , испитана је израчунавањем енергије која је потребна да се уклони нееквивалентни атоми H из неутралних и позитивно наелектрисаних суперћелија. Уклањањем електрона из испитиваних хидрида, структура се дестабилише, тако да је уклањање H атома из наелектрисане структуре енергијски повољније. Ово се види на основу кохезионих енергија израчунатих за нееквивалентне H атоме што је приказано у табели 14. Овај ефекат је израженији у случају

LiAlH₄ него код Li₃AlH₆, али интересантно је да су кохезионе енергије након наелектрисања ћелија упоредиве у оба хидрида – у распону од 2.16 eV до 2.36 eV (табела 14).

Табела 14. Кохезионе енергије водоника E_{кох.} (eV) за неутралну и наелектрисану кристалну ћелију испитиваних хидрида (узимајући да теоријска вредност енергије изолованог атома H износи 13.6 eV)

Хидрид	Уклоњени H атом	E _{кох.} (eV)	
		Неутрална ћелија	Позитивно наелектрисана ћелија (+1)
LiAlH ₄	H-1	7.08	2.16
	H-2	7.20	2.36
	H-3	7.09	2.22
	H-4	7.18	2.34
Li ₃ AlH ₆	H-1	4.65	2.16
	H-2	4.75	2.20

Слика 24 приказује кохезиону енергију неопходну за уклањање нееквивалентних атома H из неутралне и наелектрисане ћелије испитиваних хидрида.



Слика 24. Кохезионе енергије потребне да се уклони нееквивалентан H атом из неутралне и позитивно наелектрисане кристалне ћелије испитиваних Li-аланата

Уклањање једног електрона из модел суперћелије огледа се у повећању дужине везе Al-H у LiAlH₄ за 0.02 Å до 0.05 Å. Добијени резултати указују на начин на који се термодинамика ових материјала може дизајнирати (тј. прилагодити) у одређеном смеру – атоми H ће бити слабије везани уколико дестабилизација укључује пренос наелектрисања са хидрида.

Десорпција водоника из LiAlH₄ + 5 wt% Fe₂O₃ у уском температурском интервалу указује на сличну стабилност H атома, што је у сагласности са израчунатим кохезионим енергијама H атома у позитивно наелектрисаним ћелијама.

Дискутујући добијене теоријске и експерименталне резултате, утицај Fe_2O_3 треба нагласити. У одељку о понашању модификованог узорка при десорпцији водоника, показано је да увођење 5 wt% Fe_2O_3 током мљења LiAlH_4 у трајању од 1 min води значајној промени понашања при десорпцији водоника, односно долази до снижавања почетне температуре десорпције водоника са 150 °C за LiAlH_4 [213] на 143 °C док је температура другог десорпционог пика 153 °C, што је знатно ниже од 210 °C код чистог LiAlH_4 [203][213].

Резултати МС приказани у одељку 5.2.2. *Локална структура и динамичка студија* показују да су се пре TPD атоми Fe налазили у Fe^{3+} стању, док се након десорпције валентно стање значајног дела јона гвожђа редуковало до Fe^{2+} и Fe^0 . Током процеса мљења, честице допанта су се дисперговале на LiAlH_4 тако да допант има улогу катализатора омогућавајући тако бржу дехидрогенацију. На основу ових главних закључака као и DFT резултата може се закључити да Fe_2O_3 дестабилише LiAlH_4 и побољшава десорпцију водоника захваљујући удруженом ефекту мљења (који води ка термалној активацији и постојању дефеката у површинском слоју) и преносу наелектрисања са LiAlH_4 и Li_3AlH_6 на Fe_2O_3 (што узрокује слабљење везивања атома H).

6. ЗАКЉУЧАК

У раду је приказана опсежна студија теоријског и експерименталног испитивања перспективних материјала у области складиштења водоника којима се поклања пажња као делу развоја водоника као горива. Последњих година сведоци смо загађења ваздуха и ефекта стаклене баште који делују на глобално загревање те је употреба водоника као новог погонског средства (носача енергије), које ће, у комбинацији са обновљивим изворима енергије, заменити конвенционалне изворе енергије (угаљ и нафту), идеал коме се тежи у најближој будућности.

Испитивани материјали у дисертацији припадају класи металних хидрида (полиморфи AlH_3) и комплексних металних хидрида (LiAlH_4). Коришћењем напредних компјутерских метода и експерименталних техника, дизајниране су структурне и електронске особине испитиваних хидрида како би се што успешније одговорило на проблематику у области складиштења водоника и омогућила примена у неким другим областима дајући научни допринос области физике чврстог стања.

Коришћењем теорије функционала густине испитана су три најчешће синтетисана алана: α -, β - и γ - AlH_3 , у циљу појашњења њихових специфичности и потенцијалног побољшања особина у сврху складиштења водоника и примене у водоничној електроници. Студија је усмерена ка детаљном испитивању електронске структуре посматраних алана. Одступања између теоријски добијених и експериментално објављених резултата у погледу структурних особина су мање од 2%, што је у рангу прецизности коришћене стандардне методе (GGA-DFT). Добијене енталпије формирања ових алана (-7.6 kJ/mol H_2 , -10.4 kJ/mol H_2 , -7.3 kJ/mol H_2 за α -, β - и γ - AlH_3 , респективно) су у сагласности са другим теоријским резултатима добијеним коришћењем DFT. Израчуната енергија енергијског процепа за α - AlH_3 (4.38 eV) добијена коришћењем ТВ-mBJ потенцијала је упоредива са литературним подацима, док су за β - и γ - AlH_3 израчунате енергије енергијског процепа 6.04 eV и 5.44 eV, респективно, по први пут објављене у литератури и представљају значајан научни допринос и основу за даља испитивања. Употреба ТВ-mBJ потенцијала унапредила је процену енергије енергијског процепа за α - AlH_3 и указала на слагање са G_0W_0 методом. Неходна су додатна експериментална испитивања да би се проверио (а могуће и потврдио позитиван) учинак ТВ-mBJ потенцијала и на друге полиморфе AlH_3 . На основу главних карактеристике зонске структуре, закључено је да су испитани алани s-типа и да представљају полупроводнике са великим енергијским процепом, док је директан енергијски процеп уочен код α -полиморфа.

На основу дискусије о јачини веза испитиваних алана, закључује се да се јача веза огледа у негативнијем наелектрисању на атому H, што је и потврђено након интеграције кривих густине електронских стања. Бадерова анализа је потврдила претежно јонски карактер интеракција између атома Al и H. У случају β - AlH_3 показана је највећа промена Бадеровог наелектрисања након увођења ТВ-mBJ потенцијала (2.64e за Al и -0.88e за H). Анализа зонске структуре указала је на различиту природу испитиваних полиморфа по питању различитог степена дисперзивности тракастих структура, које потичу од локализованих и делокализованих електрона. Јака интеракција између Al-p и H-s стања омогућила је формирање дисперзивнијих тракастих структура у случају β - у односу на γ - AlH_3 али и већи енергијски процеп. Већа делокализација електрона у α - полиморфу (у односу на β - и γ -) имплицира на потенцијално добру електричну проводљивост материјала.

Поред великог гравиметријског капацитета за складиштење водоника, AlH_3 полиморфи могу имати и друге примене које су у вези са мобилности електрона. Управо је анализа зонске структуре полиморфа AlH_3 указала на нове смернице у смислу унапређивања ових материјала и представила темељ за продубљивање стечених сазнања о структурним и електронским

особинама α - и β - AlH_3 . Теоријски је испитан утицај допаната на ове полиморфе, где су као допанти испитани Li (у циљу корелације са LiAlH_4 који је већ широко познат као врло атрактиван кандидат за примену у области складиштења) а затим изабраним атомима прелазних метала. Приказани резултати, добијени у овом делу тезе, су указали на значајне модификације особина AlH_3 полиморфа када се они допирају супституционо и интерстицијално. Дискутовне су промене у међуатомским растојањима које су се јавиле као последица допирања, као и квантитативна анализа преноса наелектрисања.

Супституција Al атома, атомима Ti, Sc и Zr представља најбољи начин да се моделују ови материјали. За интерстицијалне случајеве разматрана је кинетика десорпције, закључено је да ови допанти утичу на дестабилизацију испитиваних алана. Супституционо и интерстицијално допирање са Li, Cu, Ti, Zr утицало је на опадање (смањење) преноса наелектрисања на околне H атоме у испитиваним аланима, у поређењу са преносом наелектрисања у чистим аланима (пре допирања). Поред теоријских разматрања који указују на могућности развоја ових материјала, комбинованим теоријским и експерименталним истраживањима проучаван је комплексни метални хидрид LiAlH_4 , заснован на AlH_3 .

За експериментално испитивање утицаја допанта на десорпцију водоника и локалне структуре изведена је механохемијска модификација LiAlH_4 са 5 wt% Fe_2O_3 . У случају модификованог узорка, примећено је побољшање десорпционих особина у односу на комерцијални LiAlH_4 . Први и други десорпциони пикови модификованог узорка јављају се на нижим температурама: 143 °C и 154 °C, у односу на 150 °C и 210 °C у случају комерцијалног LiAlH_4 . У односу на литературне податке о десорпцији, у овој студији не само да је постигнута десорпција приближно исте количине водоника на нижим температурама већ је и краћи интервал синтезе: 1 min млевења (литература: испод 200°C 7.47 wt% за LiAlH_4 млевеног 30 min и 7.5 wt% у случају Ti-допираног LiAlH_4 млевеног 20min).

Механизам ове поспешене (тј. олакшане) десорпције је даље испитан комбинацијом експерименталног и теоријског приступа. Дестабилизација LiAlH_4 је проучавана теоријски (уклањањем H атома у неутралној и позитивно наелектрисаној суперћелији) и експериментално. Испитивање модификованог узорка пре и након десорпције водоника путем ^{57}Fe МС открило је значајне промене у локалном окружењу и валентном стању јона гвожђа. Након TPD, несумњиво је показано присуство α -Fe у којој је Fe у нултом-валентном стању. У случају фаза које садрже Fe, у узорцима пре и након TPD, дата је груба процена, да је значајан удео јона Fe променио своје валентно стање са Fe^{3+} пре TPD у Fe^0 и Fe^{2+} после TPD. У сврху посматрања локалне динамике система коришћена је NMR. На нижим температурама нису примећена молекулска кретања; док су се загревањем училе ротације AlH_4 тетраедара. Парамагнетни центри који се повезују са нечистоћама, примећени су и у случају коришћеног комерцијалног узорка.

Промене валентног стања гвожђа током дехидрогенације могу бити индикатор преноса наелектрисања који узрокује дестабилизацију LiAlH_4 и Li_3AlH_6 , што је испитано и теоријски и може послужити као смерница за различита допирања/модификације ових материјала. Показано је да уклањање једног електрона из суперћелије доводи до значајног смањења кохезионе енергије свих водоникових атома у оба хидрида. Израчунате енергије десорпције добијене за коришћењем GGA-PBE апроксимације у случају испитиваних Li-аланата су 7.5 kJ/molH₂ и 30.4 kJ/molH₂ (за LiAlH_4 и Li_3AlH_6 , респективно), што је у складу са објављеним литературним подацима. На основу прорачуна који укључују ТВ-mBJ, хидриди LiAlH_4 и Li_3AlH_6 су класификовани као материјали са широким енергијским процепом (7.02 eV и 5.96 eV, респективно). Као и у случају испитивања чистих полиморфа AlH_3 установљено је да ТВ-mBJ потенцијал код LiAlH_4 и Li_3AlH_6 сужава валентну зону, у односу на стандардни метод испитивања (GGA-PBE).

7. ЛИТЕРАТУРА

- [1] C.B.Field, V.R. Barros, D.J. Dokken, K.J. Mach, M.D. Mastrandrea, T.E. Bilir, M. Chatterjee, K.L. Ebi, Y.O. Estrada, R.C. Genova, B. Girma, E.S. Kissel, A.N. Levy, S. MacCracken, P.R. Mastrandrea, L.L. White (eds.), *Climate Change 2014: Impacts, adaptation and vulnerability. Contribution of working group II to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, Cambridge: University Press: Cambridge; United Kingdom and New York, NY, USA, ISBN 978-1-107-64165-5 (2014) 1132
- [2] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catal. Today* 139(4) (2009) 244-260.
- [3] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D. J. Siegel, High-capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 656–675.
- [4] US Department of Energy. [Online] <http://www.energy.gov/>.
- [5] G.K. Dimitrakakis, E. Tylianakis, G. E. Froudakis, Pillared graphene: a new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage, *Nano Lett.* 8(10) (2008) 3166-70.
- [6] A. Züttel, Materials for hydrogen storage, *Mater. Today* 6(9) (2003) 24-33.
- [7] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature* 414 (2001) 353–358.
- [8] A. Züttel, Hydrogen storage and distribution systems, *Mitig. Adapt. Strat. Glob. Change* 12 (2007) 343–365.
- [9] E. Akiba, Hydrogen-absorbing alloys, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4(1999) 267–272.
- [10] G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *J. Alloys Compd.* 293-295 (1999) 877-888.
- [11] W. Grochala, P.P. Edwards, Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen, *Chem. Rev.* 104 (2004) 1283–1315.
- [12] S. Hynek, W. Fuller, J. Bentley, Nitrogen doped graphene as potential material for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energ.* 22 (1997) 601–610.
- [13] A.C. Dillon, M.J. Heben, Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future, *Appl. Phys. A—Mater. Sci. Process* 72 (2001) 133-142.
- [14] A. Züttel, C. Nutzenadel, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, A. Weidenkaff, T. Kiyobayashi, Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures, *J. Alloys Compd.* 330 (2002) 676–682.
- [15] M. Hirscher, B. Panella, Nanostructures with high surface area for hydrogen storage, *J. Alloys Compd.* 404 (2005) 399–401.
- [16] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature* 386 (1997) 377–379.
- [17] Y. Ye, C.C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A.G. Rinzler, D. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2307–2309.
- [18] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan, High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures, *Science* 285(5424) (1999) 91-93.
- [19] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, *Science* 286 (1999) 1127–1129.
- [20] H. Kajjura, S. Tsutsui, K. Kadono, M. Kakuta, M. Ata, Y. Murakami, Hydrogen storage capacity of commercially available carbon materials at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1105–1107.
- [21] C. Park, P.E. Anderson, A. Chambers, C.D. Tan, R. Hidalgo, N.M. Rodriguez, Carbon nanostructures: An efficient hydrogen storage medium for fuel cells, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10572–10581.

- [22] Y. Kojima, Y. Kawai, A. Koiwai, N. Suzuki, T. Haga, T. Hioki, K. Tange, Hydrogen storage property of nanoporous carbon materials prepared from rice husks, *J. Alloys Compd.* 421 (2006) 204–208.
- [23] R. Ma, Y. Bando, H. Zhu, T. Sato, C. Xu, D. Wu, Hydrogen uptake in boron nitride nanotubes at room temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 124(26) (2002) 7672–7673.
- [24] US Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and The Freedom CAR and Fuel Partnership, Targets for onboard hydrogen storage systems for light-duty vehicles, September 2009, 1-22 [https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf]
- [25] J. Cieslik, P. Kula, R. Sato, Performance of containers with hydrogen storage alloys for hydrogen compression in heat treatment facilities, *J. Alloys Compd.* 509(9)(2011) 3972-3977.
- [26] F. Ding, B. I. Yakobson, Challenges in hydrogen adsorptions: from physisorption to chemisorption, *Front. Phys.* 6(2) (2011) 142-150.
- [27] DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles. [<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>]
- [28] M. Hirscher, V.A. Yartys, M. Baricco, J.B. von Colbe, D. Blanchard, R.C. Bowman Jr., D.P. Broom, C.E. Buckley, F. Chang, P. Chen, Materials for hydrogen-based energy storage—past, recent progress and future outlook, *J. Alloys Compd.* 827 (2020) 153548.
- [29] R. Paggiaro, P. Bénard, W. Polifke, Cryo-adsorptive hydrogen storage on activated carbon. I: Thermodynamic analysis of adsorption vessels and comparison with liquid and compressed gas hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 35 (2010) 638–647.
- [30] Y. Liu, H. Kabbour, C.M. Brown, D.A. Neumann, C.C. Ahn, Increasing the density of adsorbed hydrogen with coordinatively unsaturated metal centers in metal-organic frameworks, *Langmuir* 24 (2008) 4772–4777.
- [31] N.C. Gallego, L. He, D. Saha, C.I. Contescu, Y.B. Melnichenko, Hydrogen confinement in carbon nanopores: Extreme densification at ambient temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 13794–13797.
- [32] R. Chahine, T.K. Bose, Characterization and optimization of adsorbents for hydrogen storage, *Hydrog. Energy Prog.* XI 6(2) (1996) 1259–1264.
- [33] A. Ahmed, S. Seth, J. Purewal, A. G. Wong-Foy, M. Veenstra, A. J. Matzger, D. J. Siegel, Exceptional hydrogen storage achieved by screening nearly half a million metal-organic frameworks, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–9.
- [34] J. Goldsmith, A.G. Wong-Foy, M.J. Cafarella, D.J. Siegel, Theoretical limits of hydrogen storage in metal–organic frameworks: Opportunities and trade-offs, *Chem. Mater.* 25 (2013) 3373–3382.
- [35] A. C. Switendick, Band structure calculations for metal hydrogen systems, *Z. Phys. Chem. N. F.* 117 (1979) 89-112.
- [36] D. J. Westlake, A geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of LaNi₅, LaNi₄Al and LaNi₄Mn, *J. Less-Common Met.* 91 (1983) 275-292.
- [37] J. Zhang, Y.N. Huang, C.G. Long, D.W. Zhou, J.S. Liu, Density functional study of Mg₂FeH₆ complex hydride, *Mater. Sci.-Poland* 28 (1) (2010) 357-366.
- [38] H.-W. Li, Y. Yan, S. Orimo, A. Züttel, C. M. Jensen, Recent progress in metal borohydrides for hydrogen storage, *Energies* 4 (2011) 185-214.
- [39] P. Chen, M. Zhu, Recent progress in hydrogen storage, *Mater. Today* 11(12) (2008) 36–43.
- [40] K. Yvon, Complex transition-metal hydrides, *Chimia* 52(10) (1998) 613-619.
- [41] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials, *J. Alloys Compd.* 253-254 (1997) 1-9.
- [42] B. Bogdanović, R. A. Brand, A. Marjanović, M. Schwickardi, J. Tölle, Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials, *J. Alloys Compd.* 302(1-2) (2000) 36-58.

- [43] D. A. Mosher, S. Arsenault, X. Tang, D. L. Anton, Design, fabrication and testing of NaAlH₄ based hydrogen storage systems, *J. Alloys Compd.* 446-447 (2007) 707-712.
- [44] J. J. Reilly, R. H. Wiswall, Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2254-2256.
- [45] J. J. Vajo, S. L. Skeith, Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH₄, *J. Phys. Chem. B* 109(9) (2005) 3719-22.
- [46] A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, Hydrogen storage properties of LiBH₄, *J. Alloy. Compd.* 356-357 (2003) 515-520.
- [47] D. J. Siegel, C. Wolverton, V. Ozoliņš, Thermodynamic guidelines for the prediction of hydrogen storage reactions and their application to destabilized hydride mixtures, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 76(13) (2007) 134102.
- [48] S. V. Alapati, J. K. Johnson, D. S. Sholl, Using first principles calculations to identify new destabilized metal hydride reactions for reversible hydrogen storage, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1438-1452.
- [49] V. Ozolins, E. H. Majzoub, C. Wolverton, First-principles prediction of thermodynamically reversible hydrogen storage reactions in the Li-Mg-Ca-B-H system, *J. Am. Chem. Soc.* 131(2009) 230-237.
- [50] S. V. Alapati, J. K. Johnson, D. S. Sholl, Identification of destabilized metal hydrides for hydrogen storage using first principles calculations, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8769-8776.
- [51] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, Destabilizing LiBH₄ with a metal (M = Mg, Al, Ti, V, Cr, or Sc) or metal hydride (MH₂ = MgH₂, TiH₂, or CaH₂), *J. Phys. Chem. C* 111(2007) 19134-19140.
- [52] F. E. Pinkerton, M. S. Meyer, G. P. Meisner, M. P. Balogh, Improved hydrogen release from LiB_{0.33}N_{0.67}H_{2.67} with metal additives: Ni, Fe, and Zn, *J. Alloys Compd.* 433 (2007) 282-291.
- [53] R. W. P. Wagemans, J. H. van Lenthe, P. E. de Jongh, A. Jos van Dillen, K. P. de Jong, Hydrogen storage in magnesium clusters: quantum chemical study, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16675-80.
- [54] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.* 71(5) (1999) 1253-1266.
- [55] J. A. Pople, Nobel Lecture: Quantum chemical models, *Rev. Mod. Phys.* 71(5) (1999) 1267-1274.
- [56] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136(3B) (1964) B864-B871.
- [57] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (4A) (1965) A1133-A1138.
- [58] O. K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B* 12(8) (1975) 3060-3083.
- [59] O. K. Andersen, O. Jepsen, D. Glötzel, Highlights of condensed matter theory [ed.] F. Bassani, F. Funi, M. P. Tosi, Amsterdam, 1985.
- [60] J. C. Slater, Wave functions in a periodic potential, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846-851.
- [61] D. D. Singh, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6388-6392.
- [62] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*: Springer, Berlin, 1990.
- [63] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford: Oxford University Press, 1989.
- [64] U. von Barth, L. Hedin, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case, *J. Phys. C* 5 (1972) 1629-1642.
- [65] O. Gunnarsson, B. Lundqvist, Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 4274-4298.
- [66] J. P. Perdew, W. Yue, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800-8802.
- [67] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (18) (1996) 3865-3868.
- [68] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38(6) (1988) 3098-3100.

- [69] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37(2) (1988) 785-789.
- [70] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [71] A.D. Becke, E.R. Johnson, A simple effective potential for exchange, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [72] A. D. Becke, M.R. Roussel, Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model, *Phys. Rev. A* 39(1989) 3761.
- [73] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, L. D. Marks, WIEN2k: An APW+lo program for calculating, *J. Chem. Phys.* 152(2020) 074101.
- [74] F. Tran, P. Blaha, Importance of the kinetic energy density for band gap calculations in solids with density functional theory, *J. Phys. Chem. A* 121 (2017) 3318.
- [75] P. Borlido, T. Aull, A. W. Huran, F. Tran, M. A. L. Marques, S. Bott, Large-scale benchmark of exchange–correlation functionals for the determination of electronic band gaps of solids, *J. Chem. Theory Comput.* 15 (2019) 5069.
- [76] N. Troullier, J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* 43 (3) (1991) 1993-2006.
- [77] L. Kleinman, D. M. Bylander, Efficacious form for model pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 1425-1428.
- [78] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895.
- [79] R.F.W. Bader, A bond path: a universal indicator of bonded interactions, *J. Phys. Chem. A* , 102 (1998) 7314–7323.
- [80] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k. An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties, Wien : Wien: Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [81] QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J. Phys. :Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [82] M. Savić, J. Radaković, K. Batalović, Study on electronic properties of α -, β - and γ -AlH₃ – The theoretical approach, *Materials Science* 134 (2017) 100–108.
- [83] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192.
- [84] M. Dragojlović, I. Milanović, A. Gradišek, S. Kurko, M. Mitrić, A. Umićević, J. Radaković, K. Batalović, Mechanochemical modification of LiAlH₄ with Fe₂O₃ - A combined DFT and experimental study, *Int. J. of Hydrogen Energ.* 46(24) (2021) 13070–13081.
- [85] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys Rev B* 45(23) (1992) 13244-13249.
- [86] M. Dragojlović, J. Radaković, K. Batalović, DFT study of crystal structure and electronic properties of metal-doped AlH₃ polymorphs, *Int. J. of Hydrogen Energ.* 47(9) (2022) 6142-6153.
- [87] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO, *J. Phys.: Condens. Matter* 29, (2017) 465901.

- [88] J. P. Perdew, J. A. Chewary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [89] A. A. L. Michalchuk, E. V. Boldyreva, A. M. Belenguer, F. Emmerling, V. V. Boldyrev, Tribochemistry, mechanical alloying, mechanochemistry: what is in a name?, *Front. Chem.* 9 (2021) 685789.
- [90] K. Wierzchorek-Ciurowa, K. Gamrat, Mechanochemical syntheses as an example of green processes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 88 (2007) 213–217.
- [91] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. Guy Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 413–447.
- [92] K. J. Ardila-Fierro, J. G. Hernández, Sustainability assessment of mechanochemistry by using the twelve principles of green chemistry, *ChemSusChem* 14 (2021) 2145–2162
- [93] E. Colacino, V. Isoni, D. Crawford, F. García, Upscaling mechanochemistry: challenges and opportunities for sustainable industry, *Trend Chem.* 3 (2021) 335–339.
- [94] K. Tkáčová, H. Heegn, N. Številová, Energy transfer and conversion during comminution and mechanical activation, *Int. J. Miner. Process.* 40 (1993) 17–31.
- [95] V. V. Boldyrev, K. Tkáčová, Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects, *J. Mater. Synth. Process.* 8 (2000) 121–132.
- [96] T. Tsuzuki, J. Ding, P. G. McCormick, Mechanochemical synthesis of ultrafine zinc sulfide particles, *Phys. B* 239 (1997) 378–387.
- [97] F. K. Urakaev, Scientific principles for preparation nanoscale particles by the exchange mechanochemical reactions (overview), *Int. J. Computational Mater. Sci. Surf. Eng.* 4(2011) 347–373.
- [98] F. K. Urakaev, V. V. Boldyrev, Theoretical estimation of conditions for the preparation of nanoscale systems in mechanochemical reactions, *Russian J. Phys. Chem.* 79 (2005) 563–572.
- [99] F. K. Urakaev, V. V. Boldyrev, Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices: 1. Theory, *Powder Technol.* 107 (2000) 93–107.
- [100] G. Traversari, A. Porcheddu, G. Pia, F. Delogu, A. Cincottia, Coupling of mechanical deformation and reaction in mechanochemical transformations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 229–245.
- [101] V. Šepelák, A. Düvel, M. Wilkening, K. -D. Becker, P. Heitjans, Mechanochemical reactions and syntheses of oxides, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7507–7520.
- [102] W. Jones, M. D. Eddleston, Mechanochemistry, a versatile synthesis strategy for new materials, *Faraday Discuss.* 170 (2014) 9–34 .
- [103] A. P. Amrute, J. D. Bellis, M. Felderhoff, F. Schüth, Mechanochemical synthesis of catalytic materials, *Chem. A Eur. J.* 27 (2021) 6819–6847.
- [104] I. I. Rabi, S. Millman, P. Kusch, J. R. Zacharias, The molecular beam resonance method for measuring nuclear magnetic moments, The Magnetic Moments of $^3\text{Li}6$, $^3\text{Li}7$ and $^9\text{F}19$, *Phys. Rev.* 55 (1939) 526.
- [105] F. Bloch, Nuclear Induction, *Phys. Rev.* 70 (1946) 460.
- [106] E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid, *Phys. Rev.* 69 (1946) 37.
- [107] R.L. Mössbauer, Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in $\text{Ir}191$, *Z. Physik* 151 (1958) 124.
- [108] G. Breit, E. Wigner, Capture of slow neutrons, *Phys. Rev.* 49(1936) 519.
- [109] D. G. Rancourt, K. Lagarec. Recoil Mossbauer spectral analysis software for Windows (version 1.0.). Ottawa : Department of Physics, University of Ottawa, 1998.
- [110] J.-Y. Ping, D. G. Rancourt, Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mossbauer spectroscopy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, B58 (1991) 85–97.

- [111] F.M. Brower, N.E. Matzek, P.F. Reigler, H.W. Rinn, C.B. Roberts, D.L. Schmidt, J.A. Snover, K. Terada, Preparation and properties of aluminum hydride, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2450–2453.
- [112] A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, Lithium aluminum hydride, aluminum hydride and lithium gallium hydride and some of their applications in organic and inorganic chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1199–1203.
- [113] E. C. Ashby, The direct synthesis of amine alanes, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1882–1883.
- [114] J. Liu, B. Xu, X. Wang, Preparation and thermal properties of aluminum hydride polymorphs, *Vacuum* 99 (2014) 127–134.
- [115] J. Graetz, J. J. Reilly, Decomposition kinetics of the AlH₃ polymorphs, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22181–22185.
- [116] M. Paskevicius, D.A. Sheppard, C.E. Buckley, Characterisation of mechanochemically synthesised alane (AlH₃) nanoparticles, *J. Alloy. Compd.* 487 (2009) 370–376.
- [117] S. Gupta, M. Pruski, V.K. Pecharsky, T. Kobayashi, I.Z. Hlova, J.F. Goldston, Solvent-free mechanochemical synthesis of alane, AlH₃: effect of pressure on the reaction pathway, *Green Chem.* 16 (2014) 4378–4788.
- [118] C.W. Duan, L.X. Hu, Y. Sun, H.P. Zhou, H. Yu, Reaction kinetics for the solid state synthesis of the AlH₃/MgCl₂ nano-composite by mechanical milling, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 22152–22159.
- [119] L.X. Hu, C.W. Duan, D. Xue, Solid state synthesis of nano-sized AlH₃ and its dehydrogenating behavior, *Green Chem.* 17 (2015) 3466–3474.
- [120] H.W. Brinks, A. Istad-Lem, B.C. Hauback, Mechanochemical synthesis and crystal structure of α' -AlD₃ and α -AlD₃, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25833–25837.
- [121] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A.G. Ulyashin, Hydride electronics, *Phys. Status Solidi (a)* 204(10) (2007) 3538–3544.
- [122] S. Z. Karazhanov, A. G. Ulyashin, P. Ravindran, P. Vajeeston, Semiconducting hydrides, *EPL* 82 (2008) 17006–17010.
- [123] G. Sandrock, J. Reilly, J. Graetz, W.-M. Zhou, J. Johnson, J. Wegrzyn, Accelerated thermal decomposition of AlH₃ for hydrogen-fueled vehicles, *Appl. Phys. A* 80 (2005) 687–690.
- [124] P. Balema, K.W. Dennisaand, V.K. Pecharsky, Rapid solid-state transformation of tetrahedral [AlH₄]⁻ into octahedral [AlH₆]³⁻ in lithium aluminohydride, *Chem. Commun.* 17 (2000) 1665–6.
- [125] Rafi-ud-din, Q. Xuanhui, L. Ping, L. Zhang, M. Ahmad, Hydrogen sorption improvement of LiAlH₄ catalyzed by Nb₂O₅ and Cr₂O₃ nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 115(26) (2011) 13088–99.
- [126] J. L. Wohlwend, P. B. Amama, P. J. Shamberger, V. Varshney, A. K. Roy, T. S. Fisher, Effects of titanium-containing additives on the dehydrogenation properties of LiAlH₄: a computational and experimental study, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 22327–35.
- [127] W. P. Davey, Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals, *Phys. Rev.* 25 (1925) 753–761.
- [128] K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, J. Zhang, M. Yonemura, T. Otomo, K. Suzuya, H. Yukawa, M. Morinaga, H.-W. Li, S. Semboshi, S. Orimo, Structural and hydrogen desorption properties of aluminum hydride, *Mater. Trans.* 52 (2011) 598–601.
- [129] P. Vajeeston, P. Ravindran, H. Fjellvåg, Novel high pressure phases of β -AlH₃: a density-functional study, *Chem. Mater.* 20(19) (2008) 5997–6002.
- [130] W. Turley, H.W. Rinn, The crystal structure of aluminum hydride, *Inorg. Chem.* 8(1) (1969) 18–22.
- [131] V.A. Yartys, R.V. Denys, J.P. Maehlen, C. Frommen, M. Fichtner, B.M. Bulychev, H. Emerich, Double-bridge bonding of aluminium and hydrogen in the crystal structure of γ -AlH₃, *Inorg. Chem.* 46(1) (2007) 1051–1055.
- [132] W. Feng, S. Cui, M. Feng, First-principles study of structural stabilities of AlH₃ under high pressure, *J. Phys. Chem. Solids* 75 (2014) 803–807.
- [133] H.W. Brinks, W. Langley, C. M. Jensen, J. Graetz, J.J. Reilly, B.C. Hauback, Synthesis and crystal structure of β -AlD₃, *J. Alloy. Compd.* 433(1-2) (2007) 180–183.

- [134] B. C. Hauback, H. W. Brinks, C. Brown, C. M. Jensen, J. Graetz, J. J. Reilly, The crystal structure of γ -AlH₃, *J. Alloy. Compd.* 441 (2007) 364–367.
- [135] Y. Wang, J.-A. Yan, M.Y. Chou, Electronic and vibrational properties of γ -AlH₃, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 014101–014108.
- [136] P. Vajeeston, P. Ravindran, H. Fjellvag, Stability enhancement by particle size reduction in AlH₃, *J. Alloy. Compd.* 509S (2011) 662–666.
- [137] G. Sandrock, J. Reilly, J. Graetz, W.-M. Zhou, J. Johnson, J. Wegrzyn, Alkali metal hydride doping of α -AlH₃ for enhanced H₂ desorption kinetics, *J. Alloys Compd.* 421(2006)185-189.
- [138] A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, LiBH₄ a new hydrogen storage material, *J. Power Sources* 118 (2003) 1–7.
- [139] J. G. O. Ojwang, R. A. van Santen, G. J. Kramer, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard III, Parametrization of a reactive force field for aluminum hydride, *J. Chem. Phys.* 131(2009) 044501–144513.
- [140] J. Graetz, J.J. Reilly, V.A. Yartys, J.P. Maehlen, B.M. Bulychev, V.E. Antonov, B.P. Tarasov, I.E. Gabis, Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: past, present and future, *J. Alloy. Compd.* 509S (2011) 517–528.
- [141] J. Graetz, J. J. Reilly, Thermodynamics of the α , β and γ polymorphs of AlH₃, *J. Alloy. Compd.* 424 (2006) 262–265.
- [142] S. Orimo, Y. Nakamori, T. Kato, C. Brown, C.M. Jensen, Intrinsic and mechanically modified thermal stabilities of α -, β - and γ -aluminum trihydrides AlH₃, *Appl. Phys. A – Mater.* 83 (1) (2006) 5–8.
- [143] J. Graetz, Metastable metal hydrides for hydrogen storage, *ISRN Mater. Sci.* (2012), ID 863025, 18 pages.
- [144] V.A. Yartys, J.P. Maehlen, R.V. Denys, M. Fichtner, Ch. Frommenc, B.M. Bulychev, P. Pattison, H. Emerich, Y.E. Filinchuk, D. Chernyshov, Thermal decomposition of AlH₃ studied by in situ synchrotron X-ray diffraction and thermal desorption spectroscopy, *J. Alloy. Compd.* 446–447 (2007) 280–289.
- [145] S.K. Konovalov, B.M. Bulychev, The P, T-state diagram and solid phase synthesis of aluminum hydride, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 172–175.
- [146] V. Drozd, S. Garimella, S. Saxena, J. Chen, T. Palasyuk, High-pressure Raman and X-ray diffraction study of β - and γ -polymorphs of aluminum hydride, *J. Phys. Chem. C* 116 (5) (2012) , 3808–3816.
- [147] K. Batalovic, J. Radakovic, V. Koteski, M. Savic, Density functional theory guide to structure and thermodynamics of metal hydrides – Case study of (Ti, Zr, Hf) Ni intermetallic compounds, *Int. J. Hydrogen Energ.* 40(38) (2015) 13029– 13038.
- [148] K.D. Ćirić, V.J. Koteski, D.L.j. Stojić, J.S. Radaković, V.N. Ivanovski, HfNi and its hydrides – First principles calculations, *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 3572–3577.
- [149] X. Ke, A. Kuwabara, I. Tanaka, Cubic and orthorhombic structures of aluminum hydride AlH₃ predicted by a first-principles study, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 184107–184113.
- [150] J. Graetz, J.J. Reilly, J.G. Kulleck, R.C. Bowman, Kinetics and thermodynamics of the aluminum hydride polymorphs, *J. Alloy. Compd.* 446–447 (2007) 271–275.
- [151] G.C. Sinke, L.C. Walker, F.L. Oetting, D.R. Stull, Thermodynamic properties of aluminum hydride, *J. Chem. Phys.* , 47(8) (1967) 2759–2761.
- [152] S. Sartori, S.M. Opalka, O.M. Løvvik, M.N. Guzik, X. Tang, B.C. Hauback, Experimental studies of α -AlD₃ and α_0 -AlD₃ versus first-principles modelling of the alane isomorphs, *J. Mater. Chem.* 18(2008) 2361–2370.
- [153] P. Vajeeston, P. Ravindran, H. Fjellvåg, Phonon, IR, and Raman spectra, NMR parameters, and elastic constant calculations for AlH₃ polymorphs, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 10708–10719.
- [154] C.S. Wang, W.E. Pickett, Density-functional theory of excitation spectra of semiconductors: Application to Si, *Phys. Rev. Lett.* 51(7) (1983) 597–600.
- [155] D. J. Singh, Electronic structure calculations with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 205102–205111.

- [156] C.J. Pickard, R.J. Needs, Metallization of aluminum hydride at high pressures: a first-principles study, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 144114–144118.
- [157] Y.-L. Lu, H. Zhao, First-principles studies on the structural stability of α -AlH₃ under pressure, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 20 (2012) 085004–085010.
- [158] M. J. van Setten, V.A. Popa, G.A. de Wijs, G. Brocks, Electronic structure and optical properties of lightweight metal hydrides, *Phys. Rev. B* 75(3) (2007) 035204–035216.
- [159] M.C. Gibson, S. J. Clark, S. Brand, R. A. Abram, Screened exchange calculations of semiconductor band structures, *AIP Conf. Proc.* 772 (2005) 1125–1126.
- [160] L. Ismer, A. Janotti, C.G. Van de Walle, Stability and mobility of native point defects in AlH₃, *J. Alloy. Compd.* 509 (S2) (2011) S658–S661
- [161] K. Tatsumi, S. Muto, K. Ikeda, S.-I. Orimo, Chemical bonding of AlH₃ hydride by Al-L_{2,3} electron energy-loss spectra and first-principles calculations, *Materials* 5(4) (2012) 566–574.
- [162] J.A. Camargo-Martinez, R. Baquero, Performance of the modified Becke-Johnson potential for semiconductors, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 195106–195113.
- [163] I. E. Gabis, A. P. Baraban, V. G. Kuznetsov, D. I. Elets, M. A. Dobrotvorskii, A. P. Voyt, A mechanism of ultraviolet activation of the α -AlH₃ decomposition, *Int. J. Hydrogen Energ.* 39(28) (2014) 15844–15850.
- [164] K. P. O'Donnell, X. Chen, Temperature dependence of semiconductor band gaps, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 2924–2926.
- [165] S. Zh. Karazhanov, U. Sheripov, A. G. Ulyashin, Classification of hydrides according to features of band structure, *Philos. Mag.* 89(13) (2009) 1111–1120.
- [166] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's view on bonding in extended structures*, New York: VCH Publishers Inc., 1988., ISBN 0-89573-709-4 US.
- [167] X. Ke, G. J. Kramer, O. M. Løvvik, The influence of electronic structure on hydrogen absorption in palladium alloys, *J. Phys. – Condens. Mat.* 16 (2004) 6267–6277.
- [168] F.C. Hill, G.V. Gibbs, M.B. Boisen Jr., Critical point properties of electron density distributions for oxide molecules containing first and second row cations, *Phys. Chem. Min.* 24 (1997) 582–596.
- [169] R. Asokamani, P. Ravindran, Correlation between electronic structure, mechanical properties and phase stability in intermetallic compounds, *Bull. Mater. Sci.* 20 (4) (1997) 613–622.
- [170] P. Sirsch, F.N. Che, J.T. Titah, G.S. McGrady, Hydride–hydride bonding interactions in the hydrogen storage materials AlH₃, MgH₂, and NaAlH₄, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 9476–9480.
- [171] S. A. Kulkarni, A. K. Srivastava, Dihydrogen bonding in main group elements: a case study of complexes of LiH, BH₃, and AlH₃ with third-row hydrides, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 2836–2842.
- [172] Y-L. Lu, S. Dong, B. Zhou, L. Sun, H. Zhao, P. Wu, Tailoring electronic structure of α -AlH₃ to enhance spin polarization: Insights from density functional calculations, *J. Phys. Chem. Solids.* 108 (2017) 9-14.
- [173] M. Ismail, Y. Zhao, X.B. Yu, I.P. Nevirkovets, S.X. Dou, Significantly improved dehydrogenation of LiAlH₄ catalysed with TiO₂ nanopowder, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 8327-34.
- [174] J. Íñiguez, T. Yildirim, First-principles study of Ti-doped sodium alanate surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 103109.
- [175] A introduction to inorganic chemistry - Chapter 01 - Review of chemical bonding. [Online] 2020. <https://chem.libretexts.org/@go/page/183296>.
- [176] A. Andreasen, Effect of Ti-doping on the dehydrogenation kinetic parameters of lithium aluminum hydride, *J. Alloy. Compd.* 419(1-2) (2006) 40–44.
- [177] M. Daryani, A. Simchi, M. Sadati, H. M. Hosseini, H. Targholizadeh, M. Khakbiz, Effects of Ti-based catalysts on hydrogen desorption kinetics of nanostructured magnesium hydride, *Int. J. Hydrogen Energ.* 39(36) (2014) 21007–21014.
- [178] M. Onkawa, S. Zhang, H. T. Takeshita, N. Kuriyama, T. Kiyobayashi, Dehydrogenation kinetics of Ti-doped NaAlH₄—Influence of Ti precursors and preparation methods, *Int. J. Hydrogen Energ.* 33(2008) 718-721.

- [179] R.A. Varin, L. Zbroniec, Mechanical and thermal dehydrogenation of lithium alanate (LiAlH₄) and lithium amide (LiNH₂) hydride composites, *Crystals* 2 (2012) 159-175.
- [180] H. Z. Yu, J. H. Dai, Y. Song, Catalytic effect of Ti and Ni on dehydrogenation of AlH₃: A first principles investigation, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 139-146.
- [181] J. M. Reich, L.-L. Wang, D. D. Johnson, H₂ desorption from MgH₂ surfaces with steps and catalyst-dopants, *J. Phys. Chem. C* 118(3) (2014) 6641-6649.
- [182] Y. Song, J. H. Dai, C. G. Li, R. Yang, Influence of dopants Ti and Ni on dehydrogenation properties of NaAlH₄: electronic structure mechanisms, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10215–10221.
- [183] A. Zuttel, A. Borgshulte, [ed.]. *Hydrogen as a future energy carrier*, Wiley, 2008. p. 441. ISBN-13: 9783527308170.
- [184] S. Chaudhuri, J. Graetz, A. Ignatov, J. J. Reilly, J. T. Muckerman, Understanding the role of Ti in reversible hydrogen storage as sodium alanate: A combined experimental and density functional theoretical approach, *J. Am. Chem. Soc.* 128(35) (2006) 11404 - 11415.
- [185] S. Chaudhuri, J. T. Muckerman, First-principles study of Ti-catalyzed hydrogen chemisorption on an Al surface: A critical first step for reversible hydrogen storage in NaAlH₄, *J. Phys. Chem. B.* 109(2005) 6952-7.
- [186] F. Fang, J. Zhang, J. Zhu, G.R. Chen, D.L. Sun, B. He, Z. Wei, S. Wei, Nature and role of Ti species in the hydrogenation of a NaH/Al mixture, *J. Phys. Chem. C* 111(8) (2007) 3476-9.
- [187] J. Liu, Y. Han, Q. Ge, Effect of doped transition metal on reversible hydrogen release/uptake from NaAlH₄, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 1685-95.
- [188] D.L. Anton, Hydrogen desorption kinetics in transition metal modified NaAlH₄. *J. Alloys. Compd.* 356-357(1) (2003) 400-404.
- [189] B. Bogdanović, M. Felderhoff, A. Pommerin, F. Schuth, N. Spielkamp, Advanced hydrogen-storage materials based on Sc-, Ce-, and Pr-doped NaAlH₄, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1198-1201.
- [190] V. Koteski, J. Belošević-Čavor, K. Batalović, J. Radaković, A. Umičević, Hydrogen diffusion in MgH₂ doped with Ti, Mn., *RSC Advances* 5 (2015) 34894.
- [191] J. Dai, Y. Song, R. Yang, First principles study on hydrogen desorption from a metal (=Al, Ti, Mn, Ni) doped MgH₂ (110) surface, *J. Phys. Chem. C* 114(25) (2010) 11328–11334.
- [192] A. Peles, C. G. Van de Walle, Role of charged defects and impurities in the kinetics of hydrogen storage materials: A first-principles study, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 214101-5.
- [193] L. Cheng, B. Xu, X. Li, L. Meng, The roles of native defects and transition metal additives in the dehydrogenation mechanism of Mg(AlH₄)₂, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 45(35)(2020)17625-17636.
- [194] V.A. Yartys, M.V. Lototskyy, E. Akiba, R. Albert, V.E. Antonov, J.R. Ares, M. Baricco, N. Bourgeois, C.E. Buckley, J.M. Bellosta von Colbe, J.-C. Crivello, F. Cuevas, R.V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, D.M. Grant, B.C. Hauback, T.D. Humphries, I. Jacob, T.R. Jensen, P.E. de Jongh, J.-M. Joubert, M.A. Kuzovnikov, M. Latroche, M. Paskevicius, L. Pasquini, L. Popilevsky, V.M. Skripnyuk, E. Rabkin, M.V. Sofianos, A. Stuart, G. Walker, Hui Wang, C.J. Webb, Min Zhu, Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future, *Int. J. Hydrogen Energ.* 44(15) (2019) 7809-7859.
- [195] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, Huge-pressure-induced volume collapse in LiAlH₄ and its implications to hydrogen storage, *Phys. Rev. B* 68(2003) 212101-4.
- [196] M. Ismail, A. M. Sinin, C. K. Sheng, W. B. Wan Nik, Desorption behaviours of lithium alanate with metal oxide nanopowder additives, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 4959-73.
- [197] J. Grbović Novaković, N. Novaković, S. Kurko, S. Milošević Govedarović, T. Pantić, B. Paskaš Mamula, K. Batalović, J. Radaković, J. Rmuš, M. Shelyapina, N. Skryabina, P. de Rango, D. Fruchart, Influence of defects on Mg-based hydrides stability and hydrogen sorption behavior, *ChemPhysChem* 20(10) (2019) 1216-47.
- [198] L.H. Kumar, B. Viswanathan, S.S. Murthy, Dehydrogenating behaviour of LiAlH₄-the catalytic role of carbon nanofibers, *Int. J. Hydrogen Energ.* (2008) 33 366-73.
- [199] Z. Li, P. Li, Q. Wan, F. Zhai, Z. Liu, K. Zhao, L. Wang, S. Lü, L. Zou, X. Qu, A. A. Volinsky, Dehydrogenation improvement of LiAlH₄ catalyzed by Fe₂O₃ and Co₂O₃ nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 117(36)(2013) 18343-52.

- [200] A. Andreasen, T. Vegge, A.S. Pedersen, Dehydrogenation kinetics of as-received and ball-milled, *J. Solid State Chem.* 178(3) (2005) 3672-8.
- [201] V. P. Balema, V. K. Pecharsky, K. W. Dennis, Solid state phase transformations in LiAlH₄ during high-energy ball-milling, *J. Alloys Compd.* 313 (2000) 69-74
- [202] T. Sun, C.K. Huang, H. Wang, L.X. Sun, M. Zhu, The effect of doping NiCl₂ on the dehydrogenation properties of LiAlH₄, *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (21) (2008) 6216 – 6221.
- [203] J. Chen, N. Kuriyama, Q. Xu, H. T. Takeshita, T. Sakai, Reversible hydrogen storage via titanium-catalyzed LiAlH₄ and Li₃AlH₆, *J. Phys. Chem. B* 105 (45) (2001) 11214 -11220.
- [204] Z. Xueping, L. Ping, A. Fuqiang, W. Guoqing, Q. Xuanhui, Effects of Ti and Fe additives on hydrogen release from lithium alanate, *Rare Metal Mat. Eng.* 37(2008) 400-403.
- [205] F. Zhai, P. Li, A. Sun, S. Wu, Q. Wan, W. Zhang, Y. Li, L. Cui, X. Qu, Significantly improved dehydrogenation of LiAlH₄ destabilized by MnFe₂O₄ nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 11939–11945.
- [206] N.N. Mal'tseva, A.I. Golovanova, Decomposition of lithium aluminum hydride in prolonged storage, *Russ. J. Appl. Chem.* 73 (2000) 747-50.
- [207] B.R. Trenhaile, V. N. Antonov, G. J. Xu, K. S. Nakayana, J. H. Weaver, Electron-stimulated desorption from an unexpected source: Internal hot electrons for Br–Si(1 0 0)-(2×1), *Surf. Sci.* 583 (2005) L135-L141.
- [208] B. Gergen, H. Nienhaus, W.H. Weinberg, E.W. McFarland, Chemically induced electronic excitations at metal surfaces, *Science* 294(5551) (2001) 2521-2523.
- [209] H. Nienhaus, B. Gergen, W.H. Weinberg, E.W. McFarland, Detection of chemically induced hot charge carriers with ultrathin metal film Schottky contacts, *Surf. Sci.* 514 (2002) 172-181.
- [210] B. R. Cuenya, H. Nienhaus, E.W. McFarland, Chemically induced charge carrier production and transport in Pd/SiO₂/n–Si(111) metal-oxide-semiconductor Schottky diodes, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 115322-115328.
- [211] R. J. Hamers, Bond breaking at surfaces: Electrons or phonons? *Surf. Sci.* 583 (2005) 1-3.
- [212] O. M. Løvvik, S. M. Opalka, H. W. Brinks, B. C. Hauback, Crystal structure and thermodynamic stability of the lithium alanates LiAlH₄ and Li₃AlH₆, *Phys. Rev. B* 69 (2004)134117-134125.
- [213] C.-P. Hsu, De-hao Jiang, S.-L. Lee, J.-L. Horng, M.-D. Ger, J.-K. Chang, Buckyball-, carbon nanotube-, graphite-, and graphene-enhanced dehydrogenation of lithium aluminum hydride, *Chem. Commun.* 49 (78) (2013) 8845-8847
- [214] N. A. Ali, N. Sazelee, M. S. Yahya, M. Ismail, Influence of K₂NbF₇ Catalyst on the desorption behavior of LiAlH₄, *Front Chem.* 8:457- 465 (2020).
- [215] J. Wang, A. D. Ebner, J. A. Ritter, Physicochemical pathway for cyclic dehydrogenation and rehydrogenation of LiAlH₄, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 5949-5954.
- [216] J. Tuček, Z. Sofer, D. Bouša, M. Pumera, K. Holá, A. Malá, K. Poláková, M. Havrdová, K. Čépe, O. Tomanec, R. Zbořil, Air-stable superparamagnetic metal nanoparticles entrapped in graphene oxide matrix, *Nat. Commun.* 7 (2016) 12879-12889.
- [217] M. Hermanek, R. Zboril, I. Medrik, J. Pechousek, C. Gregor, Catalytic efficiency of iron(III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: Competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 10929-10936.
- [218] A. M. Van Der Kraan, Mössbauer effect studies of superparamagnetic α -FeOOH and α -Fe₂O₃. Thesis, Delft, Netherlands, 1972.
- [219] F. Bødker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann, S. Mørup, Magnetic properties of hematite nanoparticles, *Phys. Rev. B* 61(2000) 6826-6838.
- [220] M. Krajewski, P.-H. Lee, S.-H. Wu, K. Brzozka, A. Malolepszy, L. Stobinski, M. Tokarczyk, G. Kowalski, D. Wasik, Nanocomposite composed of multiwall carbon nanotubes covered by hematite nanoparticles as anode material for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* 228 (2017) 82-90.
- [221] S. Kamali-M, T. Ericsson, R. Wäppling, Characterization of iron oxide nanoparticles by Mössbauer spectroscopy, *Thin Solid Films* 515 (2006) 721 – 723.

- [222] M. D. Dyar, D. G. Agresti, M. W. Schaefer, C. A. Grant, E. C. Sklute, Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials, *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.* 34 (2006) 83–125.
- [223] J. G. Stevens, A. M. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, Z. Li [ed.]. *Mössbauer Mineral Handbook*, Asheville: Mössbauer Effect Data Center, The University of North Carolina, 2005.
- [224] E. Jartych, Mössbauer and X-ray diffraction studies of mechanically alloyed Fe-Al, *Hyperfine Interact.* 99 (1996) 389-399.
- [225] B. Kalska-Szostko, D. Satuła, W. Olszewski, Mössbauer spectroscopy studies of the magnetic properties of ferrite nanoparticles, *Curr. Appl. Phys.* 15 (2015) 226-231.
- [226] A. Gradišek, D. B. Ravnsbæk, S. Vrtnik, A. Kocjan, J. Lužnik, T. Apih, T. R. Jensen, A. V. Skripov, J. Dolinšek, NMR study of molecular dynamics in complex metal borohydride $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 21139–21147.
- [227] A. Gradišek, L. H. Jepsen, T. R. Jensen, M. S. Conradi, Nuclear magnetic resonance study of molecular dynamics in ammine metal borohydride $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$, *J. Phys. Chem.* 120 (2016) 24646–24654.
- [228] B. C. Hauback, H. W. Brinks, H. Fjellvåg, Accurate structure of LiAlD_4 studied by combined powder neutron and X-ray diffraction, *J. Alloy. Compd.* 346 (1-2) (2002)184-189.
- [229] N. Sklar, B. Post, The crystal structure of lithium aluminum hydride, *Inorg. Chem.* 6(4) (1967) 669-671.
- [230] H.W. Brinks, B.C. Hauback, The structure of Li_3AlD_6 , *J. Alloy. Compd.* 354 (2003) 143-147.
- [231] J. K. Kang, J. Y. Lee, R. P. Muller, W. A. Goddard III, Hydrogen storage in LiAlH_4 : Predictions of the crystal structures and reaction mechanisms of intermediate phases from quantum mechanics, *J. Chem. Phys.* 121(21) (2004) 10623-10633.
- [232] J. Block, A. P. Gray, The thermal decomposition of lithium aluminum hydride, *Inorg. Chem.* 4(3) (1965) 304–305.
- [233] Structural stability and electronic structure for Li_3AlH_6 , P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, *Phys. Rev. B* (2004) 020104-020107.
- [234] A. R. Akbarzadeh, C. Wolverton, V. Ozolins, First-principles determination of crystal structures, phase stability, and reaction thermodynamics in the Li-Mg-Al-H hydrogen storage system, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 184102-184111.
- [235] J. Huot, G. Liang, R. Schulz, Mechanically alloyed metal hydride systems, *Appl. Phys. A* 72 (2001)187-95.
- [236] M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B. B. Blizanac, T. Tomoyuki, P. N. Ross, N. M. Markovic, The effect of the particle size on the kinetics of CO electrooxidation on high surface area Pt catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 127(18) (2005) 6819-29.
- [237] S. Bouaricha, J.-P. Dodelet, D. Guay, J. Huot, R. Schulz, Study of the activation process of Mg-based hydrogen storage materials modified by graphite and other carbonaceous compounds, *J. Mater. Res.* 16 (10) (2001) 2893-905.
- [238] J. Cui, H. Wang, J. Liu, L. Ouyang, Q. Zhang, D. Sun, X. Yao, M. Zhu, Remarkable enhancement in dehydrogenation of MgH_2 by a nano-coating of multi valence Ti-based catalysts, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 5603-11
- [239] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, Reply to “Comment on ‘Structural stability and electronic structure for Li_3AlH_6 ’ ”, *Phys Rev B* 71 (2005) 216102-5.
- [240] P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, Modeling of hydrogen storage materials by density-functional calculations, *J. Power Sources* 159(1) (2006) 88-99.
- [241] P. Choudhury, S. S. Srinivasan, V. R. Bhethanabotla, Y. Goswami, K. McGrath, E. K. Stefanakos, Nano-Ni doped Li-Mn-B-H system as a new hydrogen storage candidate, *Int. J. Hydrogen Energ.* 34(15) (2009) 6325-6334.
- [242] A. W. Vittetoe, M. U. Niemann, S. S. Srinivasan, K. McGrath, A. Kumar, D. Y. Goswami, E. K. Stefanakos, S. Thomas, Destabilization of LiAlH_4 by nanocrystalline MgH_2 , *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (5) (2009) 2333-2339.

- [243] J. J. Vajo, F. Mertens, C. C. Ahn, R. C. Bowman, B. Fultz, Altering hydrogen storage properties by hydride destabilization through alloy formation: LiH and MgH₂ destabilized with Si, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13977-13983.
- [244] P. B. Amama, J. T. Grant, P. J. Shamberger, A. A. Voevodin, T. S. Fisher, Improved dehydrogenation properties of Ti-doped LiAlH₄: Role of Ti precursors, *J. Phys. Chem. C* 116(41) (2012) 21886–21894.
- [245] P. Claudy, B. Bonnetot, J.M. Letoffe, G. Turck, Determination des constantes thermodynamiques des hydrures simples et complexes de l'Aluminium. IV. enthalpie de formation de LiAlH₄ et Li₃AlH₆, *Thermochim. Acta* 27 (1978) 213-221
- [246] A.Klaveness, H.Fjellvåg, A.Kjekshus, P.Ravindran, O.Swang, A semi-empirical approach to accurate standard enthalpies of formation for solid hydrides, *J. Alloys Compd.* 469(1-2) (2009) 617-622
- [247] O.M. Løvvik, O. Swang, S. M. Opalka, Modeling alkali alanates for hydrogen storage by density-functional band-structure calculations, *J. Mater. Res.* 20(12) (2005) 3199-3213
- [248] T.N. Dymova, D.P. Aleksandrov, V.N. Konoplev, T.A. Silina, A. Sizareva, Spontaneous and thermal decomposition of lithium tetrahydroaluminate LiAlH₄: the promoting effect of mechanochemical action on the process, *Russ. J. Coord. Chem.* 20 (1994) 263-271
- [249] J. F. Herbst, L. G. Hector, Jr., Energetics of the Li amide/Li imide hydrogen storage reaction, *Phys.Rev. B* 72 (2005) 125120-125127
- [250] K. Miwa, N. Ohba, Shin-ichi Towata, Y. Nakamori, Shin-ichi Orimo, First-principles study on lithium borohydride LiBH₄, *Phys.Rev. B* 69 (2004) 245120-245127
- [251] C. Wolverton, V. Ozolinš, M. Asta, Hydrogen in aluminum: First-principles calculations of structure and thermodynamics, *Phys.Rev. B* 69 (2004) 144109-144124
- [252] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, 2nd edition of Springer Series in Material Science, Berlin, Springer – Verlag 21 (1993)
- [253] T. Ghellab, Z. Charifi, H. Baaziz, Ş Uğur, G.Uğur, F. Soyalp, First principles study of hydrogen storage material NaBH₄ and LiAlH₄ compounds: electronic and optical properties, *Phys. Scr* 91 (2016) 045804-045821
- [254] E. Orgaz, A. Membrillo, R. Castañeda, A. Aburto, Electronic structure of ternary hydrides based on light elements, *J. Alloys Compd.* 404-406 (2005) 176-180

8. ПРИЛОЗИ

Коришћене референце у Прилозима су наведене у Поглављу 7. Литература

8.1. Прилог 1

Табела П1-1. Међуатомска растојања између допанта (Li, Ti, Cu, Cr, Sc, Mo, Fe, Zn, Zr, Nb) и његовог најближег Н атома за случај супституције атома Al атомом X (X – означава атом допант) у оба полиморфа

AlH ₃ полиморф	модиф. структ. међуат. растојања (Å)	Допант (X)									
		Li	Cu	Cr	Ti	Mo	Fe	Sc	Zn	Zr	Nb
α	X-N1	1.764	1.646	1.721	1.814	1.839	1.622	1.888	1.728	1.932	1.834
	X-N2	1.746	1.658	1.720	1.804	1.826	1.624	1.858	1.723	1.876	1.835
	X-N3	1.765	1.649	1.720	1.816	1.837	1.626	1.890	1.729	1.896	1.833
	X-N4	1.774	1.647	1.721	1.830	1.839	1.616	1.893	1.729	1.999	1.912
β	X-N1	1.799	1.657	1.723	1.827	1.844	1.618	1.898	1.746	1.943	1.885
	X-N2	1.803	1.653	1.722	1.823	1.844	1.615	1.901	1.749	1.943	1.887
	X-N3	1.796	1.655	1.722	1.838	1.844	1.618	1.886	1.747	1.970	1.887
	X-N4	1.808	1.654	1.723	1.838	1.843	1.619	1.953	1.748	1.973	1.887
	X-N5	1.801	1.657	1.723	1.834	1.843	1.619	1.952	1.746	1.922	1.887
	X-N6	1.799	1.656	1.723	1.838	1.843	1.619	1.980	1.746	1.913	1.885

Табела П1-2. Међуатомска растојања између допанта (Li, Ti, Cu, Sc, Zr) и његовог најближег Н атома за интерстицијални случај (X – означава атом допант) у оба полиморфа. Поред међуатомских растојања, дате су и оптимизоване интерстицијалне атомске позиције атома допаната за оба полиморфа.

AlH ₃ полиморф	модиф. структ. међуат. растојања (Å)	Допант (X)				
		Li α: (0.510 0.504 0.714) β: (0.375 0.375 0.376)	Cu (0.523 0.511 0.691) (0.375 0.375 0.374)	Ti (0.666 0.583 0.667) (0.375 0.375 0.370)	Sc (0.554 0.513 0.703) (0.375 0.375 0.375)	Zr (0.546 0.512 0.697) (0.374 0.374 0.375)
α	X-N1	2.842	1.680	2.190	1.905	1.960
	X-N2	1.968	1.802	1.777	1.887	1.882
	X-N3	1.794	1.826	2.980	2.119	2.115
	X-N4	1.989	1.878	1.862	1.957	1.973
β	X-N1	1.747	1.787	1.821	1.913	1.959
	X-N2	1.714	1.787	1.821	1.913	1.959
	X-N3	1.714	1.787	1.821	1.913	1.959
	X-N4	1.714	1.787	1.821	1.913	1.959
	X-N5	1.714	1.787	1.821	1.913	1.959
	X-N6	1.718	1.787	1.821	1.913	1.959

Табеле П1-3а-3д приказују израчуната растојања за случајеве када је допант позициониран интерстицијално а атоми Н се уклањају сукцесивно („један по један“) из најближе околине допаната, тако да увек недостаје само један Н атом (што је у табели означено као „уклоњен“). Табеле су означене словом уз број како би се приказала сва растојања за сваки допант у испитиваним аланима.

Табела П1-3а. Међуатомска растојања Li - H у Li-допираним α - и β -AlH₃

AlH ₃ полиморф	међуатомска растојања (Å)	X= Li					
		α	X-H1	уклоњен	2.888	2.914	2.897
X-H2	2.015		уклоњен	1.989	1.965	/	/
X-H3	1.814		1.786	уклоњен	1.790	/	/
X-H4	1.964		1.976	2.049	уклоњен	/	/
β	X-H1	уклоњен	1.693	1.693	1.693	1.695	1.769
	X-H2	1.694	уклоњен	1.738	1.692	1.695	1.693
	X-H3	1.694	1.735	уклоњен	1.694	1.695	1.693
	X-H4	1.694	1.707	1.694	уклоњен	1.720	1.693
	X-H5	1.694	1.696	1.692	1.738	уклоњен	1.693
	X-H6	1.735	1.692	1.694	1.694	1.695	уклоњен

Табела П1-3б. Међуатомска растојања Cu-H у Cu допираним α - и β -AlH₃

AlH ₃ полиморф	међуатомска растојања (Å)	X= Cu					
		α	X-H1	уклоњен	2.972	1.734	1.687
X-H2	1.765		уклоњен	1.624	1.730	/	/
X-H3	1.983		1.770	уклоњен	2.840	/	/
X-H4	1.776		1.799	2.217	уклоњен	/	/
β	X-H1	уклоњен	1.744	1.752	1.752	1.752	1.765
	X-H2	1.754	уклоњен	1.790	1.756	1.754	1.756
	X-H3	1.754	1.789	уклоњен	1.754	1.756	1.756
	X-H4	1.754	1.785	1.754	уклоњен	1.790	1.756
	X-H5	1.754	1.761	1.756	1.790	уклоњен	1.756
	X-H6	1.789	1.746	1.754	1.754	1.754	уклоњен

Табела П1-3в. Међуатомска растојања Ti-H у Ti- допираним α - и β -AlH₃

AlH ₃ полиморф	међуатомска растојања (Å)	X*= Ti					
		α	X*-H1	уклоњен	2.503	1.753	1.766
X*-H2	1.792		уклоњен	1.762	1.751	/	/
X*-H3	2.062		1.864	уклоњен	2.268	/	/
X*-H4	1.861		1.864	2.119	уклоњен	/	/
β	X*-H1	уклоњен	1.814	1.809	1.809	1.809	1.894
	X*-H2	1.810	уклоњен	1.873	1.818	1.804	1.819
	X*-H3	1.810	1.872	уклоњен	1.804	1.818	1.819
	X*-H4	1.810	1.829	1.804	уклоњен	1.873	1.819
	X*-H5	1.810	1.810	1.818	1.873	уклоњен	1.819
	X*-H6	1.872	1.809	1.813	1.813	1.813	уклоњен

Табела П1-3г. Међуатомска растојања Sc-H у Sc- допираним α - и β -AlH₃

AlH ₃ полиморф	међуатомска растојања (Å)	X* = Sc					
		α	X*-H1	уклоњен	1.860	1.854	1.982
X*-H2	1.964		уклоњен	1.924	1.874	/	/
X*-H3	2.032		2.004	уклоњен	2.017	/	/
X*-H4	2.009		1.989	2.121	уклоњен	/	/
β	X*-H1	уклоњен	1.889	1.907	1.896	1.892	2.171
	X*-H2	1.874	уклоњен	2.166	1.896	1.893	1.994
	X*-H3	1.874	2.166	уклоњен	1.895	1.887	1.894
	X*-H4	1.874	1.947	1.898	уклоњен	2.159	1.892
	X*-H5	1.874	1.897	1.894	2.166	уклоњен	1.891
	X*-H6	1.870	1.896	1.884	1.896	1.888	уклоњен

Табела П1-3д. Међуатомска растојања Zr-H у Zr- допираним α - и β -AlH₃

AlH ₃ полиморф	међуатомска растојања (Å)	X* = Zr					
		α	X*-H1	уклоњен	1.947	2.999	1.830
X*-H2	1.925		уклоњен	1.917	1.926	/	/
X*-H3	2.091		2.208	уклоњен	2.079	/	/
X*-H4	2.020		1.946	2.053	уклоњен	/	/
β	X*-H1	уклоњен	1.973	1.972	1.971	1.971	2.097
	X*-H2	1.953	уклоњен	2.105	1.974	1.937	1.917
	X*-H3	1.953	2.098	уклоњен	1.936	1.974	1.917
	X*-H4	1.953	2.028	1.936	уклоњен	2.106	1.917
	X*-H5	1.953	1.940	1.974	2.106	уклоњен	1.917
	X*-H6	2.092	1.938	1.944	1.943	1.943	уклоњен

Табела П1-4а. Анализа преноса наелектрисања приказује разлике у атомским наелектрисањима (број валентних електрона сваког атома) и Ловденовог наелектрисања Δq , истог атома у допираној суперфелији α -AlH₃

α -AlH ₃	Допант (X)	Позиција (место)	Δq (X)	ближе X		даље од X	
				Δq (H)	Δq (Al)	Δq (H)	Δq (Al)
				Li	супституционо	-0.1	-0.1
интерстицијално	-0.07	-0.19	+0.77		-0.22	+0.69	
Cu	супституционо	-0.13	-0.09	+0.73	-0.22	+0.70	
	интерстицијално	-0.27	-0.14	+0.74	-0.22	+0.70	
Sc	супституционо	+1.21	-0.25	+0.65	-0.22	+0.71	
	интерстицијално	+1.08	-0.13	+0.61	-0.22	+0.71	
Ti	супституционо	+0.21	-0.15	+0.71	-0.22	+0.74	
	интерстицијално	+1.05	-0.08	+0.71	-0.22	+0.67	
Zr	супституционо	+0.67	-0.11	+0.67	-0.22	+0.73	
	интерстицијално	-0.64	-0.03	+0.76	-0.22	+0.70	

Табела П1-4б. Анализа преноса наелектрисања приказује разлике у атомским наелектрисањима (број валентних електрона сваког атома) и Ловденовог наелектрисања Δq , истог атома у допираној суперћелији $\beta\text{-AlH}_3$

	Допант (X)	Позиција (место)	Δq (X)	ближе X		даље од X	
				Δq (H)	Δq (Al)	Δq (H)	Δq (Al)
$\beta\text{-AlH}_3$	Li	супституционо	+0.04	-0.13	+0.66	-0.20	+0.71
		интерстицијално	-0.11	-0.17	+0.72	-0.21	+0.69
	Cu	супституционо	-0.10	-0.09	+0.73	-0.21	+0.70
		интерстицијално	-0.38	-0.11	+0.72	-0.21	+0.69
	Sc	супституционо	+1.97	-0.24	+0.61	-0.21	+0.74
		интерстицијално	+0.04	-0.15	+0.57	-0.21	+0.72
	Ti	супституционо	+0.30	-0.15	+0.71	-0.21	+0.72
		интерстицијално	-0.75	-0.06	+0.63	-0.21	+0.72
	Zr	супституционо	+1.02	-0.12	+0.70	-0.21	+0.75
		интерстицијално	-0.95	-0.07	+0.63	-0.21	+0.72

Табела П1-5. Израчунате укупне енергије изолованих атома и атома у најстабилнијем стању (метална фаза)

Допант	Метал E (Ry)	Изоловани атом E (Ry)
Li	-1.82416	-1.72089
Al	-12.52074	-12.26476
Sc	-94.29669	-94.08174
Ti	-116.96890	-116.68967
Cr	-174.19547	-173.93247
Cu	-121.65499	-121.39475
Nb	-118.04487	-117.53954
Zn	-149.32752	-149.26791
Zr	-99.14147	-98.79237
Mo	-29.27010	-28.83094
Fe	-253.58723	-253.21712

Табела П1-6. Израчунате укупне енергије супституционо допираних суперћелија

Допант	$\alpha\text{-AlH}_3$	$\beta\text{-AlH}_3$
	E_{sub}^X (Ry)	E_{sub}^X (Ry)
/	-384.98373	-256.68410
Li	-373.92067	-245.66079
Sc	-466.88144	-338.57916
Ti	-489.48328	-361.18866
Cr	-546.55843	-418.26183
Cu	-493.87219	-365.58128
Nb	-490.34233	-362.02497
Zn	-521.59212	-393.31613
Zr	-471.64224	-343.33539
Mo	-401.54575	-273.24906
Fe	-625.90080	-497.60765

Табела П1-7. Израчунате укупне енергије интерстицијално допираних суперћелија

Допант	α -AlH ₃	β -AlH ₃
	$E_{\text{int.}}^{\text{X}}$ (Ry)	$E_{\text{int.}}^{\text{X}}$ (Ry)
Li	-386.71992	-258.20822
Sc	-479.23192	-350.58273
Ti	-501.87030	-373.44159
Cu	-506.43825	-377.96747
Zr	-484.071573	-355.40736

Табела П1-8. Израчунате вредности енергијског процепа у интерстицијално модификованим AlH₃ полиморфима

Допант	E_g (eV)	
	α -AlH ₃	β -AlH ₃
Li	0.09	0.82
Sc	0	0.08
Ti	0	0.25
Cu	0.10	0
Zr	0.06	0.06
Немодификоване структуре	2.07	2.90
	2.14 [121]	3.22 [129]
	1.84 [132]	2.44 [132]

Табела П1-9. Енергија формирања позитивне Н ваканције у допираним α -AlH₃

Допант	Уклоњени атом	E(α -AlH ₃ +допант-Н) (Ry) Позитивна Н ваканција
Li	H1	-385.78416
	H2	-385.78403
	H3	-385.78435
	H4	-385.78357
Sc	H1	-478.39191
	H2	-478.38474
	H3	-478.38583
	H4	-478.37765
Ti	H1	-501.04330
	H2	-501.04252
	H3	-501.01619
	H4	-501.01631
Cu	H1	-505.53500
	H2	-505.54839
	H3	-505.53689
	H4	-505.55072
Zr	H1	-483.21722
	H2	-483.20397
	H3	-483.19361
	H4	-483.191801

Табела П1-10. Енергија формирања позитивне Н ваканције у допираним β -AlH₃

Допант	Уклоњени атом	E(β -AlH ₃ +допант-Н) (Ry) Позитивна Н ваканција
Li	H1	-257.18141
	H2	-257.18113
	H3	-257.18362
	H4	-257.18136
	H5	-257.18148
	H6	-257.18085
Sc	H1	-349.52190
	H2	-349.55088
	H3	-349.55561
	H4	-349.55596
	H5	-349.55582
	H6	-349.55083
Ti	H1	-372.36075
	H2	-372.36160
	H3	-372.36204
	H4	-372.36204
	H5	-372.36204
	H6	-372.35410
Cu	H1	-376.99200
	H2	-376.99179
	H3	-376.99198
	H4	-376.99198
	H5	-376.99198
	H6	-376.99264
Zr	H1	-354.34813
	H2	-354.37452
	H3	-354.37783
	H4	-354.37783
	H5	-354.37783
	H6	-354.41276

8.2. Прилог 2.

Табела П2-1. Међуатомска растојања најближих атома суседа у LiAlH_4

$d_{\text{Li-Li}}$ (Å)	$d_{\text{Al-Al}}$ (Å)	$d_{\text{Li-Al}}$ (Å)	$d_{\text{Li-H}}$ (Å)	$d_{\text{Al-H}}$ (Å)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)
4.0577	4.0312	3.2647	Li-H-1 1.9357	Al-1-H-1 1.5369	H-1-H-2 2.5017
4.9053	4.5120	3.2779	Li-H-3 1.8819	Al-1-H-2 1.5157	H-1-H-3 2.5268
		3.3988	Li-H-2 2.1583	Al-1-H-3 1.5581	H-1-H-4 2.6083
			Li-H-4 1.9548	Al-1-H-4 1.5779	H-2-H-4 2.4509
					H-2-H-3 2.5139

Табела П2-2. Међуатомска растојања најближих атома суседа у Li_3AlH_6

$d_{\text{Li-Li}}$ (Å)	$d_{\text{Al-Al}}$ (Å)	$d_{\text{Li-Al}}$ (Å)	$d_{\text{Li-H}}$ (Å)	$d_{\text{Al-H}}$ (Å)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)
4.3476	Al-1-Al-1 5.5246	Li-Al-2 2.7719	Li-H-1 1.9730	Al-1-H-1 1.7340	H-1-H-1 2.3705
3.4399	Al-1-Al-2 4.8263	Li-Al-1 2.8449	Li-H-1 2.0428	Al-2-H-2 1.7295	H-1-H-1 2.5313
			Li-H-2 1.9280		H-1-H-2 2.7385
			Li-H-2 2.0121		H-2-H-2 2.3785
					H-2-H-2 3.4591

Табела П2-3. Енталпија формирања LiAlH_4 , Li_3AlH_6 и LiH у односу на елементе у њиховом референтном стању и претходно објављене литературне вредности

Продукти и реактанти	Израчунате енталпије формирања (kJ/mol једињења)	Експериментално измерене енталпије формирања (kJ/mol једињења)
LiAlH_4	-103.2 -113.42 [212] -102.6 [234]	-107.11[245] -107[248]
Li_3AlH_6	-290.7 -308.4 [212] -307.50 (ZPE) [246] -310.89 [212]	-311.02 [245] -311.1 [245]
LiH	-81.4 -83.9 [234] -80.5 [249] -76.5(ZPE) [250]	-87.0 [251] -79.0 [252]

Табела П2-4. Упоредивање резултата ширине енергијског процера добијене коришћењем GGA-PBE и TB-mBJ потенцијала, и раније објављени литературни подаци

Једињење	TB-mBJ E_g (eV)	GGA E_g (eV)	LDA E_g (eV)	GW core E_g (eV)	Други прорачуни
LiAlH ₄	7.02	4.69 4.67 [158] 4.6 [253] 4.567 [253]	4.19 [158] 3.78 [253]	6.55 [158]	6.89 [158] 4.71 [195] 4.7 [254]
Li ₃ AlH ₆	5.96	3.69 3.65 [158] 3.1 [247]	3.13 [158]	5.10 [158]	5.31 [158]

9. БИОГРАФИЈА АУТОРА

Милијана Драгојловић (рођ. Савић) рођена је 19.03.1986. године у Београду, где је завршила основну и средњу школу. Дипломирала је на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду 2011. године, а звање Мастер физикохемичара стакла је 2012. године.

Од марта 2015. године Милијана је била запослена у Институту за нуклеарне науке “Винча”, на пројекту Министарства образовања, науке и технолошког развоја Републике Србије бр. 171001, у Лабораторији за нуклеарну и плазма физику када је и уписала докторске академске студије Факултета за физичку хемију.

Истраживачки рад у оквиру докторске дисертације базиран је на испитивању материјала за складиштење водоника као обновљивог извора енергије путем прорачуна на основу теорије функционала густине. Предмет теоријских испитивања су електронске структуре и стабилности полиморфа алуминијум хидрида и литијум алуминијум хидрида, док је експериментално изучавана кинетика и десорпционе особине LiAlH_4 допираног каталитичком концентрацијом металног оксида.

Током истраживачког рада у ИНН „Винча“, Милијана је награђена стипендијом организације „Жене у физици“ за 2015. годину у оквиру Међународне заједнице за чисту и примењену физику (IUPAP). Учествовала је као истраживач сарадник билатералних пројеката Србија – Словенија и Србија - Португалија.

Резултати досадашњих истраживања представљени су у неколико публикација.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Милијана Драгојловић _____

број индекса _____ 2014 / 0316 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај допирања на електронску структуру

и стабилност алуминијум-хидрида и литијум-тетрахидридоалумината (III)

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милијана Драгојловић _____

Број индекса 2014 / 0316 _____

Студијски програм докторске академске студије _____

Наслов рада Утицај допирања на електронску структуру и стабилност алуминијум-хидрида и литијум-тетрахидридоалумината (III) _____

Ментор проф. др Игор Пашти, редовни професор Факултета за физичку хемију
др Катарина Баталовић, виши научни сарадник ИНН „Винча“ _____

Потписани/а Милијана Драгојловић _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Утицај допирања на електронску структуру и стабилност алуминијум-хидрида и

литијум-тетрахидридоалумината (III)

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

10. ПУБЛИКАЦИЈЕ И САОПШТЕЊА

Радови у врхунским међународним часописима (M21)

1. **M. Dragojlović**, I.Milanović, A.Gradišek, S.Kurko, M.Mitrić, A.Umićević, J.Radaković, K.Batalović, Mechanochemical modification of LiAlH_4 with Fe_2O_3 - A combined DFT and experimental study, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 13070-13081
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.086>
2. **M. Dragojlović**, J.Radaković, K.Batalović, DFT study of crystal structure and electronic properties of metal-doped AlH_3 polymorphs, *International Journal of Hydrogen Energy* 47 (2022) 6142-6153
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.213>

Радови у истакнутим међународним часописима (M22)

1. **M. Savić**, J. Radaković, K. Batalović, Study on electronic properties of α -, β - and γ - AlH_3 – The theoretical approach, *Computational Materials Science* 134 (2017) 100–108
<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.03.034>

Саопштења са међународних научних скупова штампаних у изводу (M34)

1. **Milijana Savić**, Jana Radaković, Katarina Batalović, DFT investigation of AlH_3 polymorphs-electronic structure guide to the hydrogen storage applications,^mESC-IS 2015, International Symposium on Materials for Energy Storage & Conversion, 7-9.09.2015, METU, Ankara, Turkey, Book of abstracts pp. 48.
2. **Milijana Savić**, Jana Radaković, Katarina Batalović, Theoretical study on structure and stability of α , β , and γ - alane as promising material for hydrogen storage, The 14th Young Researcher's Conference Materials Sciences and Engineering, 9-11. 12. 2015. Belgrade (SANU), Book of abstracts, ISBN 978-86-80321-31-8, pp. 30
3. Igor Milanović, Sanja Milošević, Sandra Kurko, **Milijana Savić**, Radojka Vujasin, Anđelka Đukić, Jasmina Grbović Novaković, Hydrogen desorption properties of LiAlH_4 – Fe_2O_3 composite, Workshop of French, Croatian and Serbian Researchers on Hydrogen Storage and Energy Related Materials, 18-19.10.2016., Belgrade ISBN 978-86-7306-136-8, Book of abstracts pp. 16
4. **Milijana Savić**, Jana Radaković, Katarina Batalović, First principles study on electronic structure of AlH_3 polymorphs, Workshop of French, Croatian and Serbian Researchers on Hydrogen Storage and Energy Related Materials, 18-19.10.2016., Belgrade ISBN 978-86-7306-136-8, Book of abstracts pp. 22
5. I. Milanović, S. Milošević, S. Kurko, **M. Savić**, R. Vujasin, A.Djukic, J. Grbovic Novakovic, Influence of milling time on hydrogen desorption properties of LiAlH_4 - Fe_2O_3 composite, 2nd International meeting on Materials science for energy related applications, 29-30.09.2016., Belgrade, ISBN 978-86-82139-62-1, Book of abstracts pp. 44
6. **Milijana Savić**, Jana Radaković, Katarina Batalović, Electronic structure investigations of AlH_3 polymorphs, 2nd International meeting on Materials science for energy related applications, 29-30.09.2016., Belgrade, ISBN 978-86-82139-62-1, Book of abstracts pp. 59

7. M. Savić, I. Milanović, Z. Jovanović, M. Bošković, J. Radaković, K. Batalović, LiAlH₄ doped with Fe₂O₃ – the theoretical and experimental study, The 2nd Workshop of French, Croatian and Serbian Researchers on Hydrogen Storage and Energy Related Materials, 03-04.10.2017. Belgrade, ISBN 978-86-7306-142-9, Book of abstracts pp. 13

8. M. Savić, I. Milanović, Z. Jovanović, M. Bošković, J. Radaković, K. Batalović, Combined theoretical and experimental investigation of LiAlH₄ catalyzed with Fe₂O₃, The 16th Youth Researcher's Conference Materials Science and Engineering, 6-8. 12. 2017. Belgrade, ISBN 978-86-80321-33-2, – Book of abstracts pp. 28