

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Ivana Z. Veljković

**KONTROLA STRUKTURNIH I
MIKROSTRUKTURNIH
KARAKTERISTIKA BINARNIH I
TERNARNIH OKSIDA TITANA ZA
PRIMENU U OBNOVLJIVIM IZVORIMA
ENERGIJE**

Doktorska disertacija

Beograd, 2012.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ivana Z. Veljković

**BINARY AND TERNARY TITANIUM
OXIDES FOR APPLICATION IN
RENEWABLE ENERGY
TECHNOLOGIES – CONTROLLING OF
STRUCTURAL AND
MICROSTRUCTURAL PROPERTIES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

Mentor:

Dr Dejan Poleti, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Rada Petrović, vanredni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Miodrag Zdujić, naučni savetnik
Institut tehničkih nauka SANU

Dr Jelena Rogan, docent
Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane doktorske disertacije

Hvala svima koji su mi svesrdno pomagali, i onima koji su mi zdušno odmagali, jer su i jedni i drugi, svako na sebi svojstven način, delovali podsticajno.

Prof. dr Dejanu Poletiju i dr Jeleni Rogan

hvala za uloženi trud, rad i podršku tokom pisanja i izrade ove disertacije.

Prof. dr Radi Petrović

hvala za uvek veoma korisne savete i sugestije.

Dr Milošu Simičiću i dr Miodragu Zdujću

hvala za nesebičnu pomoć tokom eksperimentalnog rada i saradnju.

Dragim doktorantkinjama Jeleni Tanasijević i Bojani Simović

hvala za pažljivu proveru teksta.

Ocu i majci

hvala zato što su uvek imali dovoljno strpljenja da me saslušaju.

Suprugu Ivanu

hvala na pruženoj ljubavi i razumevanju.

Sinu Damjanu

hvala na nepresušnoj inspiraciji i motivaciji.

Ivana Veljković

KONTROLA STRUKTURNIH I MIKROSTRUKTURNIH KARAKTERISTIKA BINARNIH I TERNARNIH OKSIDA TITANA ZA PRIMENU U OBNOVLJIVIM IZVORIMA ENERGIJE

U disertaciji je dat pregled binarnih i ternarnih oksidi titana, počev od fundamentalnih principa, preko sinteze, karakterizacije i procesiranja, do konkretne primene. Osnovni cilj istraživanja bilo je uspostavljanje zavisnosti između sinteze, svojstava i primene nestehiometrijskih binarnih oksida: titan-monoksida (TiO_x) i Manjelijevih faza ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$), kao i ternarnih oksida: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinela i $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ koji sadrže litijum. Dobijeni materijali su ispitivani za primenu kao strujni kolektori u olov-nim, ili kao elektrode u Li-jonskim akumulatorima.

Materijali su sintetisani mehanohemijским postupkom, koji je u nekim slučajevima praćen termičkim tretmanom, zatim reakcijama u čvrstom stanju, ili hidrotermalnim tretmanom. Za karakterizaciju su korišćene: rendgenska difrakcija, termogravimetrija i diferencijalno-skenirajuća kalorimetrija, skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija, spektroskopija kuplovana sa plazmom, metoda tri tačke za određivanje provodnosti i ciklična voltometrija.

Mlevenjem smeša Ti i TiO_2 sa različitim stehiometrijskim odnosima (1:1, 1,1:1 i 1,25:1) već na sobnoj temperaturi dobijen je TiO_x , sa $x = 0,92 - 1,19$ sa veličinom kristalita oko 6 nm. Podešavanjem odnosa reaktanata moguće je diktirati fazni sastav krajnjih, žarenih proizvoda, čime se ostvaruje kontrola provodnosti ovog materijala. Uzorci Manjelijevih faza, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, sa $n = 4 - 6$, dobijeni su žarenjem mehanohemijски aktiviranih smeša TiO i TiO_2 ili Ti_2O_3 i TiO_2 , pri čemu je pokazano da temperatura potrebna za dobijanje ovih faza može da se snizi za čak 30 % u odnosu na uobičajeni postupak. Dobijeni oksidi i smeše oksida, kao i originalni EBONEX[®] prah, prevedeni su u folije uz korišćenje polietilena. Na osnovu poređenja provodnosti i korozijske stabilnosti, pokazano je da sintetisani novi materijali imaju bolje karakteristike od EBONEX[®]-a. Dobijeni su neporozni i elastični strujni kolektori, a neki od ispitanih uzoraka veoma obećavaju kao mogući strujni kolektori u veoma agresivnim sredinama kakva je H_2SO_4 .

Fazno čist spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sa veličinom čestica oko 500 nm dobijen je reakcijom u čvrstom stanju iz stehiometrijske smeše nanoanatasa (TiO_2) i Li_2CO_3 koja

je prethodno aktivirana mehanohemijom postupkom. Reakcija u čvrstom stanju u potpunosti se završava za samo 4 časa na temperaturi od 800 °C, što predstavlja znatno skraćeno postupka u odnosu na literaturne podatke. Detaljno je opisan mehanizam reakcije u čvrstom stanju. Spinel je stabilan do 1000 °C, a zatim dolazi do njegovog razlaganja usled isparavanja Li₂O.

Hidrotermalnom litijacijom TiO₂ u rastvorima LiOH različitih koncentracija dobijeni su nanoprahovi metastabilnih i nestehiometrijskih α -Li_{2-x}TiO_{3-x}(OH)_x·yH₂O faza sa strukturom NaCl tipa. Čestice svih nanoprahova imaju oblik latica debljine oko 10 nm, koje se samoorganizuju po jednoj osi gradeći poroznu 2D nanostrukturu (film). Daljom aglomeracijom latica nastaju 3D nanostrukture oblika cveta, koje su neujednačene po veličini i sa nasumičnim rasporedom. Dobijene 2D i 3D nanostrukture predstavljaju materijal sa izrazito razvijenom specifičnom površinom, tako da je njihova potencijalna primena kao elektroda u Li-jonskim akumulatorima veoma velika. Mehanizam nastajanja α -faza uključuje hidrataciju TiO₂ i dalju reakciju TiO₂·2H₂O sa OH⁻-jonima, pri čemu u rastvoru nastaju joni [Ti(OH)₅]⁻ i [Ti(OH)₆]⁻. Nakon toga dolazi do dehidratacije ovih kompleksnih jona. Dehidratacijom nastaju [TiO₂]²⁻-joni, koji reaguju sa Li⁺-jonima iz rastvora, pri čemu nastaje so slabe kiseline, Li₂TiO₃, koja u kontaktu sa vodom hidrolizuje. Nepotpunom hidrolizom Li₂TiO₃ nastaju α -Li_{2-x}TiO_{3-x}(OH)_x·yH₂O faze. Fazne transformacije α -faza zavise od stehiometrije, tj. od sadržaja Li, ali i od krajnje temperature zagrevanja. Detaljnim ispitivanjem ove pojave zaključeno je da se preciznim termičkim tretmanom može kontrolisati fazni sastav uzoraka, kao i položaj Li u strukturi materijala.

Na kraju, data je ocena mogućnosti za kontrolu strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika ispitivanih oksida titana u zavisnosti od njihove primene, što istovremeno predstavlja i doprinos disertacije ovoj oblasti istraživanja.

Ključne reči: Titan-monoksid (TiO_x), Manjelijeve faze (Ti_nO_{2n-1}), Li₄Ti₅O₁₂ spinel, defektne strukture, fazne transformacije, hidrotermalna sinteza

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Nauka o materijalima

BINARY AND TERNARY TITANIUM OXIDES FOR APPLICATION IN RENEWABLE ENERGY TECHNOLOGIES – CONTROLLING OF STRUCTURAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES

Binary and ternary titanium oxides are studied, starting with the fundamental principles, through synthesis, characterization and processing, to the specific applications of these materials. The main goal of this work was to establish functional relations between synthesis, properties and application of nonstoichiometric binary oxides: titanium monoxide (TiO_x) and Magnéli phases ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$), as well as ternary, Li-containing titanium oxides: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel and $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$. The prepared materials were tested for application as bipolar plate in bipolar Pb-acid battery or as electrode in Li-ion batteries.

The materials were prepared by mechanochemical method, in some cases followed by thermal treatment, as well as by solid state reactions and hydrothermal treatment. The products are characterized by X-ray powder diffraction, thermogravimetry and differential scanning calorimetry, scanning and transmission electronic microscopy, optical emission spectrometry coupled with plasma (ICP-OS), three point probe conductivity measurements and cyclic voltammetry.

Nanocrystalline cubic titanium monoxide, TiO_x ($0.92 < x < 1.19$), with the mean crystallite size of about 6 nm, was synthesized by mechanochemical treatment of Ti and TiO_2 powder mixtures with molar ratios of 1:1, 1.10:1 and 1.25:1. The phase composition of the products after annealing can be directed by setting of the ratio of reactants, and in this way the conductivity of TiO_x can be controlled. Some Magnéli phases $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, with $n = 4 - 6$, or their mixtures were prepared using mechanochemical procedure followed by thermal treatment from stoichiometric mixtures of TiO and TiO_2 or Ti_2O_3 and TiO_2 powders. The temperature needed for synthesis of Magnéli phases is lowered for about 30 % in respect to common methods. The prepared oxides and mixtures identical or similar to the Ebonex[®] powder, and original Ebonex[®] powder have proceeded into plastic-bonded, non-porous and flexible foil electrodes using a low density polyethylene. The electrodes were tested for corrosion stability in real lead-acid battery conditions and their conductivities were compared. Some investigated samples

are very promising for application as current collector in extremely aggressive H_2SO_4 surrounding.

Extra phase-pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel with particle sizes less than 500 nm was synthesized by solid state reaction of mechanochemically activated mixture of nano anatase and Li_2CO_3 for a very short annealing time of 4 h at 800 °C. The mechanism of solid state reaction was described in detail. The spinel structure is stable up to 1000 °C when it is decomposed due to Li_2O evaporation.

Nonstoichiometric, metastable $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x\cdot y\text{H}_2\text{O}$ nanopowders with NaCl structure, were prepared by hydrothermal lithiation of TiO_2 in LiOH solutions of different concentration. The nanopowders have a petal-like morphology, about 10 nm thick and in a self-organizing process made a 2D porous nanostructure (film), while spontaneous agglomeration results in 3D flower-like nanostructures. Prepared 2D and 3D nanostructures have extremely high surface area, thus they are very promising for application as electrode in Li-ion batteries. The mechanism of α -phases formation implies hydration of TiO_2 , reaction of $\text{TiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with OH^- ions, and formation of complex $[\text{Ti}(\text{OH})_5]^-$ and $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^-$ ions. Afterwards, the complex anions dehydrate yielding $[\text{TiO}_2]^{2-}$ ions, which further react with Li^+ from the solution giving Li_2TiO_3 . In contact with water Li_2TiO_3 hydrolyzes, and in the process of incomplete hydrolysis a series of $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x\cdot y\text{H}_2\text{O}$ phases is formed. Phase transitions of α -phases depend on its stoichiometry (Li amount) and on final temperature. Detailed investigation of these phenomena resulted with conclusion that precisely defined thermal treatment can be used for controlling of phase composition of the samples and Li placement in the structure of titanium oxide based materials.

The opinion about the level of possible controlling of the titanium oxide materials properties is given at the end, which also represents the self-valuation of the dissertation.

Keywords: Titanium monoxide (TiO_x), Magnéli phases ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel, defect structures, phase transformations, hydrothermal synthesis

Scientific area: Chemistry and chemical technology

Research area: Materials Science

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Potreba za obnovljivim izvorima energije	1
1.2. Hemijski izvori energije – obnovljivi ili ne?	2
1.3. Kratak istorijat razvoja olovnog akumulatora.....	3
1.4. Kratak istorijat razvoja Li-jonskih akumulatora	5
1.5. Potreba za novim materijalima	7
2. TEORIJSKI DEO	8
2.1. Elektronska i jonska provodnost oksidnih materijala	8
2.2. Binarni i ternarni oksidi titana – sinteza, struktura, svojstva i primena.....	14
2.2.1. Titan-monoksid (TiO_x).....	18
2.2.2. Manjelijeve faze ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$)	21
2.2.3. Titan-dioksid (TiO_2) – reaktivnost sa litijumom.....	25
2.2.4. Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	30
3. EKSPERIMENTALNI DEO	34
3.1. Sinteza i karakterizacija TiO_x i $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$	35
3.2. Sinteza i karakterizacija $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	38
3.3. Hidrotermalna litijacija	39
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	41
4.1. Binarni nestehiometrijski oksidi titana	41
4.1.1. Titan-monoksid (TiO_x).....	41

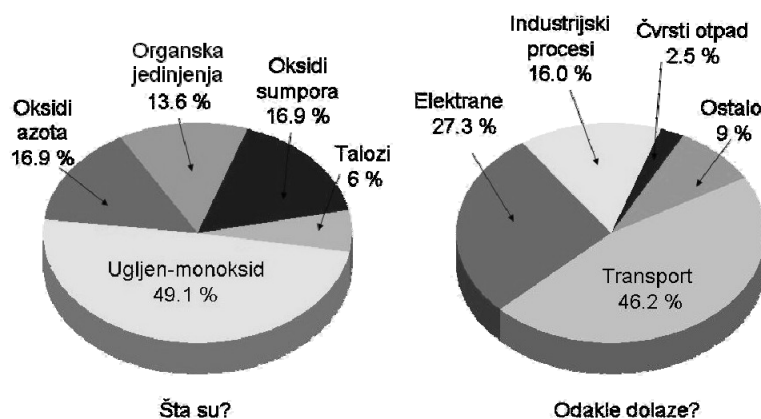
4.1.2. Manjelijeve faze (Ti_nO_{2n-1})	51
4.1.3. Električne karakteristike i koroziona stabilnost.....	55
4.2. Spinel $Li_4Ti_5O_{12}$	52
4.2.1. Strukturne i mikrostrukturne karakteristike	52
4.2.2. Termičke karakteristike, kinetika i mehanizam reakcije	66
4.3. Hidrotermalna litijacija (HL) anatasa	69
4.3.1. Strukturne i mikrostrukturne karakteristike anatasa nakon HL	69
4.3.2. Mehanizam nastajanja $\alpha-Li_{2-x}TiO_{3-x}(OH)_x \cdot yH_2O$ faza	79
4.3.3. Temperaturno zavisne strukturne transformacije	
$\alpha-Li_{2-x}TiO_{3-x}(OH)_x \cdot yH_2O$ faza	82
4.4. Hidrotermalna litijacija (HL) rutila.....	99
4.5. Hidrotermalna litijacija (HL) mehanohemijski sintetisanog TiO_x	103
5. ZAKLJUČAK.....	108
LITERATURA.....	120
BIOGRAFIJA.....	130
PRILOZI.....	131

1. U V O D

1.1. Potreba za obnovljivim izvorima energije

Zagađenje životne sredine koje je prouzrokovano od strane čoveka sve više postaje dominantan problem savremenog društva. Postoji mnogo tipova zagađenja, kao i mogućih rešenja ovih problema. Glavni oblici zagađenja životne sredine su zagađenje vazduha, vode i zemljišta. Primarni izvori zagađenja vazduha su uglavnom izduvni gasovi motornih vozila, energetska postrojenja i toplane [1], dok su za vodu najštetniji industrijski otpadi i razni pesticidi koji se koriste u poljoprivredi [2]. Zagađenje zemljišta uglavnom prouzrokuju jalovine iz rudnika i pojedine poljoprivredne aktivnosti. Primarne zagađujuće materije su supstance koje se direktno ispuštaju u atmosferu, i smatraju se osnovnim zagađujućim materijama životne sredine. Njihova zastupljenost prema vrsti i poreklo prikazani su na slici 1.1.

Najopasnije zagađujuće supstance, oksidi ugljenika, azota i sumpora pretežno potiču iz procesa nepotpunog sagorevanja, uglavnom stacionarnih izvora sagorevanja i transporta. Sadržaj primarnih zagađujućih materija je takav da čak 75 % kontaminacije životne sredine prouzrokuje proizvodnja raznih vidova energije, bez koje način savremenog života koji poznajemo, kao takav, ne bi bio ostvariv.



Slika 1.1. Zastupljenost prema vrsti i poreklu primarnih zagađujućih supstanci [3]

S obzirom na to da su ekološka kriza i klimatske promene izazvane zagađenjem sve dramatičnije, vizija izlaska iz te krize je vrlo jasna i to je povratak na manje štetne izvore energije. U nekoliko poslednjih godina investicije se usmeravaju u razvoj obnovljivih izvora energije sa ciljem da se solarna energija može koristiti direktno, ili indirektno, npr. kroz energiju vetra i upotrebu biosfere, za napajanje svetske ekonomije u nedogled. Investiranje u razvoj obnovljivih izvora energije je razumljivo s obzirom na to da se koristi obnovljive energije proteže od životne sredine do geopolitike. Ali koliko je realno?

Glavni izazov pred obnovljivim izvorima energije jeste odmeravanje sa fosilnim gorivima – dominantnim izvorom energije čovečanstva poslednjih 150 godina. Ova dominacija posledica je više razloga. Pored odlične specifične gustine energije (jedan kg sirove nafte sadrži oko 50 MJ hemijske potencijalne energije, što je dovoljno za podizanje 1000 kg na visinu od 5000 m), nafta se jednostavno skladišti, transportuje i konvertuje. Isto važi za prirodni gas i ugalj koji imaju specifične gustine energije oko 55, odnosno 20 – 35 MJ kg⁻¹. Etanol i biodizel mogu imati specifičnu gustinu energije sličnu fosilnim gorivima, ali s obzirom na potrebu za stalnom žetvom, njihova održiva gustina energije je realno mnogo manja.

1.2. Hemijski izvori energije – obnovljivi ili ne?

Obnovljiva energija, za razliku od fosilnih goriva, nalazi se u „čeljustima“ prirode. Stoga neće biti korisna, kao npr. nafta, sve dok se ne pronade način da se skladišti i transportuje sa približno istom jednostavnošću i troškovima. S druge strane, presušivanje Zemljinog rezervoara fosilnih goriva je neizbežna krajnost. Mnoge kompanije i naučnici pokušavaju da unaprede postojeće tehnologije za skladištenje energije sa ubeđenjem da će u bliskoj budućnosti biti napravljen znatan pomak unapred. Energija se može čuvati u akumulatorima, u električnim poljima (kondenzatori) ili magnetnim poljima (superprovodnici) itd.

Usredsredićemo se na akumulatore, jer su u odnosu na ostale tehnologije skladištenja energije najrasprostranjeniji. Olovni akumulatori mogu čuvati 0,1 MJ kg⁻¹ ili oko 500 puta manje specifične gustine energije nego sirova nafta. Olovni akumulator

može biti unapređen, naravno, ali je ograničen fundamentalnom termodinamikom na manje od $0,7 \text{ MJ kg}^{-1}$. Zbog ovog teorijskog ograničenja ulažu se veliki naponi na polju litijum-jonskih akumulatora koji postižu $0,5 \text{ MJ kg}^{-1}$ i imaju teorijski limit od 2 MJ kg^{-1} . Ako se rezultati istraživanja zamene anodnog ugljenika silicijumom sprovedu u praktičnu primenu, onda bi teorijski limit Li-jonskih akumulatora iznosio 3 MJ kg^{-1} . To znači da je maksimalan teorijski potencijal usavršenih Li-jonskih akumulatora, čiji princip rada još uvek nije dokazan, samo oko 6 % u poređenju sa sirovom naftom. Inače, ogroman problem Li-jonske tehnologije je kratak radni vek i visoka cena proizvodnje.

Slična situacija je sa svim alternativnim načinima skladištenja energije. Osim u slučaju olovnog akumulatora i delimično Li-jonskih akumulatora, cena skladištenja energije je veoma visoka i trenutno nije komercijalno opravdana. Izgledi su takvi da će fosilno gorivo, u raznim oblicima, biti primarni izvor energije čovečanstva i u dalekoj budućnosti.

1.3. Kratak istorijat razvoja olovnog akumulatora

Prvi olovni akumulator predstavio je Gaston Plante (Gaston Planté), istaknuti francuski fizičar, davne 1860. godine. Ovaj prvi akumulator preteča je tehnologije baterija sa tečnim elektrolitom. Plantov izum bio je zasnovan na potapanju olovnih elektroda u sumpornu kiselinu. Ovom „mokrom“, za to vreme novom tehnologijom, bilo je moguće dobiti veliku struju, ali i omogućiti povratni proces punjenja olovnog akumulatora. Emil For (Émile Alphonse Faure) je 1881. godine dizajnirao moderniji olovni akumulator. Osnova te inovacije bilo je nanošenje paste od olovo-dioksida i sumporne kiseline na rešetku od olova. Forov pronalazak poboljšao je provodnost, trajnost i olakšao proizvodnju, tako da je ovo prvi olovni akumulator koji je proizveden u većim količinama. Akumulator je bio dovoljno jak da pokrene automobil i već od 1912. godine dominantna primena ove tehnologije bila je startovanje, osvetljenje i paljenje goriva (Starting, Lighting and Ignition – SLI) kod automobila [4].

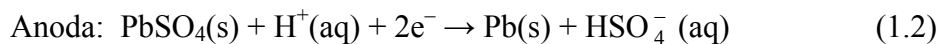
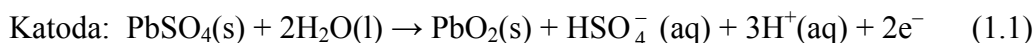
Tokom 1960-tih godina, u Nemačkoj je razvijen prvi hermetički olovni akumulator. Inovacija je bila zasnovana na mešanju sumporne kiseline sa prahom

silicijum-dioksida kako bi se formirao elektrolit u obliku gela – ove ćelije su poznate i kao „gel-cells“. Upotrebom gela sprečeno je izlivanje i curenje sumporne kiseline u slučaju saobraćajne nezgode.

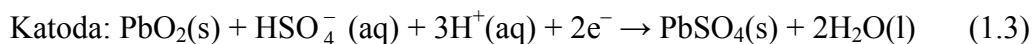
Olovni akumulator, sada već masovno korišćen za SLI u automobilima, usavršen je tokom 1970 i 80-tih, upotrebom upredenih staklenih mikrovlakana. Ovi akumulatori poznati su kao AGM (skraćenica od absorbent glass material) akumulatori. AGM vlakna, zbog poroznosti, zadržavaju sumpornu kiselinu u unutrašnjosti, tako da je konstrukcija hermetička, a u isto vreme izbegava se korišćenje silicijum-dioksida čime se postiže veća snaga i duži vek trajanja nego kod akumulatora sa gelom.

Osnovne komponente olovnog akumulatora su: katoda od PbO₂, olovna anoda i sumporna kiselina kao elektrolit. Reakcije koje se odigravaju na anodi i katodi tokom procesa punjenja i pražnjenja su sledeće:

Proces punjenja:



Proces pražnjenja:



Ukupna reakcija koja se odigrava u olovnom akumulatoru može se predstaviti sledećom jednačinom:

pražnjenje



punjenje

Klasičan akumulator u automobilu je pre svega tzv. starterski akumulator. Dizajniran je tako da obezbedi sporadičnu i veliku struju za pokretanje motora i da bude često pražnjen, ali ne potpuno, već samo delom ukupnog kapaciteta. U električnim i

hibridnim (EV i HEV) vozilima koriste se tzv. akumulatori sa dubokim pražnjenjem koji su dizajnirani tako da se prazne sa 50–80 % kapaciteta. Razlika između starterskog akumulatora i akumulatora sa dubokim pražnjenjem je u njihovim konstrukcijama. Tanke olovne anode kod starterskog akumulatora brzo propadaju pri dubokim pražnjenjima i punjenjima, pa su kod akumulatora sa dubokim pražnjenjem anode i separatori deblji tako da obezbeđuju manju struju, ali stabilan napon tokom dužeg vremenskog perioda. Olovni akumulator sa dubokim pražnjenjem može biti i starterski akumulator, ali zbog manje snage potrebne su do 20 % teže konstrukcije da bi se nadoknadio gubitak. Potreba za češćim punjenjem je drugi nedostatak olovnog akumulatora sa dubokim pražnjenjem.

U poslednje vreme ulažu se veliki naponi da se poveća specifična energija olovnih akumulatora. Postoji nekoliko načina za postizanje ovog cilja, ali je bipolarna konstrukcija najefikasnije rešenje. Od 2001. godine, američka kompanija Bolder (Bolder Technologies, Ltd.) [5], razvija bipolarni olovni akumulator koristeći čisto olovo kao strujni kolektor, a identičan projekat pod nazivom „Bipolar Lead Acid Power Source for hybrid vehicles – BILAPS“, u okviru FP5 programa postoji u Evropi od 2005. godine. Oba pokušaja ostala su neuspešna zbog korozije olova. Slična istraživanja u Kanadi, ali sa ugljenikom umesto olova sprovodi Aksion (Axion Power International) [6] gde takođe postoji problem sa korozijom kolektora. U Engleskoj bipolarni olovni akumulator razvija Atraverda (Atraverda Limited) [7] koristeći Ebonex[®], materijal na koji poseduju intelektualna prava, kao osnovu za strujni kolektor. Bipolarna konstrukcija olovnog akumulatora i Ebonex[®] biće detaljnije razmatrani kasnije u tekstu.

1.4. Kratak istorijat razvoja Li-jonskih akumulatora

Razvoj litijumskih baterija započet je 1958. godine, sa doktorskom disertacijom Harisa (W. S. Harris) u kojoj je utvrđeno da je elektroda od čistog litijuma stabilna u mnogim nevodnim elektrolitima kao što su rastopi soli ili soli litijuma u aprotonskim organskim elektrolitima [8]. Krajem 1960-tih i početkom 70-tih godina usledila je komercijalizacija litijumskih baterija. Neki od tih sistema se i danas proizvode kao npr. Li/SO_2 , Li/MnO_2 , Li/SOCl_2 , $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$ i $\text{Li}/(\text{poli-2-vinil-piridin})\text{I}_n$.

Nasuprot tome, razvoj Li-jonskih akumulatora tekao je mnogo sporije jer se pokazalo da cikliranje Li kao anode nije potpuno reverzibilan proces i da dolazi do gubitka litijuma sa svakim novim ciklusom. Reagovanje litijuma sa tečnim elektrolitom bio je glavni razlog za povećanje pritiska unutar baterije što je čak dovodilo i do eksplozije. Iz sigurnosnih razloga, tokom 1970-tih i 80-tih godina istraživanja, su usmerena na čvrste elektrolite i pokazano je da se joni alkalnih metala (posebno litijuma) mogu kretati veoma brzo u elektronski provodnoj rešetki materijala koji sadrži jone prelaznih metala mešoviti valenci. Kada je struktura „domaćina“ potpuno popunjena litijumom, joni prelaznog metala su u redukovanom stanju i litijacija je potpuna, dok uklanjanje litijuma dovodi do oksidacije prelaznog metala.

Novi koncept materijala „domaćina“ doveo je do razvoja Li-jonskih akumulatora. Prve ćelije su se pojavile kada su kompanije Ekson (Exxon) i Moli Enerdži (Moly Energy) komercijalizovali Li/TiS₂ sistem sredinom 1970-tih i Li/MoS₂ 1985. godine. Radni napon ovih prvih akumulatora bio je oko 2 V. U svom preglednom radu, Vitingem (Whittingham) 1978. godine komentariše sintezu i karakteristike mnogih jedinjenja za interkalaciju litijuma od kojih su najviše izgleda za konkretnu primenu pokazivali V₂O₅, V₆O₁₃ i MnO₂ [9]. U to vreme Brajan Stil (Brayan C. H. Steele) plasirao je ideju o grafitu i slojevitom TeS₂ kao potencijalnim elektrodama za Li-jonske akumulatore.

Nakon ere halogenida prelaznih metala došlo je razdoblje tzv. „higher voltage“ oksida metala Li_xMO₂, gde je M = Mn, Ni ili Co [10,11]. Upotreba navedenih oksida eliminisala je korišćenje metalnog litijuma kao anode tako da je ovo koncept prvih pravih Li-jonskih akumulatora koji su sadržali Li isključivo u jonskom obliku. Usledila su intenzivna istraživanja i razvoj akumulatora zasnovanih na insertovanju/ekstahovanju Li⁺ u strukture „domaćina“ koji ovoga puta imaju ulogu i anode i katode. Koncept zapravo nije bio nov, predložio ga je Brajan Stil još 1970-tih i na ovom principu rade najmoderniji Li-jonski akumulatori danas. Soni (Sony) je 1991. godine predstavio prvi komercijalni Li-jonski akumulator baziran na C/Li₂CoO₂ sa radnim naponom od 3,6 V.

U svetu se ulaže izuzetno mnogo truda i rada u sve aspekte Li-jonske hemije, proizvodnje, primene i dizajna baterija. Vredno je spomenuti da je komercijalno

dostupno preko 20 različitih „hemija“ Li-jonskih akumulatora, a otprilike isti broj koji se razvija. U zavisnosti od materijala koji se koristi za anodu, elektrolit i katodu postoje: Li-jonski, Li-jonsko-polimerni i Li-polimerni akumulatori. Princip rada najmodernijih „zelenih“ Li-jonskih akumulatora, npr. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$, zasnovan je na specifičnim strukturnim osobinama elektrodnih materijala o čemu će biti reči kasnije.

1.5. Potreba za novim materijalima

Budućnost obnovljivih izvora energije i samim tim održivog razvoja zavisi od ovladavanja tehnologijom skladištenja i transporta obnovljive energije. Nijedno od postojećih rešenja nije ni približno dobro, a ni komercijalno opravdano da zameni fosilna goriva. Glavni izazov je pred tehnologijom materijala. Potrebni su novi, bolji i jeftiniji materijali.

Za unapređenje olovnog akumulatora potreban je koroziono stabilan i elektroprovodan materijal, dok je za poboljšanje Li-jonskih akumulatora skoro izvesno potrebna nova „hemija“ koja zahteva čitav set novih materijala. Slično je i sa skladištenjem energije u električnim i magnetnim poljima; potrebni su jeftiniji materijali i novi superprovodnici.

Predmet istraživanja u ovoj disertaciji jesu oksidi titana, koji u zavisnosti od stehiometrije, morfologije i modifikacije nalaze primenu u fotonaponskim ćelijama, olovnim i Li-jonskim akumulatorima. Cilj disertacije bio je dobijanje novih ili postojećih materijala baziranih na oksidima titana, sa unapred zadatom morfologijom i karakteristikama, kao i uspostavljanje funkcionalne zavisnosti između sinteze, strukture, svojstava i primene.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Elektronska i jonska provodnost oksidnih materijala

Elektronska provodnost oksidnih materijala može varirati od superprovodnosti, preko metalne provodnosti, sve do najboljih izolatora među materijalima uopšte.

Ukoliko se materijal određene gustine nalazi u električnom polju, E , i sadrži n nosilaca naelektrisanja od kojih svaki poseduje naelektrisanje Q , nosioci naelektrisanja će se pod dejstvom sile električnog polja ubrzavati. Usled interakcije sa kristalnom rešetkom materijala, kao posledica vibriranja atoma i defekata, nosioci naelektrisanja će veoma brzo dostići brzinu kretanja, v . Ako pretpostavimo da svi nosioci naelektrisanja u valjku (žici) poprečnog preseka A i dužine k u jedinici vremena pređu rastojanje k , onda gustinu struje, j , možemo predstaviti sledećom jednačinom [12]:

$$j = nQv \quad (2.1)$$

Pošto je brzina kretanja nosilaca naelektrisanja, v , proporcionalna sili koja na njih deluje, važi da je:

$$j = nQuE \quad (2.2)$$

gde je u pokretljivost nosilaca naelektrisanja. Za materijale kod kojih je proizvod nQu konstantan na konstantnoj temperaturi jednačina 2.2. postaje Omov zakon:

$$j = \sigma E \quad (2.3)$$

gde je σ specifična provodnost materijala. Specifična otpornost materijala je recipročna vrednost specifične provodnosti:

$$\rho = \frac{1}{\sigma}. \quad (2.4)$$

U praksi su relevantne provodnosti, to jest otpornosti materijala izmerene na uzorcima konstantnog poprečnog preseka A i konstantne debljine l . Relacije koje povezuju otpornost R i provodnost G prikazane su sledećim jednačinama:

$$R = \frac{1}{G} = \frac{\rho l}{A} \quad (2.5)$$

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma l}{A} \quad (2.6)$$

Dakle, realna otpornost materijala proporcionalna je debljini i obrnuto proporcionalna površini uzorka, što znači da u praktičnoj upotrebi materijala posebno treba obratiti pažnju na geometriju uzoraka, jer ona bitno utiče na otpornost materijala [12].

U tabeli 2.1 date su oznake i jedinice električnih veličina korišćenih prilikom definisanja otpornosti, to jest provodnosti oksidnih materijala.

Tabela 2.1. Korišćene električne veličine i odgovarajuće jedinice

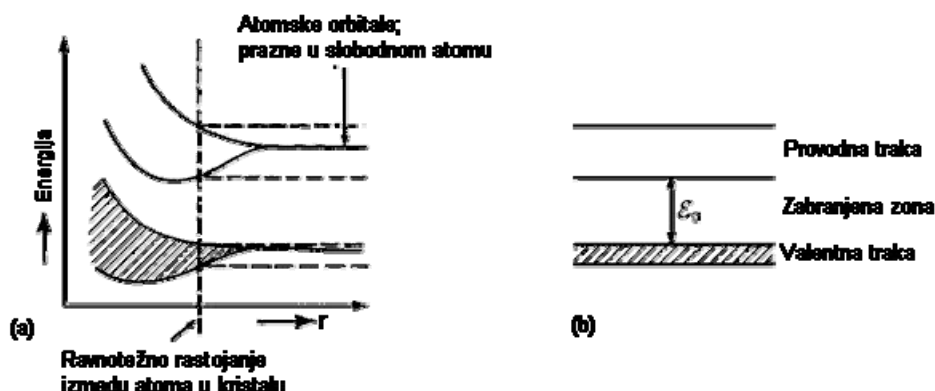
Veličina	Oznaka	Jedinica
Električno naelektrisanje	Q	C
Električno polje	E	$V\ m^{-1}$
Gustina struje	j	$A\ m^{-2}$
Pokretljivost	u	$m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$
Specifična provodnost	σ	$S\ m^{-1}$
Specifična otpornost	ρ	$\Omega\ m$
Provodnost	G	S
Otpornost	R	Ω

Specifična provodnost je izvedena veličina i za njeno razumevanje potrebno je pojedinačno utvrditi parametre od kojih zavise n , Q i u datog materijala. Takođe, uticaj temperature na provodnost uslovljena je zavisnošću ovih veličina od temperature. Do sada nisu poznate zakonitosti koje uključuju vrstu nosilaca naelektrisanja, dok sa druge strane električne karakteristike čvstih supstanci u mnogome zavise od toga da li su nosioci naelektrisanja elektroni, joni ili njihova kombinacija. Neki primeri dati su u tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Karakteristike provodnosti različitih materijala

Vrsta materijala	Primer	Provodnost	$d\sigma/dT$	Nosioci naelektrisanja
Metal	Ag, Cu	Velika	Mala, negativna	Elektroni
Poluprovodnik	SiO ₂	Srednja	Velika, pozitivna	Elektroni
Poluizolator	ZrO ₂	Srednja	Velika, pozitivna	Joni ili elektroni
Izolator	Al ₂ O ₃	Mala	Veoma velika, pozitivna	Joni ili elektroni, često kombinovano

Ako posmatramo izolovan atom, elektroni mogu preći iz nižeg u viši energetski nivo ukoliko iz spoljašnje sredine dobiju dovoljno energije za takav prelazak. Elektroni mogu biti pobuđeni termalno ili nekim drugim spoljašnjim izvorom energije, npr. fotonima ili električnim poljem. Međutim, kada se veliki broj atoma približi jedan drugom, što je preduslov za formiranje čvrste supstance (kristala) njihovi diskretni spektri poprimaju trakastu strukturu, pri čemu se formiraju energetski nivoi ili trake. Ovo je poznato kao *Teorija traka*. Elektronske trake mogu biti dozvoljene i zabranjene, a elektroni se mogu nalaziti samo u dozvoljenim energetskim nivoima. Formiranje elektronskih traka i njihova struktura pri ravnotežnom rastojanju atoma u kristalnoj rešetki prikazano je na slici 2.1.

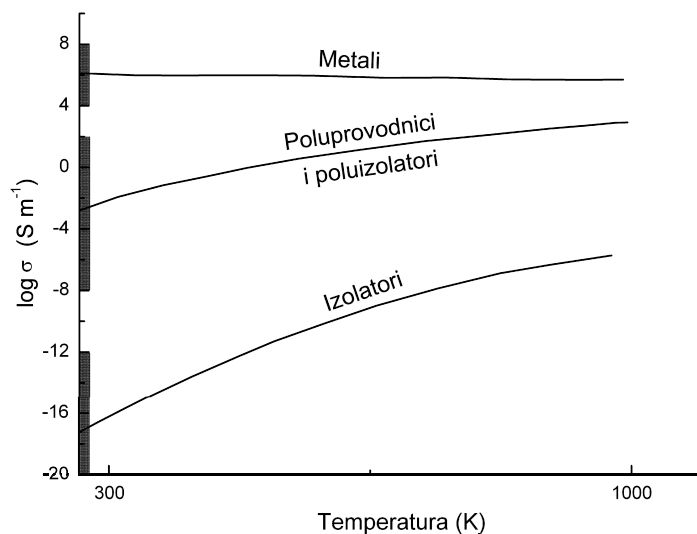


Slika 2.1. (a) Preklapanje atomskih orbitala u zavisnosti od međusobnog rastojanja i (b) struktura traka pri ravnotežnom rastojanju atoma u kristalnoj rešetki

Uopšteno, valentna i provodna traka su razdvojene zabranjenim zonama, to jest energetskim nivoima zabranjenim za elektrone, mada postoje primeri kada se valentna i provodna traka preklapaju, kao što je to slučaj kod metala. Problem određivanja električnih karakteristika čvrstih supstanci svodi se na rešavanje jednačina koje daju raspodelu elektrona unutar dozvoljenih energetskih stanja, pri čemu se koristi statistika Fermijevih nivoa. Ispostavlja se da su na apsolutnoj nuli neke trake potpuno popunjene, a neke potpuno prazne. Moguće je da traka bude delimično popunjena i to samo valentnim elektronima, tako da elektroni u nižim energetskim nivoima nemaju nikakvu ulogu u procesu provođenja.

Kada je traka delimično popunjena, valentni elektroni se mogu kretati, a pod dejstvom električnog polja dobiće kinetičku energiju dovoljnu da dostignu sledeći viši nivo, pri čemu, npr. u slučaju metala postoji tok struje. Ukoliko je traka potpuno popunjena elektronima, na apsolutnoj nuli, oni ne mogu dobiti dovoljno kinetičke energije dejstvom električnog polja tako da nema ni toka struje. Međutim, ako energetski procep nije mnogo veliki (npr. jedan eV), neki valentni elektroni, na sobnoj temperaturi (gde je $kT \approx 0,025$ eV), mogu biti toplotno pobuđeni dovoljno da preskoče u provodnu traku, gde mogu provoditi struju. U zavisnosti od veličine zabranjene zone materijali se dele na provodnike, poluprovodnike, poluizolatore i izolatore.

Kod metala provodna traka je delimično popunjena valentnim elektronima koji pod dejstvom električnog polja lako provode struju. Provodnost nije ograničena brojem nosilaca naelektrisanja već samo interakcijom provodnih elektrona sa kristalnom rešetkom materijala. Sa povećanjem temperature vibracije atoma su veće, tako da intenzivnije elektron–fonon interakcije postepeno smanjuju provodnost. Na temperaturama od 100 – 200 °C otpornost većine metala proporcionalna je otpornosti na apsolutnoj nuli. Magnetit (Fe_3O_4) jedan je od najprovodnijih oksidnih provodnika $\sigma \approx 10^4$ S cm⁻¹, ali nema pozitivan temperaturni koeficijent otpornosti karakterističan za metale. Manje je poznato da su pored magnetita među najprovodnijim oksidima i neki oksidi titana: titan-monoksid, $\text{TiO}_{x=0,7-1,25}$, sa $\sigma \approx 10^3 - 10^4$ S cm⁻¹, i Manjelijeva faza, Ti_4O_7 , sa $\sigma \approx 10^3 - 10^4$ S cm⁻¹ o čemu će biti reči kasnije. Radi poređenja, na slici 2.2. date su vrednosti provodnosti različitih klasa materijala na sobnoj temperaturi zajedno sa zavisnošću provodnosti od temperature.



Slika 2.2. Provodnost različitih grupa materijala u zavisnosti od T ; osenčeni delovi na ordinati pokazuju opseg provodnosti na sobnoj T

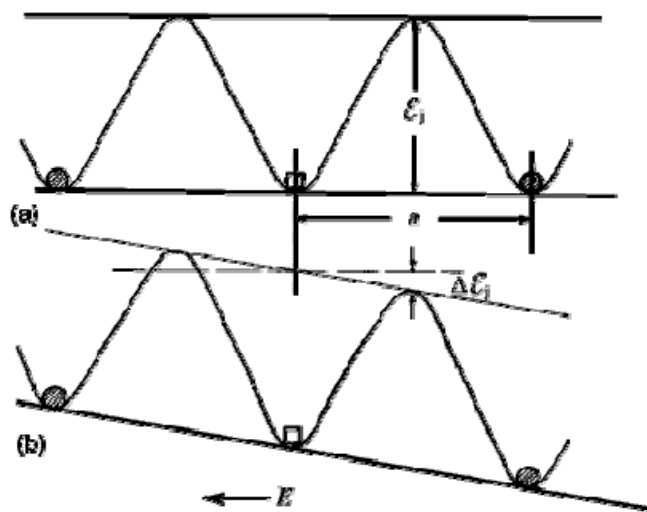
Za razliku od elektronske provodnosti, jonska provodnost zavisi od prisustva defekata u kristalnoj rešetki. Da bi postojala provodnost jonskog tipa, osnovni uslov je da su neka mesta u rešetki prazna, tako da susedni joni mogu „uskočiti“ na prazno mesto ostavljajući svoje mesto praznim, ili da postoje joni u intersticijskim položajima, koji mogu uskočiti u susedno intersticijsko mesto. U odsustvu električnog polja vibracije atoma proporcionalne kT mogu usloviti zamenu mesta jona i šupljine, dok su pod dejstvom električnog polja proces difuzije i pomeraj jona povezani Nernstovom jednačinom:

$$\frac{\sigma_i}{D_i} = \frac{N_i Q_i}{kT}, \quad (2.7)$$

gde je σ_i pomeraj jona, D_i koeficijent difuzije, N_i koncentracija nosilaca naelektrisanja i Q_i naelektrisanje. Jonskoj provodnosti najviše doprinose malo naelektrisanje i male dimenzije jona kao i kristalna rešetka koja pogoduje kretanju jona. U slučaju kretanja jona koji ima veliko naelektrisanje dolazi do njegove polarizacije, kao i do polarizacije jona suprotnog naelektrisanja prema kojem se kreće, pri čemu se povećava energetska barijera zamene mesta. Kretanje takvog jona biće sprečeno interakcijom njegovih

valentnih elektrona sa elektronima jona koji mora da zaobiđe. U nekim strukturama postoje kanali koji omogućavaju jonima da se lakše kreću.

Prisustvo šupljina u kristalnoj rešetki pogoduje jonskoj provodnosti jer postoji mogućnost da susedni jon „uskoči“ na prazno mesto, pri čemu se šupljina kreće u suprotnom smeru u odnosu na jon. U slučaju čvrstih supstanci (kristala) jonske prirode barijera kretanju šupljine je elektrostatička, a jon u svom položaju u rešetki poseduje potencijalnu elektrostatičku energiju (slika 2.3.a). U odsustvu električnog polja naelektrisane šupljine kreću se nasumično i njihovo kretanje zavisiće od temperature, tako da je podjednaka verovatnoća da će šupljina skočiti u bilo kom pravcu jer je visina barijere ϵ_j jednaka u oba smera. Pod dejstvom električnog polja, barijere više neće biti jednake i veća je verovatnoća da će se šupljina kretati u pravcu niže energetske barijere $\epsilon_j - \Delta\epsilon$, u ovom slučaju u desno (slika 2.3.b); $\Delta\epsilon$ je direktno proporcionalna jačini primenjenog električnog polja.



Slika 2.3. Energetske barijere za transport jona u kristalu (a) u odsustvu električnog polja i (b) pod dejstvom električnog polja

Zavisnost provodnosti od temperature može se predstaviti sledećom jednačnom:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (2.8)$$

Kod „čistih“ jonskih provodnika pod energijom aktivacije, E_a , podrazumeva se energija potrebna da defekti nastanu i energija potrebna da se defekti pokrenu. Ukoliko su defekti uneti dopiranjem, E_a se odnosi samo na toplotnu energiju potrebnu za pokretanje tako da je E_a značajno niža.

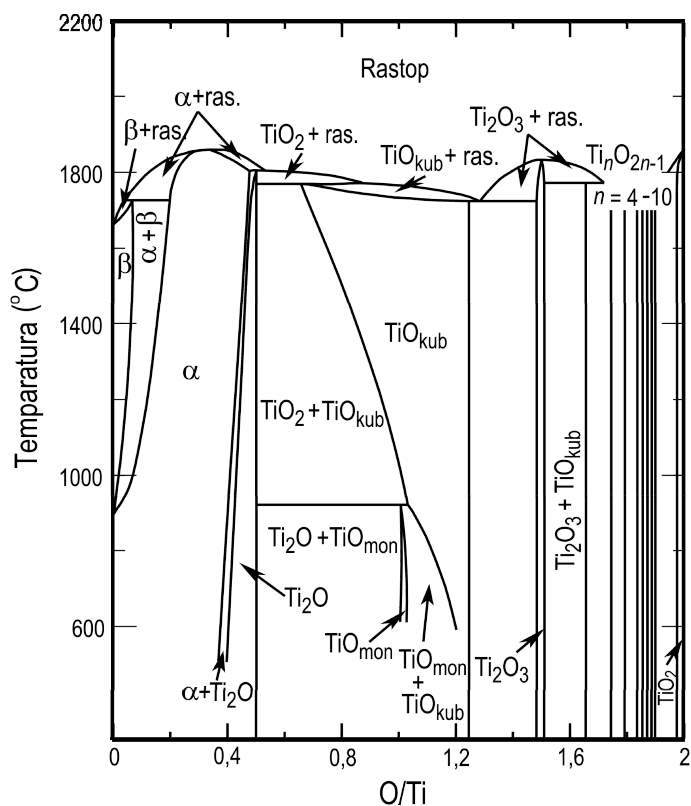
Oksidni materijali mogu biti elektronski provodnici, jonski provodnici (čvrsti elektroliti) i mešoviti elektronsko-jonski provodnici. Kod oksidnih materijala koji sadrže jone prelaznih metala verovatnoća preskakanja elektrona raste i smatra se da se transfer elektrona ostvaruje između istoimenih jona metala delokalizovanog formalnog naelektrisanja. Broj nosilaca naelektrisanja je konstantan i određen je stepenom dopiranja ili relativnim odnosom koncentracija istoimenih atoma sa različitim naelektrisanjem. Pokretljivost nosilaca naelektrisanja zavisi od temperature, čime je uslovljena provodnost oksidnih materijala σ . Osim u izuzetnim slučajevima, provodnost oksidnih materijala je daleko manja nego provodnost metala. Kod kristalnih jonskih provodnika prenos naelektrisanja odigrava se usled defekata u kristalnoj rešetki, dok je zavisnost σ od temperature ista kao kod elektronskih provodnika.

2.2. Binarni i ternarni oksidi titana – sinteza, struktura, svojstva, primena

Između Ti i TiO_2 postoji neočekivano brojna serija binarnih oksida [13] sa nižim oksidacionim stanjima Ti (slika 2.4) i različitim karakteristikama (tabela 2.3). Neki od ovih nestehiometrijskih oksida, npr. Ti_4O_7 i Ti_5O_9 , veoma su aktuelni zbog velike provodnosti, velike prenapetosti izdvajanja H_2 i O_2 , kao i zbog otpornosti na koroziju u izrazito agresivnim sredinama [14]. Kombinacija provodnosti, korozione stabilnosti i velike prenapetosti izdvajanja gasova daje oksidima titana prednost kada je u pitanju primena kao elektronskog provodnika u izrazito agresivnim sredinama. Sa druge strane, TiO_2 , kao poluprovodnik čiji elektroni mogu biti pobuđeni UV-zračenjem, odličan je fotokatalizator [15,16] i dobar materijal za solarne ćelije sa dodatkom boje, tzv. fotonaponske ćelije [17].

Pomenute specifične i veoma raznovrsne mogućnosti primene nekih od oksida titana čine ove materijale veoma atraktivnim za dalja ispitivanja, mada je komercijalno

najzanimljiviji mogući doprinos elektronski provodnih oksida za unapređenje olovnog akumulatora za primenu u električnim (electric vehicle – EV) i hibridnim automobilima (hybrid electric vehicle – HEV). Uopšteno, ključni faktori daljeg razvoja EV i HEV jesu cena, sigurnost, specifična snaga i specifična energija akumulatora. U svetu se ulažu izuzetni naponi i velike sume novca u razvoj novih tehnologija za skladištenje i transport energije, o čemu je bilo reči u uvodu. Problemi na koje se nailazi uglavnom su povezani sa visokim cenama proizvodnje i nemogućnošću dostizanja specifične gustine energije fosilnih goriva.

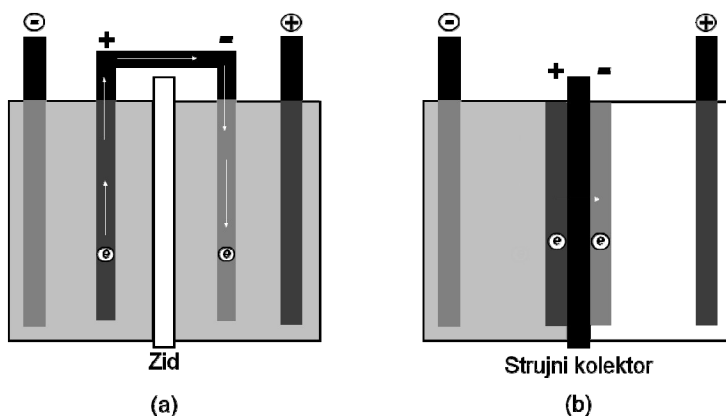


Slika 2.4. Fazni dijagram Ti–O sistema [13]

Olovni akumulator, s obzirom na cenu koja je i do 10 puta niža u poređenju sa veoma popularnim gorivnim ćelijama, ozbiljan je kandidat za dalju budućnost električnih automobila u smislu široke upotrebe. Jedini nedostatak sadašnjeg olovnog akumulatora, naravno, jeste specifična snaga i gustina energije i posledica je težine olova. Postoji nekoliko načina za povećanje specifične gustine energije ovog uređaja: povećanje iskorišćenja aktivne mase, zamena olova i korišćenje lakših strujnih

kolektora, kao i bipolarana konstrukcija. Bipolarnom konstrukcijom olovnog akumulatora moguće je povećati specifičnu gustinu energije i specifičnu snagu dva do tri puta, što je sasvim dovoljno za konkretnu primenu u EV i HEV [18].

U konvencionalnim baterijama ćelije su međusobno povezane metalnim kolektorom koji prolazi oko zida ili kroz zid ćelije (slika 2.5.a), tako da kao posledicu imamo velike gubitke usled otpornosti i nesimetričnu raspodelu gustine struje tokom rada. Takođe, kolektorske ploče i mreže povećavaju ukupnu masu baterije. Međutim, ukoliko bi zid između ćelija bio napravljen od elektroprovodnog materijala (slika 2.5.b), osim smanjenja ukupne mase, postigla bi se i uniformna raspodela gustine energije.



Slika 2.5. Monopolarna (a) i bipolarna (b) konstrukcija baterije

S obzirom na veoma agresivne uslove u olovnom akumulatoru (koncentracija H_2SO_4 iznosi iznad $4,0 \text{ mol dm}^{-3}$ u napunjenom stanju), bipolarna konstrukcija je pitanje tehnologije materijala. Pored male mase, velike elektronske provodnosti, korozione stabilnosti i zadovoljavajuće prenapetosti izdvajanja H_2 i O_2 , da bi se koristio kao strujni kolektor materijal bi trebalo da ima dobro prijanjanje i što manji kontaktni otpor ka aktivnoj masi katode i anode, zatim nisku cenu i jednostavnu integraciju u proizvodne procese. Titan-monoksid i Manjelijeve faze, Ti_4O_7 i Ti_5O_9 , predstavljaju obećavajuće kandidate da zadovolje sve potrebne uslove za ovu namenu.

Pored veoma dobre provodnosti, ispostavilo se da su pojedini oksidi titana odlični materijali za interkalaciju i skladištenje Li^+ [19] tako da postoji i brojna serija

ternarnih litijum-titanata (LT), pogodnih za primenu kao elektrodnih materijala u Li-jonskim akumulatorima. Jedan od njih, spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ima jedinstvenu karakteristiku da dopušta interkalaciju do tri jona Li po jediničnoj ćeliji bez značajnijeg

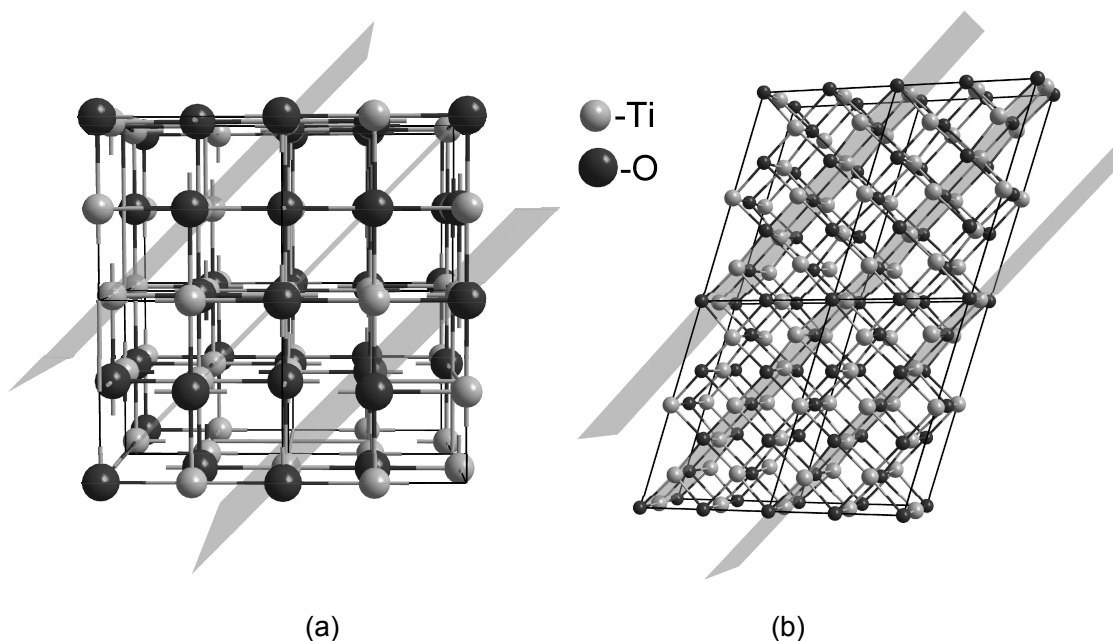
Tabela 2.3. Karakteristike različitih oksida titana [20]

Jedinjenje	x u TiO_x	Kristalni sistem	Provodnost (S cm^{-1})	Gustina	Boja
Ti	0	<i>Heksagonalni</i>	$>10^4$	4,5	met. siva
Ti_2O	0,50	<i>Heksagonalni</i>	$>10^4$	5,0	crna
TiO	1,00	<i>Kubni</i>	$\approx 10^4$	5,82	mrkocrna
		<i>Monoklinični</i>		5,89	
		<i>Heksagonalni</i>		5,69	
Ti_2O_3	1,50	<i>Monoklinični</i>	0,1 – 10	4,25	plavocrna
		<i>Tetragonalni</i>		4,59	
Ti_3O_5	1,67	<i>Monoklinični</i>	0,1 – 10	4,25	mrkocrna
Ti_4O_7	1,75	<i>Triklinični</i>	$10^3 - 10^4$	4,32	plavocrna
Ti_5O_9	1,80	<i>Triklinični</i>	$10^2 - 10^3$	4,31	plavocrna
Ti_6O_{11}	1,83	<i>Triklinični</i>	$10 - 10^2$	4,00	plavocrna
Ti_7O_{13}	1,86	<i>Triklinični</i>	$10 - 10^2$	3,90	plavocrna
Ti_8O_{15}	1,88	<i>Triklinični</i>	$10 - 10^2$	3,84	plavocrna
Ti_9O_{17}	1,89	<i>Triklinični</i>	$10 - 10^2$	3,75	plavocrna
TiO_2 <i>Anatas</i> <i>Rutil</i> <i>Brukrit</i>	2,00	<i>Tetragonalni</i>	$\approx 10^{-8}$	3,89	bela
		<i>Tetragonalni</i>		4,25	
		<i>Rombični</i>		4,11	

pomeranja kiseonika iz originalnih položaja i bez promene parametra jedinične ćelije, to jest bez naprezanja strukture [21]. Stoga $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spada u materijale sa nultim naprezanjem („zero-strain“) za interkalaciju Li, koji omogućavaju poboljšanje Li-jonskih akumulatora u smislu dužeg veka trajanja, pri čemu, naravno, smanjuju cenu ove tehnologije.

2.2.1. Titan-monoksid (TiO_x)

Naziv titan-monoksid podrazumeva spektar oksida različitih stehiometrija u opsegu od $\text{TiO}_{0,70}$ do $\text{TiO}_{1,25}$. Javlja se u tri kristalna sistema: kubnom, monokliničnom i heksagonalnom (tabela 2.3). Pretragom ICSD baze kristalnih struktura [22], zaključno sa junom 2010. godine, utvrđeno je da je opisano 28 TiO_x sa kubnom strukturom (prostorna grupa $Fm\bar{3}m$), koji se razlikuju po sadržaju Ti i O i parametrima jedinične ćelije $a = 4,166 - 4,293 \text{ \AA}$. Nasuprot tome opisana su i samo dva monoklinična TiO_x (prostorna grupa $A112/m$ i $B112/m$) i jedan visokotemperaturni heksagonalni TiO_x (prostorna grupa $P\bar{6}m2$).



Slika 2.6. Strukture (a) neuređene kubne i (b) uređene monoklinične faze titan-monoksida

U zavisnosti od stehiometrije, strukturu kubnog TiO_x možemo posmatrati kao heksagonalno zbijeno pakovanje (hcp) atoma Ti, pri čemu joni O^{2-} delimično ili potpuno popunjavaju oktaedarske šupljine, ali i kao hcp atoma O, pri čemu katjoni delimično ili potpuno popunjavaju oktaedarske položaje. Ovo jedinjenje predstavlja tipičan primer nestehiometrijskih oksida. Čak i među karakterističnim predstavnicima

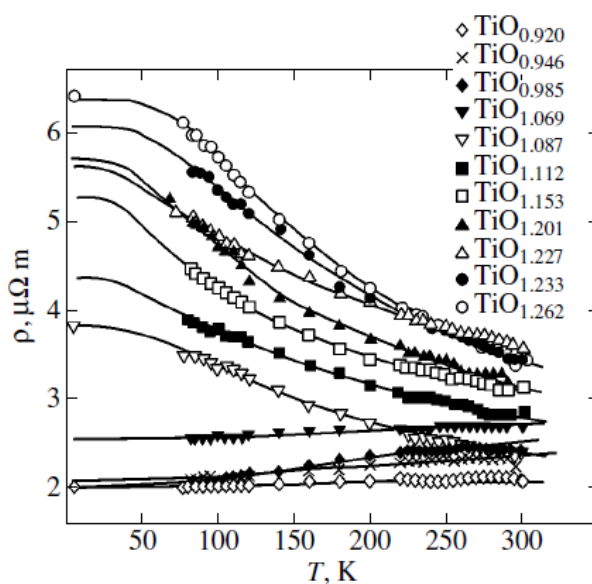
nestehiometrijskih jedinjenja, kao što su ZrO, VO i NbO, TiO_x je jedinstven, jer u kristalnoj strukturi istovremeno postoje defekti prouzrokovani vakancijama na mestima predviđenim za anjone i na mestima predviđenim za katjone. Pri stehiometriji TiO_{0,70} podrešetka titana je skoro perfektna, ali je oko trećine kiseoničnih mesta prazno. U TiO_{1,25} kiseonična podrešetka je pravilna, ali je četvrtina katjonskih mesta prazna [23]. Čak i pri ekvimolarnom sastavu ovo jedinjenje ima oko 15 % vakancija [24,25,26]. Da bi se defektna struktura titan-monoksida mogla pravilno predstaviti, prilikom pisanja hemijske formule potrebno je uvrstiti i šupljine: Ti_yO_z = TiO_x, ili Ti_{y■1-y}O_{z□1-z} = TiO_x, gde je $x = z/y$, dok ■ i □ označavaju redom šupljine Ti i O [27].

U zavisnosti od sadržaja kiseonika i termičkog tretmana, raspored atoma i šupljina u kristalnoj rešetki titan-monoksida može biti ureden i neureden. U kubnoj fazi, atomi i šupljine su nasumice raspoređeni unutar kristalne rešetke, a uređivanje šupljina duž 110 ravni praćeno je sniženjem simetrije do monoklinične. Na osnovu rendgenskih ispitivanja zaključeno je da se šupljine uređuju na višim temperaturama mada temperatura kubno – monoklinične fazne transformacije nije tačno definisana i veoma zavisi od stehiometrije TiO_x [23,26]. Strukture neuređene kubne i uređene monoklinične faze TiO_x prikazane su na slici 2.6.

Uticaj stepena neuređenosti i posledice uređivanja vakancija na električne karakteristike TiO_x još uvek nisu do detalja ispitani. Grupa ruskih autora [28] ispitala je uticaj sadržaja kiseonika, samim tim i stepena uređenosti, na temperaturni koeficijent otpornosti ($d\rho/dT$) kubnog TiO_x. Rezultati koje su dobili prikazani su na slici 2.7. Uočeno je da sadržaj kiseonika bitno menja električne karakteristike titan-monoksida jer su oksidi sa koeficijentom $x \leq 1,07$, imali pozitivan $d\rho/dT$, kao metali, dok su se oksidi sa višim sadržajem kiseonika ponašali kao poluprovodnici. S druge strane, Denker je još 1965. godine ispitivao električne karakteristike TiO_x i mada u istraživanje nisu bili uključeni oksidi sa $x \leq 1$ dobio je slične rezultate [29].

Metalna provodnost TiO_x posledica je direktnih Ti–Ti veza u strukturi. Rastojanja između atoma titana u kubnom titan-monoksidu od 2,95 Å omogućavaju interakciju valentnih elektrona atoma Ti i formiranje provodnih traka. Međutim, zbog postojanja velikog broja defekata u kristalnoj rešetki ne možemo isključiti i njihovo učešće u ukupnoj provodnosti kubnog TiO_x.

TiO_x nedvosmisleno pokazuje metalnu provodnost, dok postojanje defekata u kristalnoj rešetki, njihov raspored, vrsta i broj bitno utiče na električne osobine sa porastom temperature. Uređenje šupljina daje veću provodnost na apsolutnoj nuli ali i negativan temperaturni koeficijent otpornosti. Takođe, stehiometrije u kojima preovlađuju kiseonične vakancije i koje imaju relativno pravilnu podrešetku titana pokazuju pravu metalnu provodnost, u smislu pozitivnog temperaturnog koeficijenta otpornosti, dok se oksidi sa vakancijama titana ponašaju kao poluprovodnici.



Slika 2.7. Temperaturni koeficijent otpornosti u zavisnosti od stehiometrije kubnog TiO_x, preuzeto iz [28]

Sledi da je za praktičnu primenu TiO_x od ključnog značaja kontrola fazne čistoće, stehiometrije i uređenosti vakancija. Do sada su publikovane sinteze TiO_x koje uključuju hemijske [30,31,32,33,34] ili elektrohemijske redukcije [35] različitih modifikacija TiO₂. Većina metoda zahteva izrazito visoke temperature u kombinaciji sa vakuumom i rezultuju dvofaznim proizvodima. Npr. TiO_x različitih stehiometrija sa 0,92 < x < 1,26 dobijeni su redukcijom TiO₂ koristeći Ti kao redukciono sredstvo žarenjem u vakuumu na temperaturi od 1500 °C tokom 70 časova [28].

Promena fizičko-hemijskih osobina materijala tokom mehanohemijskog tretmana, tj. mlevenja poznata je više od sto godina [36]. Mehanohemijskim tretmanom

dobijen je znatan broj amorfnih prahova [37,38,39], a od velikog je značaja činjenica da je mlevenjem moguće sintetisati nanočestice različitih metala, njihovih sulfida ili oksida, koje se nalaze u čvrstoj matrici, pri čemu nanočestice ostaju neaglomerisane [40,41,42,43,44]. U literaturi se često sreće termin mehaničko legiranje, koji podrazumeva mehanohemijski tretman smeše dva ili više prahova od kojih je bar jedan metal [45].

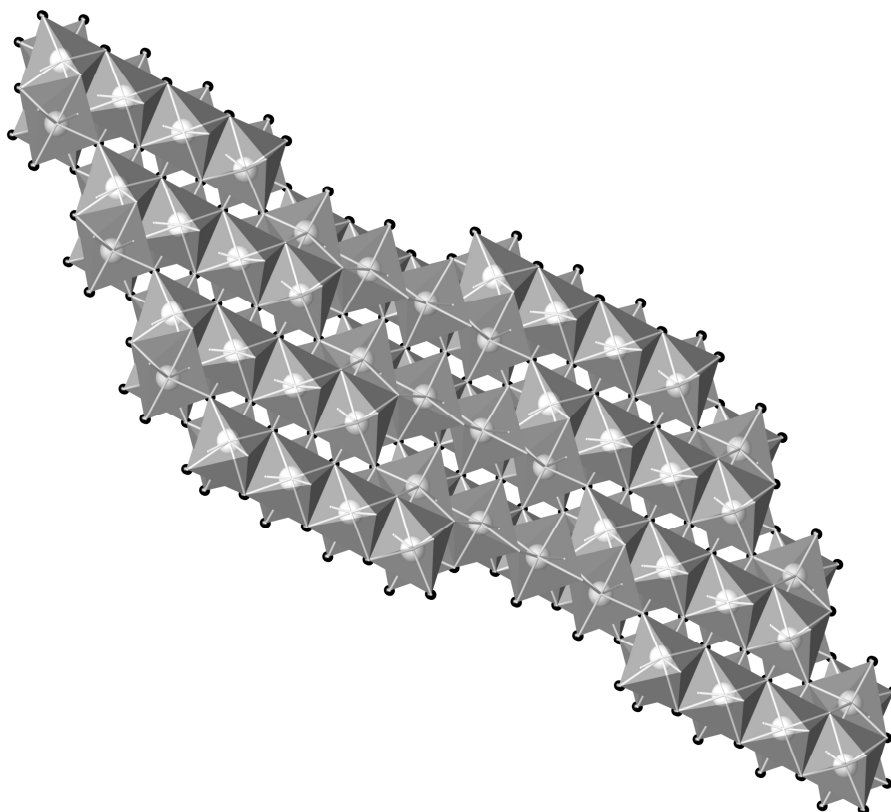
Mlevenje se koristi za smanjenje ili povećanje veličine čestica, aglomeraciju, promenu oblika čestica, promenu osobina praškastog materijala, kao i homogenizaciju dva praškasta materijala ili više njih. Pored toga, mlevenje se koristi za mehaničko legiranje, kao i za hemijske reakcije u čvrstom stanju. Mehanohemijske reakcije su veoma složene i još uvek nisu u potpunosti objašnjene. Smatra se da mehanohemijske reakcije pokazuju drugačije termodinamičko i kinetičko ponašanje u poređenju sa termohemijskim reakcijama [46].

U ovoj disertaciji razvijena je nova metoda za dobijanje TiO_x mehanohemijskim tretmanom na sobnoj temperaturi polazeći od smeša prahova Ti i TiO_2 različitih stehiometrija. Fazni sastav proizvoda kontrolisan je definisanjem stehiometrijskih odnosa početnih smeša. Takođe su dobijeni i novi kompozitni materijali bazirani na TiO_x za primenu kao strujnih kolektora u bipolarnom olovnom akumulatoru, o čemu će biti reči kasnije.

2.2.2. Manjelijeve faze (Ti_nO_{2n-1})

Manjelijeve faze, Ti_nO_{2n-1} , privukle su veliku pažnju naučnih krugova [47,48] nakon Hajfildovog (P.S.C. Hayfield) patenta 1983. godine [49] u kojem je opisao novi elektrodni materijal baziran na ovim nestehiometrijskim oksidima titana. Ubrzo nakon toga kompanija ETI (Ebonex Technologies Incorporated), sada Atraverda Limited, kupila je intelektualna prava na ovaj materijal i komercijalizovala ga pod imenom Ebonex[®] [7]. Kompaktni elektrodni materijal proizvodi se u različitim formama (ploče, cevi, štapići, saće, vlakna, prah i tablete) i može biti različitih karakteristika (porozan i staklast), koje su detaljno opisane u knjigama Hajfilda (P. C. S. Hayfield) i Kardelia (F. Cardelli) [20,50].

S hemijskog aspekta Ebonex[®] je smeša Manjelijevih faza [51,52], Ti_nO_{2n-1} sa $4 \leq n \leq 10$, to jest Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} , Ti_7O_{13} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} i $Ti_{10}O_{19}$ [53,54,55,56]. Struktura Manjelijevih faza može se opisati polazeći od strukture rutila, TiO_2 . Struktura rutila (slika 2.11) predstavlja deformisano gusto zbijeno pakovanje (hcp) O^{2-} -jona, gde katjoni Ti^{4+} popunjavaju svaku drugu oktaedarsku šupljinu. Povezivanjem preko zajedničkih ivica oktaedri formiraju beskonačno duge lance, koji se dalje međusobno



Slika 2.8. Struktura Ti_4O_7 duž b -ose, a -osa naviše

povezuju preko rogljeva. Kao posledica manjka kiseonika u odnosu na rutil, u strukturi Manjelijevih faza TiO_6 oktaedri formiraju lance rutilne strukture povezujući se naizmenično uglovima i ivicama koji se dalje vezuju u beskonačne slojeve u dva pravca duž a - i b -ose. U trećoj dimenziji, nakon svakog n -tog oktaedra, dolazi do prekidanja lanaca strukture rutila zbog „klizanja“ oktaedara (slika 2.8). Na mestima prekida oktaedri se povezuju pljosnima tako da atom Ti iz jednog sloja dolazi na mesto šupljine

u drugom sloju, koji je neposredno iznad ili ispod. Pri tome se ostvaruju uslovi za interakciju između atoma titana i formiranje provodne trake [57]. Raskidanjem rutilnih lanaca dolazi do sniženja simetrije iz tetragonalne u trikličnu. Rastojanje između atoma Ti koji se nalaze u oktaedrima povezanim pljosnima u Ti_4O_7 iznosi samo 2,81 Å. Usled najvećeg broja Ti–Ti interakcija, kao posledice najmanje vrednosti n i najvećeg deficita kiseonika, Ti_4O_7 je najprovodnija Manjelijeva faza i njena teorijska vrednost provodnosti porediva je sa provodnošću grafitu (1587 S cm⁻¹ za Ti_4O_7 i 727 S cm⁻¹ za grafit) [50]. Za detaljnije informacije o teorijskim analizama i proračunima električnih karakteristika Manjelijevih faza pogledati reference [57,58].

Tabela 2.4. Različite reakcije istraživane u cilju pronalazjenja najefikasnije metode dobijanja Ebonex[®]-a u Atraverdi [20]

Početna smeša	Uslovi	Sastav proizvoda (%)
TiO ₂ + grafit	6 h na 1300 °C u argonu	Ti ₄ O ₇ (80) + Ti ₅ O ₉ (20)
TiO ₂ + grafit	6 h na 1230 °C u argonu	Ti ₅ O ₉ (44) + Ti ₆ O ₁₁ (36) i nepoznate faze
TiO ₂ + grafit	12 h na 1230 °C u argonu	Ti ₄ O ₇ (50) + Ti ₃ O ₅ (50)
TiO ₂ + grafit	6 h na 1265 °C u argonu	Ti ₅ O ₉ (30) + Ti ₆ O ₁₁ (70) i Ti ₇ O ₁₃ (tragovi)
TiO ₂ + grafit	6 h na 1300 °C u argonu	Ti ₄ O ₇ (20) + Ti ₅ O ₉ (70) + Ti ₆ O ₁₁ (10) i Ti ₇ O ₁₃ (tragovi)
TiO ₂ + carbon black	6 h na 1300 °C u argonu	Ti ₄ O ₇ (94) + Ti ₃ O ₅ (6)
TiO ₂ + C	6 h na 1300 °C	Ti ₃ O ₅ (90) + Ti ₄ O ₇ (10)
TiO ₂ + C	8 h na 1300 °C	Ti ₃ O ₅ (100)
Ti ₃ O ₅ + TiO ₂	3 h na 1300 °C u argonu	skoro jednofazni Ti ₄ O ₇

Smeša Manjelijevih faza obično se priprema termičkom redukcijom TiO₂ (nisu dostupni podaci o modifikaciji korišćenog TiO₂) uz pomoć vodonika, metana i ugljen-monoksida ili počev od smeše Ti i TiO₂ prahova na vrlo visokim temperaturama od oko 1300 °C [50]. U tabeli 2.4. dat je pregled nekih reakcija u čvrstom stanju

korišćenih u istraživanjima razvojnog tima Atraverde za dobijanje Ebonex[®]-a sa rezultatima preuzetim iz [20]. Manjelijeve faze međusobno se veoma malo razlikuju po sadržaju kiseonika (slika 2.4) tako da je izrazito teško kontrolisati fazni sastav, čak i korišćenjem sofisticirane opreme [59]. Rezultati u tabeli 2.4. potvrđuju da se bezmalo identičnim postupcima dobijaju proizvodi različitog faznog sastava.

Pored velike provodnosti, Ebonex[®] je neuobičajeno inertan materijal otporan u nekoliko veoma nagrizajućih supstanci, jakih oksidacionih ili redukcionih sredstava, kao što su sledeće mineralne kiseline: HCl, H₂SO₄, HNO₃, pa čak i HF. Npr. u HClO₄ koncentracije 0,1 mol cm⁻³ kiseonik počinje da se izdvaja na potencijalima od 2,2 V u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu (SHE) [60]. Činjenica da je Ebonex[®] jedini elektrodni materijal koji ima velike prenapetosti izdvajanja i H₂ i O₂ [61] omogućava njegovu dvostruku upotrebu, i kao anode i kao katode. Pored potencijalne primene kao strujnog kolektora u olovnom akumulatoru, ovaj materijal se koristi i za mnoge druge namene, kao što su katodna zaštita, prečišćavanje vode ili remedijacija zagađenih zemljišta [59].

Nedostaci Ebonex[®]-a za primenu kao strujnog kolektora u olovnom akumulatoru jesu izrazita krtost, komplikovanost sinterovanja i velika poroznost monolitnih elektroda, što u mnogome smanjuje električnu provodnost i korozionu stabilnost ovog materijala. Pored navedenih problema i visoke cene proizvodnje Ebonex[®]-a, zbog ekstremnih termičkih tretmana, kao i zbog čuvanja intelektualnih prava, ovaj materijal nije u široj upotrebi kao strujni kolektor [62].

S ciljem komercijalizacije, istraživački tim Atraverde opredelilo se za zamešavanje Ebonex[®] elektroprovodne keramike sa polimernim jedinjenjima, to jest za pravljenje kompozitnih materijala. Korišćeni su PVDF (poliviniliden-fluorid) i PTFE (politetrafluoroetilen – teflon), dok su elektrode dobijane toplim presovanjem. Kompozitni materijali doneli su prednost kada su u pitanju troškovi proizvodnje materijala, jer se na ovaj način izbegavaju dugotrajna žarenja. Međutim, ovakav pristup značajno je smanjio provodnost i stabilnost na povišenim temperaturama. Dostupni podaci o razlikama između monolitne keramike i kompozitnih materijala, preuzeti iz [50], dati su u tabeli 2.5.

Tabela 2.5. Različite karakteristike Ebonex[®]-a (izvor: Atraverda Limited) [50]

Karakteristika	Monolitna keramika	Kompozit
Gustina, ρ (kg m ⁻³)	3600 – 4300	2300 – 2700
Specifični toplotni kapacitet, c (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	750	nepoznato
Toplotna provodnost, k (W m ⁻¹ K ⁻¹)	10 – 20	nepoznato
Koef. toplotnog širenja, α , (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	6	nepoznato
Elektronska provodnost, σ (S cm ⁻¹)	30 – 300	1 – 10
Stabilnost na povišenim temperaturama, °C	Do 250 u vazduhu i do 800 u red. atm.	Do 250
Prenapetost izdvajanja O ₂ , η_{O_2} (V / SHE)		
• u H ₂ SO ₄ (1 mol dm ⁻³)	+1,75	nepoznato
• u NaOH (1 mol dm ⁻³)	+1,65	
Prenapetost izdvajanja H ₂ , η_{H_2} (V / SHE)		
• u H ₂ SO ₄ (1 mol dm ⁻³)	-0,75	nepoznato
• u NaOH (1 mol dm ⁻³)	-0,60	

Mehanohemijom aktivacijom stehiometrijskih smeša prahova TiO + TiO₂ i Ti₂O₃ + TiO₂ snižena je potrebna temperatura za sintezu Manjelijevih faza, to jest smeše Manjelijevih faza približnog sastava kao Ebonex[®] (u daljem tekstu Ebonex smeša). Pored toga, razvijene su nove metode procesiranja u kompaktnu formu, kao i nove kompozitne materijale. Testirana je provodnost i koroziona stabilnost novih kompozita u realnim uslovima olovnog akumulatora, za koje inače nisu dostupni literaturni podaci i o čemu će biti reči kasnije.

2.2.3 Titan-dioksid (TiO₂) – reaktivnost sa litijumom

Titan-dioksid se u prirodi javlja u tri osnovne modifikacije: anatas, rutil i brukit. Pored toga poznate su strukture još pet faza ovog jedinjenja: TiO₂ – B (bronzita), TiO₂ – R (ramsdelit), TiO₂ – H (holandit), TiO₂ – II (kolumbit) i TiO₂ – III (badelejit).

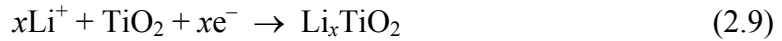
Strukturni parametri svih modifikacija titan-dioksida dati su u tabeli 2.6, dok je na slici 2.9. prikazan fazni dijagram TiO₂.

Titan-dioksid je kao beli pigment otkriven još početkom XIX veka. Danas se zna da je anatas najbolji beli pigment, sa indeksom refrakcije većim od 2,5. U svetu se godišnje proizvede oko 4 miliona tona titan-dioksida. Ovaj materijal ima veoma široku upotrebu i koristi se u proizvodnji lakova i boja, plastike, papira, farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda itd. Pored toga, od kako su Fudžišima (Fujishima) i Honda (Honda) otkrili mogućnost fotokatalitičkog razlaganja vode UV zracima na elektrodi od anatasa [63], ovaj materijal privlači veliku pažnju kao fotokatalizator. Zbog velikog oksidacionog potencijala, niske toksičnosti, dugoročne fotostabilnosti, biološke i hemijske inertnosti, otpornosti na foto i hemijsku koroziju i zbog mogućnosti da se aktivira pomoću sunčeve svetlosti, anatas je vodeći materijali za fotokatalitičku razgradnju mnogih zagađujućih materija [64].

Tabela 2.6. Strukturni parametri različitih modifikacija TiO₂

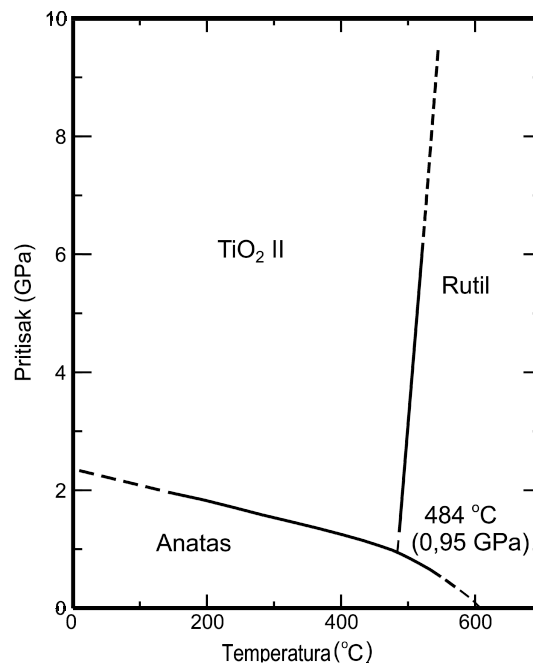
Struktura	Prostorna grupa	Gustina (g cm ⁻³)	Jedinična ćelija (Å)	Reference
Anatas	<i>I4₁/amd</i>	3,79	<i>a</i> = 3,79; <i>c</i> = 9,51	65,66,67
Rutil	<i>P4₂/mnm</i>	4,13	<i>a</i> = 4,59; <i>c</i> = 2,96	65,66,67
Brukite	<i>Pbca</i>	3,99	<i>a</i> = 9,17; <i>b</i> = 5,46; <i>c</i> = 5,14	65,67,68
TiO ₂ – B	<i>C2/m</i>	3,64	<i>a</i> = 12,17; <i>b</i> = 3,74; <i>c</i> = 6,51; β = 107,29	65,67,69
TiO ₂ – R	<i>Pbnm</i>	3,87	<i>a</i> = 4,9; <i>b</i> = 9,46; <i>c</i> = 2,96	67,70
TiO ₂ – H	<i>I4/m</i>	3,46	<i>a</i> = 4,64; <i>c</i> = 2,97	65,67,71
TiO ₂ – II	<i>Pbcn</i>	4,33	<i>a</i> = 4,52; <i>b</i> = 5,50; <i>c</i> = 4,94	65,67,72
TiO ₂ – III	<i>P2₁/c</i>	5,09	<i>a</i> = 4,64; <i>b</i> = 4,76; <i>c</i> = 4,81; β = 99,2	67,73

O reaktivnosti TiO₂ sa litijumom postoje podaci samo za prve četiri faze u tabeli 2.6, a opšta reakcija može se predstaviti sledećom jednačinom:



Istraživanja na osnovu rendgenske difrakcije [74], električnih i optičkih karakteristika [75], fotoelektronske spektroskopije [76], rendgenske apsorpcije [77] i Li nuklearne magnetne rezonance [77,78,79] pokazale su da se tokom litijacije anatas, čija je struktura prikazana na slici 2.10, transformiše u dvofaznu smešu, koju čine litijumom siromašna tetragonalna faza $\text{Li}_{0,01}\text{TiO}_2$, koja zadržava strukturu anatasa ($I4_1/amd$) i rombični litijum-titanat $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ ($Imma$ ili $Pmn2_1$). Sniženje simetrije praćeno je smanjenjem jedinične ćelije duž c -ose i povećanjem duž b -ose što prouzrokuje ukupno povećanje zapremine jedinične ćelije za oko 4 % [80].

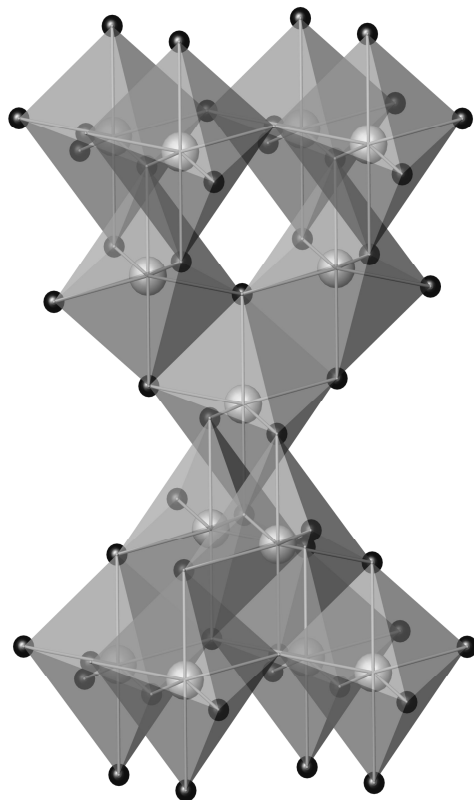
Literaturni podaci o interkalaciji litijuma u anatas odnose se uglavnom do $x \approx 0,5$, zbog strukturnih promena anatasa za vrednosti $x > 0,5$. Treba napomenuti da su u pitanju pretežno elektrohemijaska istraživanja kojima se ispituje kapacitet interkalacije litijuma u strukturu anatasa koji ne dovodi do promene simetrije, mada ima i teorijskih razmatranja [81,82]. Utvrđeno je da veličina čestica anatasa ima bitnu ulogu u



Slika 2.9. Fazni $p - T$ dijagram TiO_2

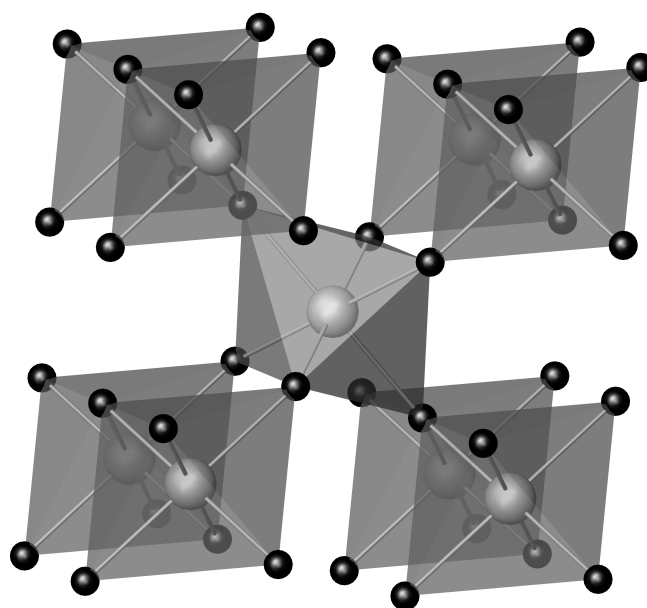
kapacitetu interkalacije litijuma tako da se u nekim ekstremnim slučajevima (veličina čestica oko 7 nm) postizalo i $x = 0,8$ [83]. U literaturi nisu dostupni podaci o faznim

transformacijama anatasa pri većim sadržajima litijuma od $x \approx 0,5$, što je bio deo ispitivanja u ovoj doktorskoj disertaciji.



Slika 2.10. Struktura anatasa

Termodinamički najstabilnija faza TiO₂, rutil (slika 2.11), na sobnoj temperaturi i u kompaktnoj formi, ima veoma mali kapacitet za skladištenje litijuma $x < 0,1$ [84,85]. U poređenju sa anatasom rutil ima veću gustinu (zbijenije pakovanje) tako da je kretanje litijuma otežano. Reaktivnost rutila sa litijumom raste na povišenim temperaturama i x iznosi 0,5 na 120 °C [86], a za ovaj sadržaj litijuma potvrđeno je izduženje od 4,5 % u a - i b -pravcima i neznatna kontrakcija c -ose od oko 0,3 % [87]. Slično kao u slučaju anatasa, zapaženo je da povećanje reaktivnosti direktno zavisi od veličine čestica. Interkalacija litijuma iznad $x \approx 0,15$ nije poželjna sa elektrohemijskog aspekta, dok sadržaj Li iznad $x \approx 0,25$ dovodi do fazne transformacije rutila u monokliničnu fazu ($P2/m$), a pri veoma velikim sadržajima litijuma $x \approx 0,85$ dolazi do formiranja kubne faze [88,19].



Slika 2.11. Struktura rutila

Materijali bazirani na oksidima titana od velikog su interesa za primenu u Li-jonskim baterijama zbog svoje kompatibilnosti sa elektrolitom, sigurnosti i niske cene. Takođe, veoma je bitan i ekološki faktor. Performanse Li-jonskih baterija najviše zavise od karakteristika elektroda od kojih je najbitnija kontaktna površina sa elektrolitom, za koju je poželjno da bude što veća, kako bi transport Li^+ bio olakšan. Najbolji način za povećanje kontaktne površine između elektrode i elektrolita jeste smanjenje veličine čestica na nano nivo, jer manje čestice materijalu daju veću specifičnu površinu. Generalno, oksidi titana su materijali kod kojih smanjenje čestica znatno poboljšava kapacitet interkalacije Li^+ , što nije slučaj sa drugim materijalima [19,83,88]. Međutim morfologija nanopraha veoma je bitan, možda i presudan faktor kada je u pitanju kontaktna površina, jer od morfologije zavisi izloženost površine materijala.

Hidrotermalni tretman se pokazao kao najefikasnija metoda za dobijanje nanostrukturnog TiO_2 različitih morfologija na niskim temperaturama. Najbolji rezultati zapaženi su u jako baznim sredinama, tako da su npr. nanocevi i nanoštapići dobijeni koristeći NaOH , mada su strukturni podaci o pripremljenim nanostrukturama ostali nerazjašnjeni uprkos veoma ozbiljnim istraživanjima [89,90,91]. Naime, dok su radovi

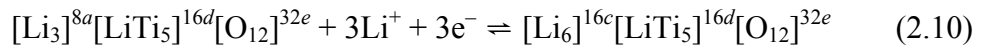
naslovljeni kao „sinteza nanocevi TiO_2 “, rendgenskom strukturnom analizom ustanovljeno je da su u pitanju različiti natrijum-titanati [92,93,94,95]. Korišćenje KOH kao hidrotermalnog medijuma daje uglavnom nanožice kao osnovnu morfologiju [96,97]. Pored toga, postoje podaci o sintezi litijum-titanata hidrotermalnim tretmanom TiO_2 u rastvoru LiOH [98] i hemijskom litijacijom anatasa [99]. Međutim, podaci u ovim radovima su kontradiktorni jer su različite tehnike davale različite rezultate, i ostalo je nerazjašnjeno da li je sintetisan litijum-titanat koji ima spinelsku strukturu ili litijum-titanat sa strukturom NaCl. Upravo takvi sistemi bili su predmet istraživanja u ovom radu, o čemu će biti diskutovano u poglavlju 4.3.

Hidrotermalna litijacija praha TiO_2 izvođena je koristeći vodeni rastvor LiOH različitih koncentracija da bi bio ispitan kapacitet interkalacije Li, formiranje nanostrukture, kao i njihovu stabilnost na povišenim temperaturama. Dobijeni su veoma zanimljivi uzorci sa morfologijom cveta, koja daje veliku specifičnu površinu. Takođe, praćene su temperaturno zavisne fazne transformacije tako pripremljenih faza (poglavlje 4.3.1).

2.2.4. Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

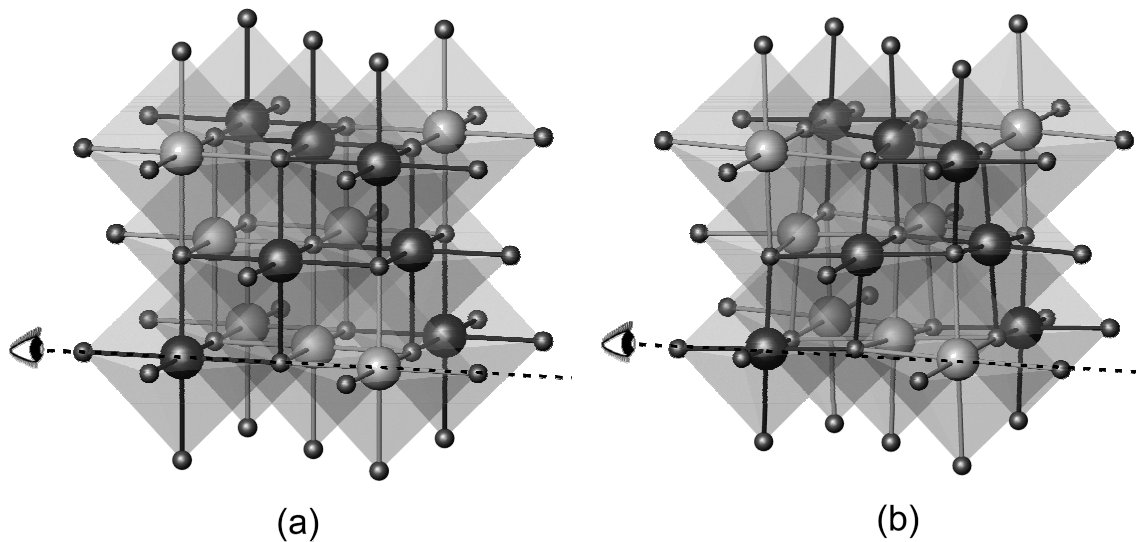
Tokom 1990-tih godina litijum-titanat formule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ predstavljen je u naučnoj javnosti kao pogodan anodni materijal za Li-jonske baterije, jer dozvoljava interkalaciju tri jona Li^+ po jediničnoj ćeliji bez značajnijih strukturnih naprezanja [100,101,102]. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ima strukturu spinela ($Fd\bar{3}m$, $a \approx 8.35 \text{ \AA}$) sa približno zbijenim kubnim pakovanjem atoma kiseonika; litijum zauzima tetraedarske $8a$ - i oktaedarske $16c$ -položaje, dok oktaedarske $16d$ -položaje deli sa titanom.

Ukupan kapacitet skladištenja litijuma u $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ograničen je brojem slobodnih oktaedarskih mesta, kojih ima osam po jediničnoj ćeliji. Međutim struktura $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ može prihvatiti samo tri jona Li bez značajnog pomeranja kiseonika iz osnovnih položaja, to jest bez promene parametra jedinične ćelije, a . U praktičnom smislu ovo znači da je proces potpuno povratan. Mehanizam interkalacije litijuma u rešetku spinela može se prikazati sledećom jednačinom:



Interkalacija/eliminacija litijuma kod $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zapravo je zasnovana na faznoj transformaciji spinela u kubnu fazu $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, sa strukturom NaCl, pri čemu se dešava redukcija tri od ukupno pet jona Ti^{4+} , što odgovara teorijskom kapacitetu od 175 A h kg^{-1} [102]. Fazna transformacija odigrava se uz veoma malo pomeranje kiseonika iz originalnih položaja u spinelskoj strukturi (slika 2.12).

Hemijska i elektrohemijaska interkalacija litijuma u $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ detaljno je ispitivana [103], a neki autori ovaj specifičan mehanizam interkalacije litijuma u strukturu domaćina, bez značajnijih strukturnih naprežanja, nazivaju ljuškanjem kiseonika („oxygen swing“) [104]. Odsustvo značajnijih strukturnih naprežanja prilikom interkalacije litijuma, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinelu daje značajnu prednost u odnosu na druge materijale za primenu kao anode u Li-jonskim baterijama sa produženim vekom trajanja. Pored toga, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ je termički stabilniji u odnosu na grafit i ima oštru promenu napona, („sharper voltage wave“), tako da može služiti i kao indikator napunjenosti baterije [105].



Slika 2.12. Oktaedarska mesta u (a) natrijum-hloridnoj i (b) spinelskoj strukturi

Međutim, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pogodan za anodu nije lako napraviti zbog zahteva za usklađivanjem veličine čestica sa dobrim elektrohemijskim osobinama materijala. Naime, poželjno je da čestice $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ budu što sitnije kako bi kontaktna površina sa elektrolitom bila što veća, što praktično znači da bi baterija imala veći kapacitet. Potreba za što manjim česticama ograničava vreme i temperaturu termičkog tretmana koji se može primeniti tokom sinteze $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, kako čestice ne bi postale prevelike. Istovremeno, potrebno je da proizvod bude fazno čist kako bi imao dobre elektrohemijske karakteristike, a ispunjenje ovog zahteva podrazumeva intenzivniji termički tretman, pri čemu dolazi do ukрупnjavanja čestica [106].

Sol-gel metoda veoma je pogodna za sintezu nanomaterijala, pa se u literaturi se uglavnom nalaze radovi u kojima autori iznose različite načine za niskotemperaturnu sintezu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sol-gel metodom [107,108,109]. Međutim, nakon sol-gel postupka uglavnom se dobijaju višefazni sistemi, dok se fazno čist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dobija naknadnim termičkim tretmanom u trajanju od najmanje 12 h na temperaturama oko 800 °C. Fazno čisti uzorci imaju bolji kapacitet, ali termički tretman istovremeno podrazumeva ukрупnjavanje čestica, čime se smanjuje kontaktna površina elektrolit-elektroda, pa je realni kapacitet manji. Iz ovoga sledi da su zahtevi u ovom slučaju kontradiktorni. Pošto sol-gel postupci često podrazumevaju korišćenje veoma toksičnih komponenata, dugotrajni su i zahtevaju ispiranje uzoraka, nakon čega je ipak potreban termički tretman da bi se dobio fazno čist proizvod, čini se da su reakcije u čvrstom stanju bolji pristup kada je u pitanju ovaj materijal. Da sada je ovaj spinel sintetisan različitim reakcijama u čvrstom stanju polazeći uglavnom od LiOH ili Li_2CO_3 u kombinaciji sa različitim modifikacijama TiO_2 . Tako su Ohzuku i saradnici dobili fazno čist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nakon 12 h žarenja stehiometrijske smeše $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ i anatasa na 800 °C [102], dok je Birke sa saradnicima sintetisao čist spinel iz smeše Li_2CO_3 i rutila nakon 24 h žarenja na 850 °C [110]. Bilo je pokušaja da se $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sintetiše kraćim vremenima žarenja smeše Li_2CO_3 i rutila (1 – 3 h), ali je za dobijanje samo 81 – 88 mas.% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ u krajnjem proizvodu, bila potrebna temperatura od 950 °C [111]. Za mehanohemijski aktiviranu smešu Li_2CO_3 i anatasa bilo je dovoljno 12 h žarenja na 850 °C za dobijanje fazno čistog $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [112]. Takođe je detaljno ispitivan uticaj vremena mlevenja na morfologiju i elektrohemijske karakteristike $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dobijenog žarenjem mehanohemijski aktivirane smeše $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ i anatasa [113]. Veličina čestica ovako

pripremljenog $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nije bila zadovoljavajuća (iznosila je oko 600 nm), ali je potvrđen pozitivan uticaj visokoenergetskog mlevenja na sniženje temperature i vremena potrebnog za dobijanje fazno čistog spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (poglavlje 4.2).

U okviru disertacije ispitan je uticaj mehanohemijske aktivacije smeše Li_2CO_3 i anatasa na temperaturu i vreme žarenja potrebno da se dobije fazno čist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. Pored toga, detaljno je ispitan uticaj veličine čestica anatasa na reakciju u čvrstom stanju između Li_2CO_3 i anatasa i na vreme i temperaturu žarenja potrebnu za dobijanje fazno čistog $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Materijali su uglavnom sintetisani mehanohemijским i hidrotermalnim postupcima koji su praćeni odgovarajućim termičkim tretmanima. Strukturne karakteristike dobijenih prekursora i jedinjenja određivane su rendgenskom difrakcijom praha, dok su morfologija, hemijski sastav i struktura prahova ispitivani skenirajućom i transmissionom elektronskom mikroskopijom u kombinaciji sa EDS i SAED analizom. Termogravimetrijskom analizom i diferencijalno-skenirajućom kalorimetrijom ispitivani su mehanizmi reakcija u čvrstom stanju, temperaturno zavisne fazne transformacije, kao i stabilnost dobijenih materijala. Emisiona spektroskopija sa plazmom korišćena je za određivanje sadržaja litijuma, dok je elektrohemijсka karakterizacija urađena uglavnom metodom ciklične voltametrije u različitim elektrolitima, ili, kod kompaktnih uzoraka, merenjem otpornosti i impedansnom spektroskopijom.

Tokom eksperimentalnog rada ispitano je više od 100 uzoraka, pri čemu su korišćeni različiti instrumenti. Difraktogrami praha snimljeni su na difraktometrima: Philips PW1710 ili Ital Structures APD 2000, koristeći monohromatsko $\text{CuK}\alpha$ zraćenje ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), sa brzinom snimanja $0,02^\circ / 0,05 \text{ s}$. Za proračun parametara jediničnih ćelija i preliminarnu faznu analizu, kojom su određeni mas. % pojedinih faza u uzorcima, korišćeni su programi LSUCRIPC [114] i PowderCell [115], dok je veličina kristalita određivana na osnovu Šererove jednačine [116].

Skenirajući elektronski mikrografi i rezultati EDS analize dobijeni su upotrebom tri skenirajuća elektronska mikroskopa i to: VEGA TS 5130MM (Vega Tescan), JEOL JSM – 6460 LV ili JEOL JSM – 6610LV. Za detaljnije informacije o morfologiji dobijenih prahova korišćen je „field emission“ skenirajući elektronski mikroskop Field Emission Gun SEM JEOL – 7600s, dok je za dodatne podatke o morfologiji i strukturi upotrebljen transmissioni elektronski mikroskop visoke rezolucije HRTEM JEOL JAM – 2100.

Termogravimetrijskom analizom (TG) i diferencijalno-skenirajućom kalorimetrijom (DSC) uzorci su ispitani na SDT Q600 TGA/DSC (TA Instruments) pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ u dinamičnoj atmosferi argona ili vazduha ($100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$).

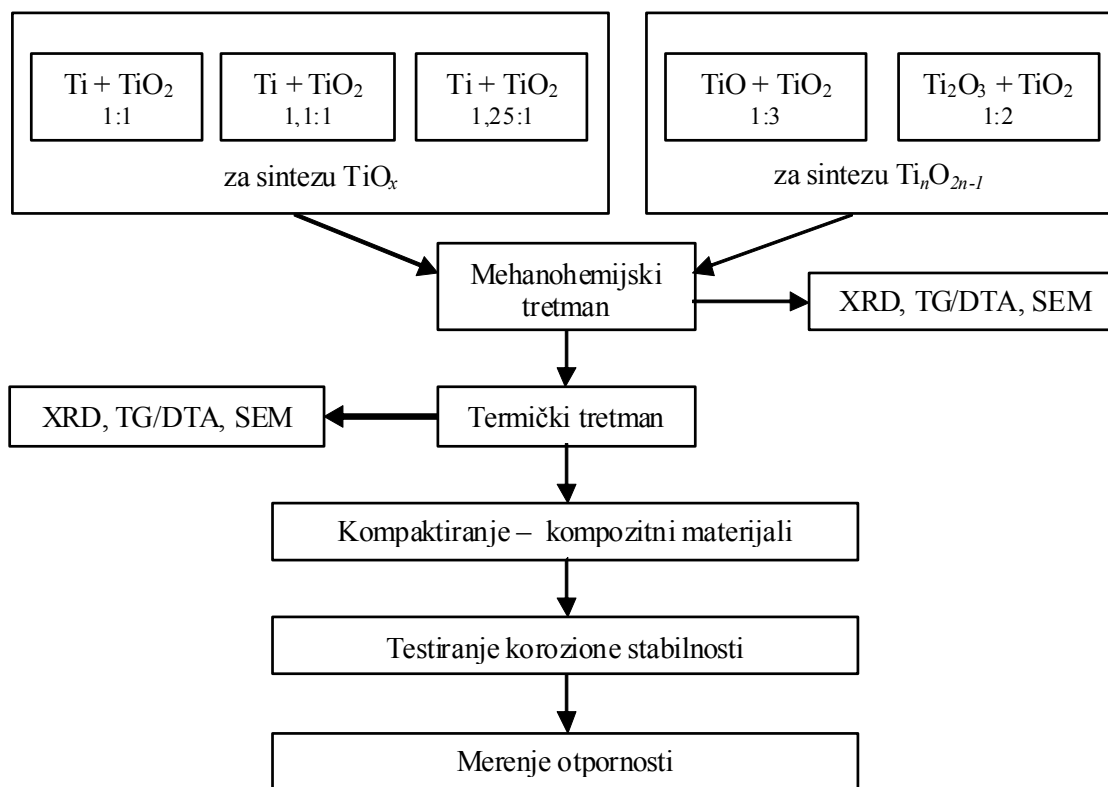
3.1. Sinteza i karakterizacija TiO_x i $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$

Kao reaktanti korišćeni su komercijalni prahovi Ti (hcp), TiO (monoklinični), Ti_2O_3 i TiO_2 (rutil) čistoće $>99\%$, Aldrich. Za pripremanje titan-monoksida korišćene su tri smeše Ti i TiO_2 sa molskim odnosima $\text{Ti} : \text{TiO}_2 = 1:1, 1,1:1$ i $1,25:1$, dok su za pripremanje Manjelijevih faza korišćene smeše TiO i TiO_2 sa molskim odnosom $1:3$ i Ti_2O_3 i TiO_2 sa molskim odnosom $1:2$ (slika 3.1). Mlevenja su izvedena u planetarnom mlinu Fritsch Pulverisette 5, koristeći čelične posude zapremine 250 cm^3 napunjene sa 32 čelične kuglice ($d = 13,4\text{ mm}$). Masa praha iznosila je 10 g , što daje odnos mase kuglica prema masi praha $30:1$. Smeše su mlevene 30 min , 1 i 2 h u atmosferi vazduha ili argona (brzina okretanja osnovnog diska iznosila je 317 min^{-1} , a posuda 396 min^{-1}). Tokom mlevenja u atmosferi argona i vazduha zaptivanje između poklopca i posude ostvareno uz pomoć gumenog O-ringa.

Ekvimolarna smeša Ti i TiO_2 mlevena je i u ZrO_2 posudama, zapremine 500 cm^3 sa kuglicama prečnika 10 mm . Odnos mase kuglica prema masi praha bio je identičan kao u slučaju mlevenja u čeličnim posudama ($30:1$), što važi i za brzine okretanja osnovnog diska i posuda. Smeša je mlevena 30 min , 1 i 2 h u atmosferi vazduha, a zaptivanje između poklopca i posude ostvareno je teflonskim O-ringom.

Pri mlevenju ekvimolarne smeše Ti i TiO_2 u atmosferi vazduha u čeličnim ili ZrO_2 posudama mlevenje je prekidano nakon 30 min i 1 h , prah je vađen i analiziran rendgenskom difrakcijom, nakon čega je mlevenje nastavljano do 2 h . Pošto je tako određena kinetika mehanohemijskih reakcija, ostali uzorci dobijeni su kontinualnim mlevenjem u trajanju od 2 h , nakon čega su korišćeni za dalja ispitivanja. Mehanohemijski dobijeni prahovi termički su tretirani 24 h na $900, 1000$ ili $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ u zatopljenim vakuumiranim kvarcnim ampulama i spontano hlađeni u peći.

Fazni sastav prekursora i dobijenih uzoraka, kao i njihove strukturne promene određivan su rendgenskom difrakcijom praha. Na osnovu širenja difrakcionih maksimuma izračunata je veličina kristalita uzoraka dobijenih mlevenjem, dok je termičko ponašanje sintetisanih prahova ispitano DSC analizom u dinamičnoj atmosferi argona. Sadržaj kiseonika, to jest stehiometrija pripremljenih uzoraka određena je na osnovu porasta mase tokom oksidacije uzorka u atmosferi vazduha, prilikom TG analize. Morfologija prahova i zaprljanje gvožđem ispitani su skenirajućom elektronskom mikroskopijom, odnosno odgovarajućom EDS analizom. Otpornost pripremljenih uzoraka presovanih u tablete izmerena je metodom tri tačke koristeći Gamry Potentiostat EIS 300.



Slika 3.1. Tok eksperimenta – sinteza i karakterizacija nestehiometrijskih binarnih oksida titana

Kompaktne elektrode pravljene su zamešavanjem prahova sa različitim polimernim materijalima:

- polietilen male gustine, PE, $M = 6000 \text{ g mol}^{-1}$, nepoznati proizvođač

- polietilen-glikol, PEG, $M = 1000 \text{ g mol}^{-1}$, Aldrich, *p.a.*
- vodena suspenzija politetrafluoroetilena, PTFE (60 mas. % PTFE), Aldrich, *p.a.*

Za pripremu elektroda korišćeno je 15 mas. % PE, 15 mas. % PEG ili 5 mas. % PTFE. Smeše prahova i polimera homogenizovane su u ahatnom avanu do trenutka kada se formira kompaktna masa. Nakon postignute homogenizacije uzorak je izvlačen u tanku foliju između metalnih poniklovanih valjaka na debljinu manju od 1 mm. Koroziona stabilnost elektroda napravljenih sa PE u vodenom rastvoru H_2SO_4 različitih koncentracija (4,4 i 1,8 mol dm^{-3} , koje predstavljaju širi opseg koncentracija od punog i praznog stanja olovnog akumulatora) određivana je metodom ciklične voltometrije koristeći standardnu $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ elektrodu sa brzinom promene potencijala od 10 mV s^{-1} (na sobnoj temperaturi). Na slici 3.2. prikazana je ćelija za testiranje korozione stabilnosti i $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ referentna elektroda.



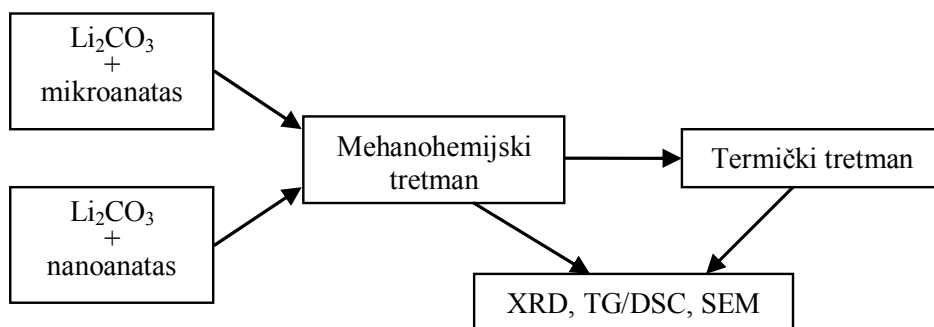
Slika 3.2. Ćelija za testiranje korozione stabilnosti kompaktnih elektroda i $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (4,4 M H_2SO_4) referentna elektroda

Na osnovu rezultata merenja otpornosti, odabrane su najbolje elektrode koje su vakuumski impregnirane rastopljenim PE, nakon čega je višak PE zadržan po površini elektroda uklonjen rastvaranjem u zagrejanoj smeši *o*-, *p*- i *m*-ksilola. Zatim je

ponovljena procedura merenja otpornosti elektroda u cilju ispitivanja uticaja poroznosti na otpornost, kao i dobijanja kvalitetnih strujnih kolektora.

3.2. Sinteza i karakterizacija $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Za sintezu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ korišćene su dve stehiometrijske smeše sa odnosom $\text{Li} : \text{Ti} = 4 : 5$, različite po veličini čestica početnog TiO_2 (slika 3.3). Prah Li_2CO_3 (The British Drug Houses Ltd.) kombinovan je sa mikro- ili nanoanatasom. Veličina čestica mikroanatas (Fluka) izmerena je Master Sizer-om 2000 i iznosila je $7 \mu\text{m}$, dok je nanoanatas (Aldrich) deklarisan od strane proizvođača kao nanoprah sa veličinom čestica ispod 5 nm . Stehiometrijske smeše mlevene su u SFM-1 (QM-3SP2) High Speed Shimmy Ball Mill (MTI Corporation) koristeći čelične posude zapremine 250 cm^3 tokom 4 h. Brzina okretanja posuda tokom prva dva sata mlevenja iznosila je 396 min^{-1} , dok je tokom druga dva sata povećana na 550 min^{-1} . Korišćene su 32 kuglice prečnika $13,4 \text{ mm}$, masa praha iznosila je 10 g , tako da je maseni odnos kuglica prema prahu bio $30 : 1$. Mehanohemijski aktivirane smeše naknadno su termički tretirane na temperaturama od $400, 600$ i $800 \text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi vazduha i spontano hladene do sobne temperature.



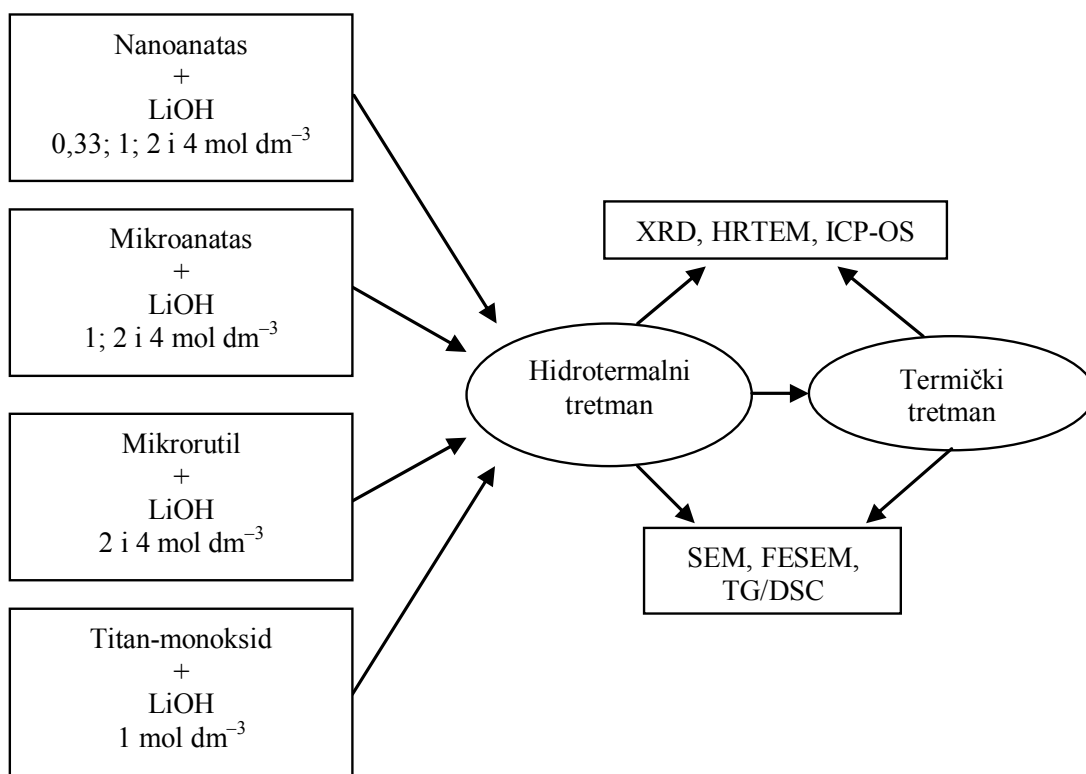
Slika 3.3. Tok eksperimenta – sinteza i karakterizacija $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Razvoj spinelske strukture praćen je rendgenskom difrakcijom praha, dok su preliminarni fazni sastav i veličina kristalita reaktanata i proizvoda određivani isto kao

kod TiO_x i $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. Termička stabilnost uzoraka i mehanizam reakcije između Li_2CO_3 i anatasa ispitivani su TG/DSC analizom u atmosferi vazduha, a morfologija prekursorskih smeša i proizvoda ispitana je elektronskom mikroskopijom.

3.3. Hidrotermalna litijacija

Kapacitet vezivanja litijuma i strukturne promene tokom litijacije ispitivane su na nekoliko prahova oksida titana različitih karakteristika: nanoanatasu, mikroanatasu, mikrorutilu i kubnom titan-monoksidu (slika 3.4). Hidrotermalnim tretmanom izvršene su hemijske litijacije u čeličnom autoklavu sa teflonskim kontejnerom zapremine 75 cm^3 pri relativno blagim uslovima ($200 \text{ }^\circ\text{C}$, autogeni pritisak) koristeći rastvore LiOH različitih koncentracija: 0,33; 1,0; 2,0 i $4,0 \text{ mol dm}^{-3}$ uz konstantnu masu praha oksida titana od 2,0 g. Nakon završene litijacije uzorci su sukcesivno žareni na 400, 500,



Slika 3.4. Tok eksperimenta – hidrotermalna litijacija i karakterizacija uzoraka

600, 700 i 800 °C, a strukturne promene praćene su rendgenstrukturnom analizom. Temperature i toplotni efekti faznih transformacija određivani su cikličnom DSC analizom. Hemijski sastav uzoraka određivan je emisionom spektroskopijom sa plazmom (Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP – Thermo Fisher Scientific, Cambridge, UK), a uzorci su pripremani mikrotalasnim rastvaranjem 0,1 g praha u smeši kiselina (3 cm³ H₂SO₄ 96 %, 3 cm³ H₃PO₄ 85 %, 1 cm³ HNO₃ 65 %, 1 cm³ HF 40 %) koristeći ETHOS 1, Advanced Microwave Digestion System, MILESTONE.

Morfologije hidrotermalno pripremljenih i žarenih uzoraka ispitivane su skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), i „field emission“ skenirajućom elektronskom mikroskopijom (FESEM), dok su dodatni podaci o morfologiji i strukturi uzoraka dobijeni transmisionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

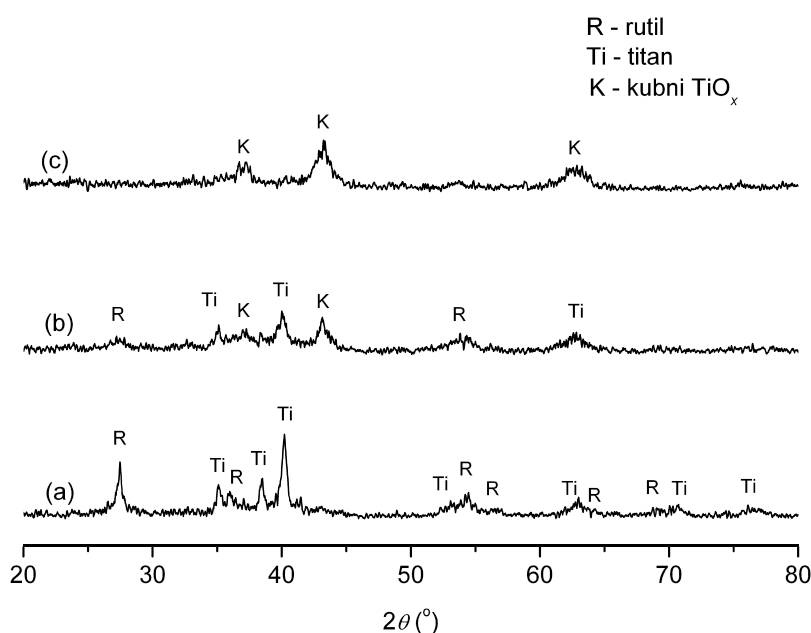
4.1. Binarni nestehiometrijski oksidi titana

4.1.1 Titan-monoksid (TiO_x)

Tokom istraživanja vezanih za nestehiometrijski TiO_x ispitivan je uticaj mehanohemijskog tretmana na smešu Ti i TiO_2 (rutila), pri čemu su korišćene smeše sa molskim odnosom $Ti:TiO_2 = 1:1, 1,1:1$ i $1,25:1$. Ekvimolarna smeša Ti i TiO_2 detaljnije je ispitana u odnosu na ostale. Ova smeša mlevena je u atmosferi vazduha ili u atmosferi argona, u čeličnim posudama, ali je ispitan i uticaj promene medijuma za mlevenje na mehanohemijsku reakciju, tako da je mlevenje izvedeno i u posudama od ZrO_2 u atmosferi vazduha. Ostale smeše mlevene su samo u čeličnim posudama i samo u atmosferi vazduha, tako da, ukoliko nije drugačije navedeno, podrazumeva se da je mlevenje izvedeno na taj način. U cilju ispitivanja uticaja atmosfere žarenja na mehanohemijski pripremljene uzorke, oni su žareni u vakuumu ili u argonu. Isto kao u slučaju mlevenja, ovo se odnosi samo na ekvimolarnu smešu Ti i TiO_2 , to jest žarenje u vakuumu je primarna opcija i ukoliko nije precizirano podrazumeva se da je termički tretman izveden na ovaj način.

Tokom mehanohemijskog tretmana ekvimolarne smeše Ti i TiO_2 u atmosferi vazduha i čeličnim posudama dolazi do odigravanja mehanohemijske reakcije, pri čemu nastaje nestehiometrijski kubni TiO_x . Tok mehanohemijske reakcije ispraćen je XRD analizom. Nakon 30 minuta mlevenja došlo je samo do delimične amorfizacije reaktanata (slika 4.1.a), dok se nakon 1 h mlevenja (slika 4.1.b) pojavljuju pikovi još jedne faze, koji jasno ukazuju na odigravanje mehanohemijske reakcije. Treba napomenuti da se boja uzorka promenila od bele, kakva je bila na početku u crnu na kraju mlevenja. Nakon mlevenja tokom 2 h na difraktogramu praha (slika 4.1.c) uočljivi su samo široki difrakcioni pikovi slabog inteziteta koji odgovaraju nestehiometrijskom TiO_x sa strukturom NaCl tipa.

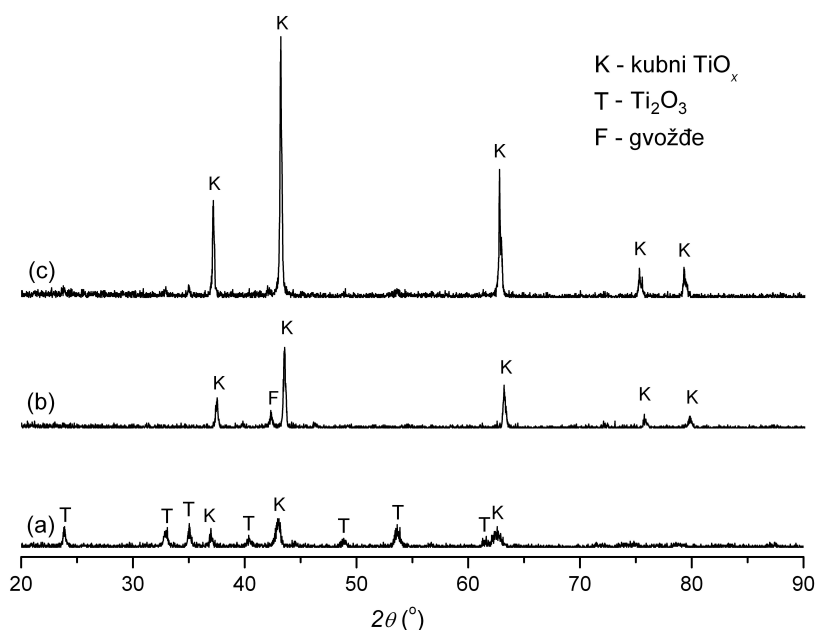
Veličina kristalita ovako pripremljenog TiO_x određena na osnovu Šererove jednačine iznosi 5,4 nm. Porast mase pri potpunoj oksidaciji, koja počinje već na 250 °C, iznosi 20,6 % što odgovara stehiometriji $\text{TiO}_{1,19}$. Nakon žarenja ovog uzorka u vakuumu na 900 °C dobijena je dobro iskristalisana čista faza nestehiometrijskog kubnog TiO_x (slika 4.2.c i tabela 4.1). Parametar jedinične ćelije, a , mehanohemijski pripremljenog $\text{TiO}_{1,19}$ iznosi 4,20 Å, a zapaženo je da nakon žarenja dolazi do smanjenja ovog parametra. Nakon žarenja na 900 °C, parametar jedinične ćelije $\text{TiO}_{1,19}$ iznosi $a = 4,19$ Å, dok se nakon žarenja na 1000 °C parametar jedinične ćelije ovog uzorka smanjuje na 4,17 Å.



Slika 4.1. Difraktogrami praha smeše Ti i TiO_2 (1:1) nakon mlevenja u čeličnim posudama i atmosferi vazduha u trajanju od (a) 30 min (b) 1 h i (c) 2 h

Mlevenje u različitim atmosferama (vazduh ili u argon) nije imalo uticaja na mehanohemijsku reakciju između Ti i TiO_2 . Naime, nisu primećene nikakve razlike na dijagramima praha nakon mehanohemijskog tretmana tokom 2 h u različitim atmosferama. Dijagram praha uzorka ekvimolarne smeše Ti i TiO_2 mlevene u Ar identičan je difraktogramu na slici 4.1.c, i iz tog razloga nije prikazan. Svakako treba uzeti u obzir da su refleksije mehanohemijski tretiranih prahova veoma široke i da nije moguće primetiti značajne razlike.

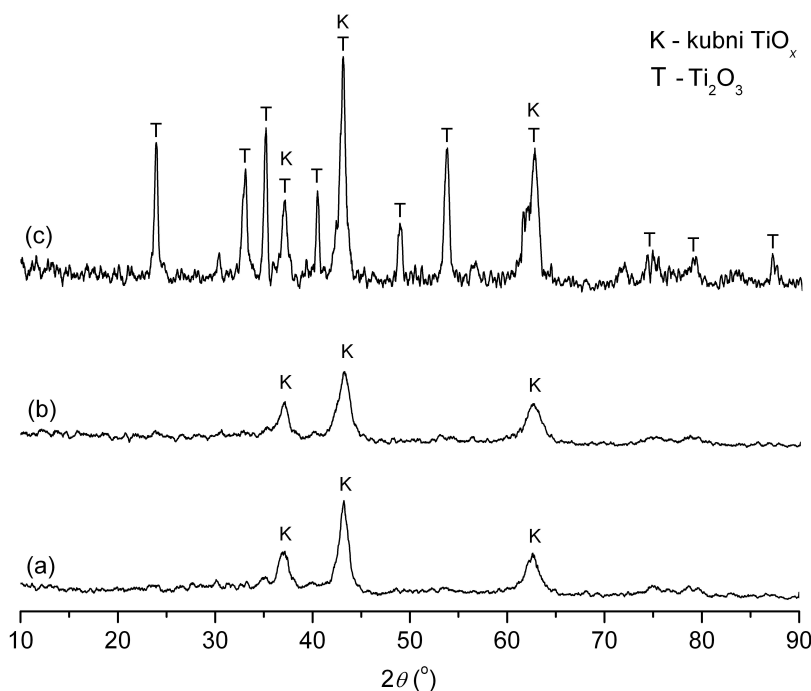
Nakon mehanohemijskog tretmana u različitim atmosferama uzorci su žareni sa ciljem postizanja veće kristaliničnosti kako bi eventualne razlike došle do izražaja. Na slici 4.2. predstavljeni su rendgenski dijagrami praha mehanohemijски pripremljenih TiO_x mlevenjem ekvimolarne smeše Ti i TiO_2 u vazduhu ili argonu, koji su naknadno termički tretirani na $900\text{ }^\circ\text{C}$ u vakuumu ili argonu. Osim što se razlikuju po stepenu kristaliničnosti, uzorci se razlikuju i po faznom sastavu. Naime, kod uzoraka žarenih u atmosferi Ar (slika 4.2.a) dolazilo je do delimične oksidacije, verovatno usled nedovoljne čistoće korišćenog Ar, tako da je krajnji proizvod sadržao Ti_2O_3 i kubni TiO_x u masenim odnosima oko 60:40 %. Kod uzoraka mlevenih u Ar i žarenih u vakuumu nije bilo značajnije oksidacije, tako da je sadržaj Ti_2O_3 u finalnom uzorku bio zanemarljiv, ali je do izražaja dolazilo zaprljanje gvožđem (slika 4.2.b). Ovo zaprljanje gvožđem ne može se direktno povezati sa korišćenjem Ar pri mlevenju, već sa pojačanim otiranjem čeličnih kuglica. Jedino moguće objašnjenje za ovaj fenomen jeste



Slika 4.2. Ekvimolarna smeša Ti i TiO_2 mlevena i žarena na $900\text{ }^\circ\text{C}$ u različitim atmosferama: (a) mlevena u vazduhu, a zatim žarena u argonu, (b) mlevena u argonu, žarena u vakuumu, (c) mlevena u vazduhu, žarena u vakuumu

da je tokom mlevenja u Ar dolazilo do intenzivnijeg lepljenja praha za zid posude nego što je to bio slučaj pri mlevenju u atmosferi vazduha. Na ovaj način, veća površina

kuglica ostajala je neobložena prahom, pa je prilikom sudara kuglica dolazilo do značajnijeg otiranja. Najbolje rezultate, kada je u pitanju fazni sastav kubnog TiO_x , dao je mehanohemijski tretman u atmosferi vazduha i žarenje u vakuumu kada je dobijena skoro čista faza nestehiometrijskog kubnog TiO_x (slika 4.2.c).



Slika 4.3. Ekvimolarna smeša Ti i rutila nakon mlevenja u posudama od ZrO_2 (a) 1 h, (b) 2 h i (c) žarenja na $900\text{ }^\circ\text{C}$ u vakuumu

Zaprljanje gvožđem, čiji je sadržaj u zavisnosti od uzorka iznosio od 3 do 5 mas. % Fe, pokušali smo da sprečimo korišćenjem ZrO_2 , kao medijuma za mlevenje. Rezultati su bili odlični kada je u pitanju kinetika mehanohemijske reakcije, jer je kubni TiO_x bio potpuno formiran već nakon 1 h mlevenja ekvimolarne smeše Ti i rutila, duplo brže u odnosu na mlevenje u čeličnim posudama. Međutim, tokom žarenja pripremljenih uzoraka u vakuumu dolazilo je do oksidacije, verovatno kao posledica zaprljanja ZrO_2 . Finalni proizvod nakon žarenja na $900\text{ }^\circ\text{C}$ sadržao je više od 50 mas % Ti_2O_3 (slika 4.3). Usled nemogućnosti dobijanja čiste faze nestehiometrijskog TiO_x u daljim istraživanjima ovog materijala odustalo se od mlevenja u posudama od ZrO_2 .

Uticaj viška redukcionog sredstva, Ti, na odigravanje mehanohemijske reakcije i na stehiometriju finalnog TiO_x ispitan je na sistemima sa 10 i 25 % viška Ti. Očekivano, došlo je do smanjenja x u formuli TiO_x , ali je višak redukcionog sredstva bitno uticao i na fazni sastav uzoraka nakon termičkog tretmana. Sa povećanim sadržajem Ti nastaje više kiseoničnih šupljina, tako da je bilo favorizovano uređivanje vakancija i sniženje simetrije TiO_x sa kubne na monokliničnu. Rezultati su prikazani u tabeli 4.1.

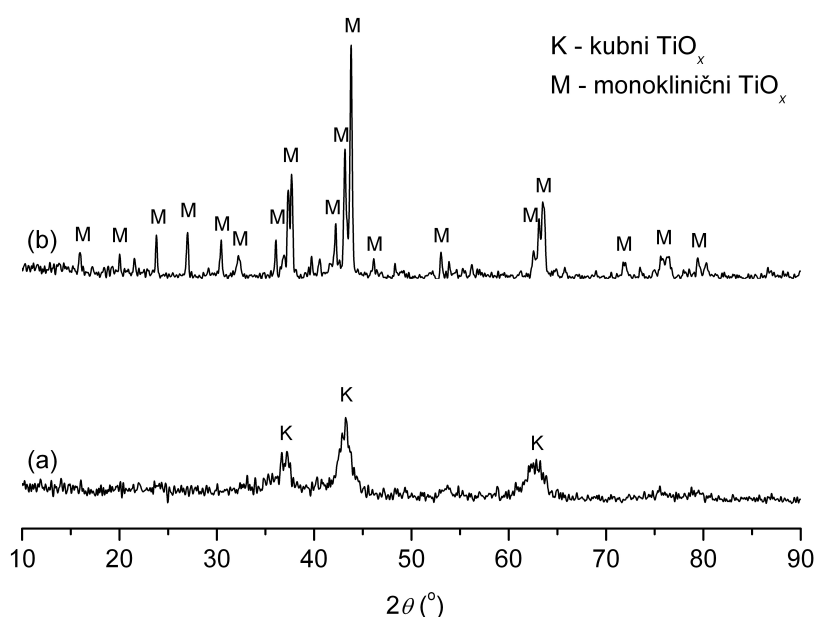
Tabela 4.1. Fazni sastav i karakteristike pripremljenih titan-monoksida

Molarni odnos reaktanata Ti:TiO ₂	Parametri jedinične ćelije (Å) i veličina kristalita (nm)	Porast mase nakon oksidacije (%) i stehiometrija	Nakon žarenja	
			900 °C	1000 °C
			Parametri jedinične ćelije (Å, °)	
1:1	Kubna $a = 4,20(2)$ $\langle D \rangle = 5,4$	20,6 TiO _{1,19}	Kubna $a = 4,191(1)$	Kubna* $a = 4,172(1)$
1,10:1	Kubna $a = 4,195(6)$ $\langle D \rangle = 7,1$	25,3 TiO _{0,99}	Kubna* $a = 4,177(1)$ + monoklinična	Kubna* $a = 4,172(3)$
1,25:1	Kubna $a = 4,205(2)$ $\langle D \rangle = 7,2$	27,2 TiO _{0,92}	Monoklinična* $a = 9,33(3)$ $b = 5,87(1)$ $c = 4,20(1)$ $\beta = 107,2(2)$	Monoklinična* $a = 9,34(2)$ $b = 5,87(1)$ $c = 4,22(1)$ $\beta = 107,2(2)$

*sadrži 3 – 5 mas. % Fe u obliku Fe₃Ti₃O

Pri žarenju uzorka sa 10 % viška Ti na 900 °C došlo je do uređenja vakancija, tako da oko 30 mas. % uzorka prelazi u monokliničnu fazu, ali na 1000 °C monoklinična faza iščezava i dolazi do formiranja jednofaznog kubnog TiO_x . Pri još većem višku redukcionog sredstva od 25 % dolazilo je do potpunog uređivanja šupljina nestehiometrijskog kubnog TiO_x , tako da je žarenjem na 900 i 1000 °C dobijen jednofazni monoklinični TiO_x . Dijagrami praha ovog uzorka nakon mlevenja i žarenja

na 900 °C prikazani su na slici 4.4. Parametri jediničnih ćelija dobijenih TiO_x dobro se slažu sa do sada objavljenim podacima [117,118,119]. Međutim, malo je iznenađujuće dobijanje visokotemperaturne kubne faze TiO_x žarenjem i laganim hlađenjem kada se uzmu u obzir podaci iz faznog dijagrama Ti–O, prikazanog na slici 2.4 [120]. To ukazuje da ipak postoji region sa povećanim sadržajem kiseonika gde je jednofazni kubni TiO_x stabilan do sobne temperature.

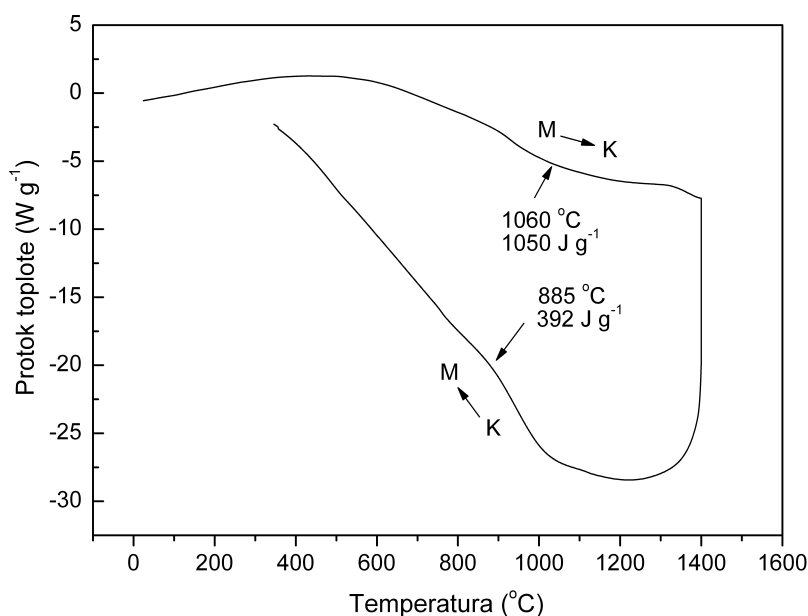


Slika 4.4. Smeša Ti i TiO_2 (1,25:1) (a) nakon 2 h mlevenja i (b) nakon žarenja na 900 °C

Fazna transformacija, kubni $\text{TiO}_x \rightarrow$ monoklinični TiO_x , to jest uređenje vakancija, ispitivana je i teoretski [121,122] i eksperimentalno [117,120,123], ali mehanizam ovog specifičnog uređivanja šupljina još uvek nije potpuno shvaćen. U cilju boljeg razumevanja i određivanja temperature i toplotnih efekata ove fazne transformacije prilikom grejanja i hlađenja urađena je ciklična DSC analiza u inertnoj atmosferi Ar grejanjem od sobne temperature do 1400 °C i hlađenjem do 400 °C. Korišćen je monoklinični TiO_x pripremljen žarenjem smeše sa 25 % viška Ti na 900 °C. Na DSC krivoj (slika 4.5) uočena su dva blago izražena i razvučena toplotna efekta: endotermni sa minimumom na 1060 °C koji se može pripisati monoklinično-kubnom ($M \rightarrow K$) prelazu i egzotermni sa maksimumom na 885 °C koji u ovom slučaju

predstavlja ponovno uređivanje vakancija kubnog TiO_x i formiranje monokliničnog TiO_x ($\text{K} \rightarrow \text{M}$). Količina toplote potrebna za $\text{M} \rightarrow \text{K}$ transformaciju veća je 2,7 puta od toplote koja se oslobodila pri uređenju vakancija. Ova razlika ukazuje na to da fazna transformacija nije potpuno povratna.

S obzirom na to da su monoklinične faze nestehiometrijskog TiO_x primećene samo kod uzoraka sa viškom Ti (tabela 4.1) može se smatrati da je uređenje vakancija favorizovano postojanjem većeg broja kiseoničnih šupljina, dok je, sa druge strane, za kontrolu faznog sastava i dobijanje jednofaznog kubnog TiO_x veoma bitno da ne postoji veći deficit kiseonika. Uzimajući u obzir da je žarenje na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ kod uzorka sa 10 % viška Ti ipak dovelo do formiranja jednofaznog kubnog TiO_x , ovaj sistem možemo smatrati graničnim slučajem. To znači da je za kontrolu faznog sastava i dobijanje jednofaznog kubnog TiO_x bitno da je $x \geq 0,99$.



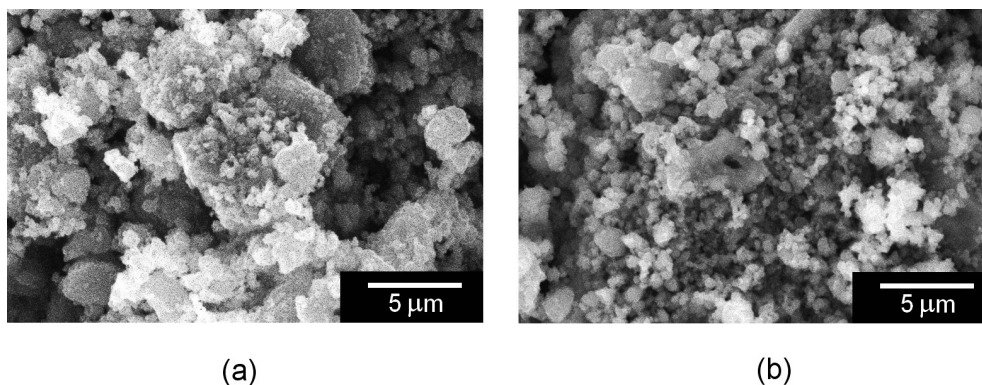
Slika 4.5. Ciklična DSC analiza monokliničnog TiO_x

Sa druge strane, ranija ispitivanja temperaturnog koeficijenta električne otpornosti TiO_x [28,29] pokazala su da samo uzorci sa $x \leq 1,07$ pokazuju pravu metalnu provodnost. Sledi da je za optimalne električne karakteristike ovog materijala bitna veoma precizna kontrola stehiometrije u intervalu $0,99 \leq x \leq 1,07$. Kod uzoraka TiO_x sa

ovim vrednostima x neće doći do uređivanja vakancija i promene mehanizma provodnosti materijala sa povećanjem temperature.

Konvencionalno dobijeni uzorci titan-monoksida obično su dvofazni [30,31,32,33,34,35] i sastoje se od uređene, monoklinske i neuređene, kubne faze, dok boja ovako dobijenih uzoraka varira od srebrnastožute do različitih nijansi zlatnožute. Dvofazni sistemi su posledica širokog opsega stehiometrije podrazumevanog za ovo jedinjenje i visokih temperatura potrebnih za sintezu, pri kojima se dešavaju $M \rightarrow K$ i $K \rightarrow M$ transformacije. Mehanohemijski pripremljeni uzorci TiO_x su crne boje, a kontrola faznog sastava može se izvršiti kontrolom početnog odnosa reaktanata. Pored toga, sinteza se odvija na sobnoj temperaturi, dakle izbegavaju se fazne transformacije, a favorizovano je nastajanje kubnog TiO_x .

Morfologija praha (slika 4.6) nakon mlevenja i nakon žarenja značajno se razlikuju. Nakon mlevenja aglomerati su mnogobrojni i njihova veličina varira u širokom opsegu od 100 nm do 10 μm , dok se nakon žarenja čestice generalno ukрупnjavaju, ali su aglomerati manji. Takođe, nema značajnijih efekata sinterovanja. EDS analiza pokazala je da su uzorci kontaminirani sa oko 3 mas. % Fe (slika 4.7).

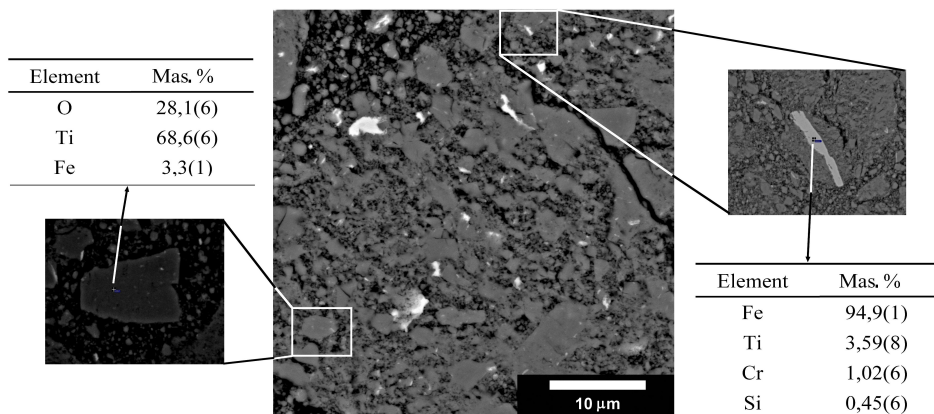


Slika 4.6. SEM praha kubnog TiO_x (a) mehanohemijski dobijenog mlevenjem ekvimolarne smeše Ti i rutila i (b) nakon žarenja na 900 °C

Mehanohemijski tretman dao je odlične rezultate kada je u pitanju sinteza TiO_x , ali se postavlja pitanje unošenja nečistoća tokom mlevenja i njihov uticaj na karakteristike materijala. Zbog poznate hemijske stabilnosti TiO_x , zaprljanje čelikom pokušali smo da uklonimo tretmanom u HCl, koncentracije 1 mol dm^{-3} uz mešanje

magnetnom mešalicom u trajanju od 45 minuta, nakon čega je materijal ispiran destilovanom vodom do negativne reakcije na Cl^- -jone.

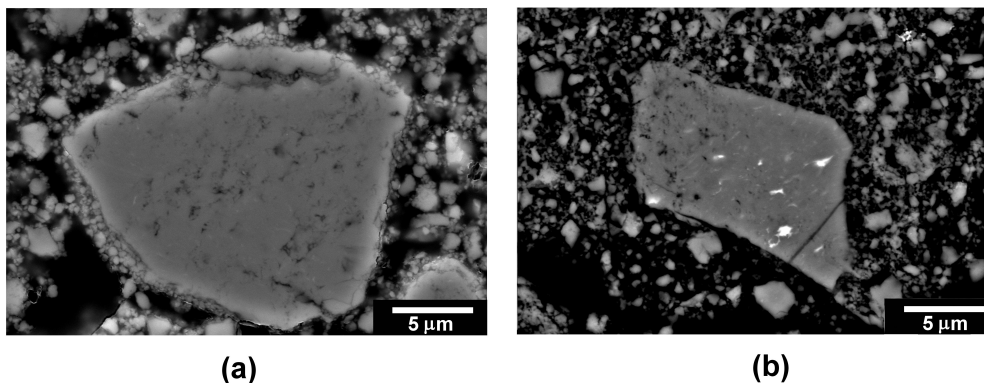
Na slici 4.7. prikazana je površina ispoliranog TiO_x pre tretmana u HCl na kojoj su jasno uočljivi svetliji delovi po površini uzorka i svetle inkluzije u samim zrnima



Slika 4.7. Izgled površine ispoliranog kubnog TiO_x mehanohemijski dobijenog mlevenjem ekvimolarne smeše Ti i TiO_2 u čeličnim posudama sa rezultatima EDS analize

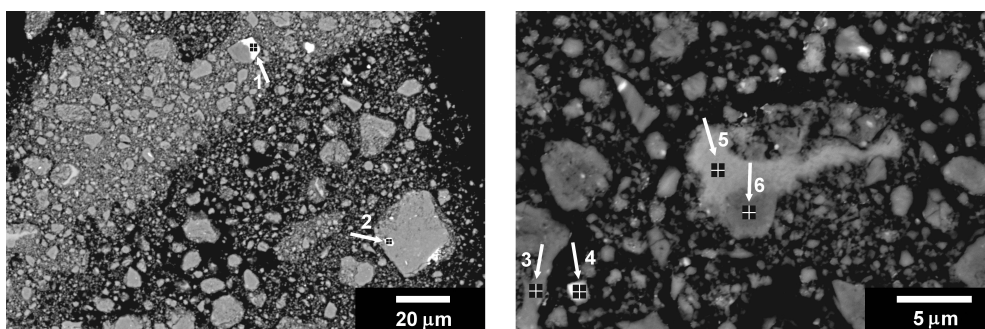
materijala. Tačkastom EDS analizom pokazano je da ove svetle površine i inkluzije sadrže 94,9 mas. % Fe, to jest da predstavljaju opiljke čelika unete u sistem tokom mlevenja. Pored toga na nekoliko mesta primećeno je da svetle inkluzije predstavljaju Ti, što pokazuje da mehanohemijska reakcija ipak nije u potpunosti završena. EDS-om cele površine ispoliranog uzorka nije detektovan Ti, jer instrument nije bio dovoljno osetljiv za ovako mali sadržaj Ti, ali je nađen sadržaj Fe od 4,85 mas %.

Nakon tretmana u HCl zrna TiO_x postala su rastresitija i poroznija (slika 4.8.a), mada su i dalje jasno uočljiva i kompaktna zrna (slika 4.8.b), u kojima su zaostale svetle inkluzije. EDS-om cele površine utvrđeno je da je sadržaj Fe smanjen sa 4,85 na 3,23 mas. %. Dakle, tretmanom u HCl moguće je ukloniti samo Fe koje se nalazi u masi materijala i na površini zrna, ali ne i Fe duboko inkludovano u zrnima. Pošto tretman u HCl očigledno povećava poroznost zrna, što može biti veoma korisno za primenu kao TiO_x nosača za nanočestice Pt u cilju dobijanja elektroda odličnih katalitičkih performansi, u daljim istraživanjima trebalo bi detaljnije ispitati uticaj koncentracije kiseline i vremena tretmana na poroznost i sadržaj Fe u TiO_x .



Slika 4.8. Ispolirana površina kubnog TiO_x nakon tretmana u HCl

Ranije je pomenuto mlevenje u ZrO_2 posudama da bi se izbeglo zaprljanje gvoždem, međutim na taj način uneto je zaprljanje ZrO_2 , koje je zbog sadržaja kiseonika uticalo na stehiometriju finalnih uzoraka nakon žarenja. Na slici 4.9. prikazan je opšti izgled uzorka mlevenog u posudama od ZrO_2 sa rezultatima EDS analize. Zaprljanje ZrO_2 razlikuje se od zaprljanja Fe prvenstveno po tome što nema inkludovanih nečistoća duboko u zrnima TiO_x . Svetle površine nasumično su raspoređene i skoncentrisane samostalno u masi materijala ili su na površini zrna TiO_x (tačke 1, 2 i 4 na slici 4.9).



Tačka na sl.	Element (mas. %)				
	O	Ti	Zr	Hf	Mg
1	27,0	2,56	67,0	1,65	1,82
2	30,8	25,1	43,0	1,10	0,00
3	32,2	65,8	2,00	0,00	0,00
4	33,5	12,9	50,7	1,20	1,64
5	0,00	100	0,00	0,00	0,00
6	32,6	65,0	2,44	0,00	0,00

Slika 4.9. Opšti izgled ekvimolarne smeše Ti i rutila nakon 2 h mlevenja u ZrO_2 posudama sa rezultatima EDS analize

Pored toga, kod uzoraka mlevenih u ZrO_2 posudama zapažene su veće površine neproreagovanih reaktanata (tačke 5 i 6), što nije bio slučaj kod uzoraka mlevenih u čeličnim posudama i što je kontradiktorno rezultatima rendgenske strukturne analize (slika 4.3) po kojoj je reakcija između Ti i rutila završena nakon duplo kraćeg vremena nego reakcija u čeličnim posudama. Međutim, ove rezultate treba uzeti sa rezervom jer je skenirajuća mikroskopija ipak veoma osetljiva metoda, pa se uočavaju i faze čiji je sadržaj ispod granice detekcije rendgenske analize.

4.1.2. Manjelijeve faze (Ti_nO_{2n-1})

Osnovni cilj istraživanja, kada su u pitanju Manjelijeve faze, bila je sinteza ovih oksida mehanohemijom, kao što je to bio slučaj sa nestehiometrijskim TiO_x . Mlevene su smeše TiO ili Ti_2O_3 sa TiO_2 (rutil), a reaktanti su uzimani u odgovarajućem stehiometrijskom odnosu u cilju dobijanja Ti_4O_7 kao najprovodnije Manjelijeve faze. Sva mlevenja izvedena su u čeličnim posudama u atmosferi vazduha, dok su termički tretmani mehanohemijski aktiviranih prahova izvršeni u vakuumu.

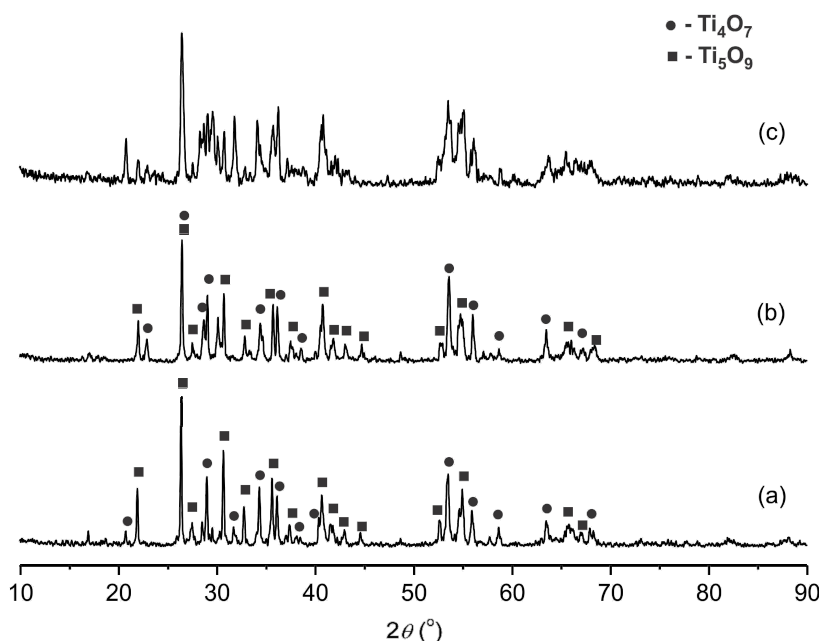
Tokom mehanohemijskog tretmana smeša $TiO + TiO_2$ (1:3) i $Ti_2O_3 + TiO_2$ (1:2) došlo je samo do amorfizacije reaktanata (tabela 4.2). Na dijagramima praha bile su vidljive samo široke refleksije polaznih komponenata, nije uočen početak

Tabela 4.2. Karakteristike pripremljenih Manjelijevih faza

	TiO + TiO ₂ (1:3)			Ti ₂ O ₃ + TiO ₂ (1:2)		
	Fazni sastav	Δm nakon oksidacije, %	Formula	Fazni sastav	Δm nakon oksidacije, %	Formula
2 h mlevenja	TiO + TiO ₂	6,3	TiO _{1,87}	Ti ₂ O ₃ + TiO ₂	5,2	TiO _{1,90}
1000 °C	Ti ₄ O ₇ + Ti ₅ O ₉	5,8	TiO _{1,88}	Ti ₅ O ₉	5,0	TiO _{1,90}
1100 °C	Ti ₄ O ₇ + Ti ₅ O ₉	5,1	TiO _{1,90}	Ti ₆ O ₁₁	5,1	TiO _{1,90}

mehanohemijske reakcije, kao što je to bio slučaj kod TiO_x . Maksimumi Manjelijevih faza uočeni su tek nakon žarenja mehanohemijski aktiviranih smeša na 1000 ili 1100 °C.

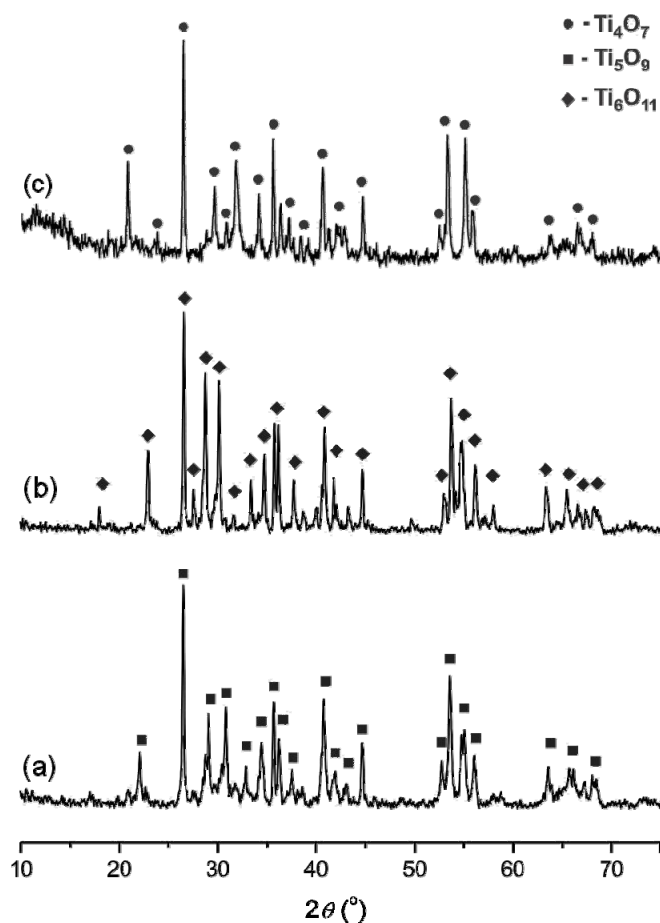
Na slici 4.10. prikazani su dijagrami praha Manjelijevih faza dobijenih mlevenjem i naknadnim žarenjem smeše TiO i TiO_2 , kao i difraktogram komercijalnog Ebonex[®] praha. Treba napomenuti da je ovakve sisteme, smeše supstanci sa veoma sličnom kristalnom strukturom, vrlo teško kvantitativno precizno okarakterisati. Ebonex[®] zapravo predstavlja smešu uglavnom Ti_4O_7 i Ti_5O_9 , mada se uočavaju i Manjelijeve faze sa većim n . Na osnovu poređenja dijagrama praha prikazanih na slici 4.10. zaključeno je da odnos Manjelijevih faza sa $n = 4$ i 5 u Ebonex[®] prahu iznosi $\text{Ti}_4\text{O}_7 : \text{Ti}_5\text{O}_9 \approx 40 : 60$ mas.%. Uzorci pripremljenih smeša Manjelijevih faza (tabela 4.2) imaju znatno veću kristaliničnost u poređenju sa Ebonex[®] prahom, dok uzorak žaren na 1100 °C ima skoro identičan sadržaj kao Ebonex[®] i zato je nazvan Ebonex smeša.



Slika 4.10. Mehanohemijski aktivirana smeša $\text{TiO} + \text{TiO}_2$ nakon žarenja u vakuumu na (a) 1000 °C, (b) 1100 °C i (c) komercijalni Ebonex[®] prah

Treba istaći da je zbog malih razlika u sadržaju kiseonika veoma teško kontrolisati fazni sastav smeše Manjelijevih oksida, čak i preciznom kontrolom količine

redukcionog sredstva i temperature (slika 2.4. i tabela 2.4). Dakle, smeše pripremljene na isti način uvek će se malo razlikovati po faznom sastavu, to jest po sadržaju kiseonika. U smislu praktične kontrole sastava bitno je ostati u odgovarajućem opsegu Manjelijevih faza, zbog što bolje provodnosti materijala, a najbolje $n = 4 - 5$.

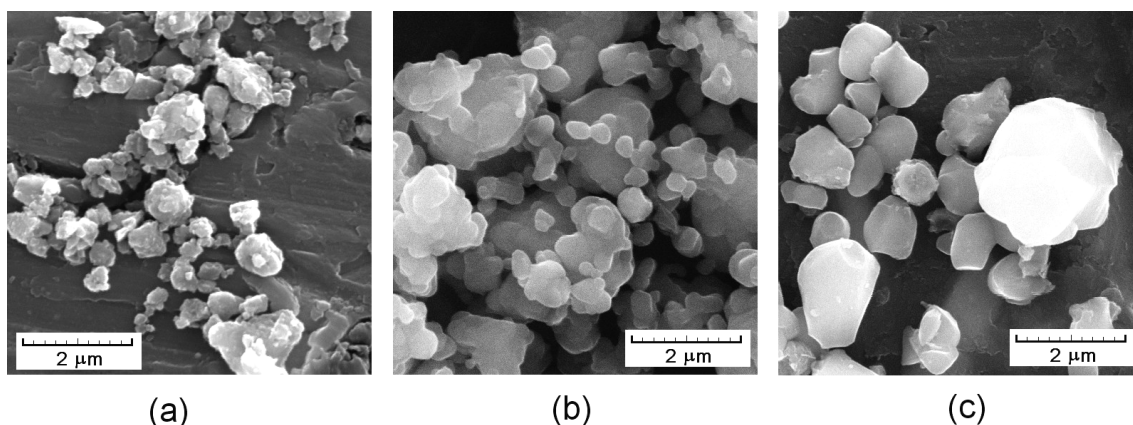


Slika 4.11. Mehanohemijski aktivirana smeša $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ nakon žarenja na (a) 1000°C , (b) 1100°C i (c) u višku Ti_2O_3 , 1000°C

Žarenjem mehanohemijski aktivirane smeše $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ na 1000°C u vakuumu dobijena je skoro čista Ti_5O_9 faza (slika 4.11.a), dok je žarenje na 1100°C dalo Ti_6O_{11} kao glavni proizvod (slika 4.11.b). Generalno, TiO kao redukciono sredstvo za sintezu Manjelijevih faza bolje se pokazao u odnosu na Ti_2O_3 , gde je potrebno koristiti ovaj reaktant u višku, s obzirom na to da su dobijeni isključivo oksidi sa $n > 4$, iako je stehiometrija reaktanata podešena za dobijanje Ti_4O_7 . Prilikom ponavljanja sinteze

Manjelijevih oksida, za sistem $Ti_2O_3 + TiO_2$, greškom je korišćen mali višak Ti_2O_3 pri čemu je dobijena skoro čista Ti_4O_7 faza. Dijagram praha ovog uzorka prikazan je na slici 4.11.c. Kod TiO kao polaznog reaktanta smatrano je da nema razloga za upotrebu viška redukcionog sredstva jer korišćena stehiometrijska smeša vodi dobijanju uzoraka veoma sličnim Ebonex[®] prahu. Optičkom mikroskopijom zapaženo je da su sve dobijene Manjelijeve faze potpuno iste boje, plavocrne.

Porast mase pri oksidaciji Ebonex[®] praha bio je neočekivano mali, samo 3,8 %, što odgovara stehiometriji $TiO_{1,92}$, to jest izlazi iz opsega Manjelijevih faza ($TiO_{1,75-1,90}$). Dobijene Manjelijeve faze takođe su ispoljile porast mase niži od očekivanog (tabela 4.2), ali ipak viši od Ebonex[®] praha, što može biti posledica prisustva male količine gvožđa ili nepotpune oksidacije uzorka tokom žarenja. Kod mlevenih uzoraka reakcija oksidacije počinje na oko 300, a završava se do 900 °C i praćena je širokim egzotermnim efektom sa maksimumima na 528 za smešu $TiO + TiO_2$ i 544 °C za smešu $Ti_2O_3 + TiO_2$.



Slika 4.12. SEM smeše $TiO + TiO_2$ (a) nakon mlevenja i nakon žarenja (b) na 1000 °C i (c) na 1100 °C

Kod žarenih smeša oksidacija se odigrava u užem intervalu, između 350 i 850 °C, dakle počinje na 100 °C višoj temperaturi nego što je to slučaj sa nestehiometrijskim TiO_x , što ukazuje na veću stabilnost ovih oksida u odnosu na TiO_x . Međutim, kod uzorka Ebonex smeše, koja je po sastavu najbliža Ebonex[®] prahu, reakcija oksidacije počinje na još višoj temperaturi, 450 °C. Isto ponašanje primećeno je

kod Ebonex[®] praha. Inače, u svim uzorcima oksidacija je praćena širokim egzotermnim efektom sa dva maksimuma na temperaturama 550 i 650 °C.

Elektronskom mikroskopijom zapaženo je da nakon žarenja dolazi do promene morfologije praha (slika 4.12). Mleveni uzorci imaju široku raspodelu veličine čestica dimenzija od 0,1 do 10 μm. Uz sitne primarne čestice postoje i brojni aglomerati. Nakon žarenja, uz istovremeno smanjenje broja aglomerata, uočava se porast primarnih čestica. Nisu zapaženi značajniji efekti sinterovanja. Morfologija praha, veličina čestica i njihovih aglomerata veoma je slična kao kod TiO_x.

4.1.3. Električne karakteristike i koroziona stabilnost

Pre nego što se počne sa diskusijom o rezultatima određivanja specifične otpornosti pripremljenih materijala potrebno je skrenuti pažnju da merenje otpornosti u mnogome zavisi od kontaktnih otpora i poroznosti materijala. Merena je otpornost različito pripremljenih uzoraka i korišćeni su različiti kontakti: tačkasti ili kontakt sa celom površinom uzorka. Pošto su merenja izvršena metodom tri tačke, nisu porediva sa literaturnim podacima koji su po pravilu dobijeni metodom četiri tačke, jer je kvalitet izvršenih merenja znatno lošiji. To znači da je izmerena otpornost uzoraka veća od njihove realne otpornosti. Međusobno su poredive serije uzoraka izmerene na isti način, to jest serije uzoraka izmerene korišćenjem iste vrste kontakta: tačkastog ili površinskog. Prilikom merenja isključivani su kapacitivni otpori na frekvencijama od 100 kHz, tako da je merena samo omska komponenta otpornosti. Električna otpornost svakog uzorka izmerena je tri puta, a u tabelama su prikazane srednje vrednosti tih merenja.

U tabeli 4.3. dati su rezultati merenja provodnosti odabranih nestehiometrijskih oksida titana ispresovanih u tablete prečnika 6 mm koristeći pritisak od 200 MPa. Debljina uzorka bila je oko 3,5 mm. Za merenje provodnosti odabrani su uzorci za koje se smatralo da imaju najmanju otpornost i to: TiO_{1,19} (tabela 4.1) nakon mlevenja (slika 4.1.c), nakon žarenja na 900 °C (slika 4.2.c) i nakon žarenja na 1000 °C u cilju ispitivanja uticaja temperature žarenja na otpornost nestehiometrijskog TiO_x, zatim smeša Ti₄O₇ i Ti₅O₉ dobijena žarenjem mehanohemijski aktivirane smeše TiO i TiO₂ na

1000 °C (tabela 4.2. i slika 4.10.a) i Ti₅O₉ dobijen žarenjem mehanohemijski aktivirane smeše Ti₂O₃ i TiO₂ na 1000 °C (tabela 4.2. i slika 4.11.a). Korišćeni su tačkasti kontakti.

Tabela 4.3. Specifična otpornost nestehiometrijskih oksida titana

Uzorak	<i>l</i> (mm)	<i>A</i> (cm ²)	<i>R</i> (Ω)	σ (S cm ⁻¹)	ρ (Ω cm)
TiO _{1,19} dobijen mlevenjem	3,50	0,238	0,265	5,43	0,18
TiO _{1,19} žaren na 900 °C	3,70	0,238	2,35	0,66	1,51
TiO _{1,19} žaren na 1000 °C	3,46	0,238	26,4	0,05	18,2
Ti ₄ O ₇ + Ti ₅ O ₉ (slika 4.10.a)	3,55	0,238	2,46·10 ³	0,60·10 ⁻³	1,65·10 ³
Ti ₅ O ₉ (slika 4.11.a)	3,58	0,238	2,01·10 ³	0,75·10 ⁻³	1,34·10 ³

Specifične otpornosti Manjelijevih faza dobijene ovom metodom veoma su velike i verovatno su posledica loše ostvarenog kontakta između čestica unutar tablete, jer je poroznost uzoraka velika. Odnos izračunate i teorijske gustine kod svih uzoraka iznosio je oko 0,63. S obzirom na veliku poroznost tableta ne može se smatrati da rezultati u tabeli 4.3. predstavljaju realnu vrednost specifične otpornosti navedenih oksida, ali uočljiv je jasan trend kada je u pitanju specifična otpornost TiO_{1,19} koja raste sa porastom temperature žarenja.

TiO_{1,19} je jedini uzorak kod kojeg nije došlo do fazne transformacije bez obzira na uslove žarenja (tabela 4.1). Međutim, rezultati izmerenih otpornosti pokazuju da sa povećanjem temperature žarenja ipak dolazi do preraspodele šupljina u strukturi ovog jedinjenja i do njihovog delimičnog uređenja. Vrlo je verovatno da sa povećanjem uređenja dolazi do promene mehanizma provodnosti pri čemu jonska provodnost dobija na udelu, a otpornost raste. Pošto mehanohemijski tretman, generalno, kao proizvod daje veoma neuređene strukture, odlična je metoda za dobijanje elektrokermike bazirane na TiO_x. Kao što je ranije napomenuto, za dobijanje uzoraka sa metalnom provodnošću bitno je da se ostane u uskom intervalu stehiometrije $0,99 \leq x \leq 1,07$, gde je zapravo i minimalna mogućnost za uređivanje vakancija.

Sintetisani prahovi elektroprovodne keramike, bez obzira na dobre karakteristike, neupotrebljivi su u ovakvom obliku. Kao što je već pomenuto, u smislu praktične primene kao strujnog kolektora potrebno je da materijal bude kompaktnan, neporozan, provodan i tanak. Kompaktnost je potrebna zbog bolje provodnosti i samog rukovanja, dok je veoma bitno da materijal bude neporozan, jer pored toga što ima ulogu provodnika ujedno predstavlja i zid ćelije. Dakle, prolaz elektrolita nije dozvoljen. Mala specifična otpornost je podrazumevana, dok je poželjno da materijal bude što tanji jer je tako moguće smanjiti ukupnu otpornost. Za primenu u bipolarnom olovnom akumulatoru elektroda bi trebalo da zadovolji uslov $\rho < 10 \Omega \text{ cm}$ [124]. Pored toga, poželjna je elastičnost, to jest mogućnost da se materijal savije u rolnu, zbog moguće cilindrične konstrukcije baterije koja tako zauzima manje prostora.

Kompaktiranje korišćenjem polimera poboljšava mehaničke osobine materijala, s jedne strane, ali povećava ρ , s druge strane. Potrebno je uskladiti ova dva zahteva što se delimično može postići smanjivanjem debljine elektroda. Prve kompaktne elektrode napravljene su korišćenjem PE i PEG. Elektrode pripremljene sa PEG bile su veoma krte i lako su se lomile tako da nisu upotrebljene za dalje ispitivanje. Minimalna količina PE koja je bila potrebna za pripremu kompaktnog uzorka iznosila je 15 mas. %, tako da je očekivan veliki uticaj PE na specifičnu otpornost materijala. Radi poređenja na isti način napravljene su i elektrode sa prahom grafita i TiO_2 kao dve krajnosti – odličan provodnik i dobar izolator. U tabeli 4.4. date su vrednosti specifične otpornosti elektroda sa PE. Pri merenju otpornosti korišćeni su čelični kontakti sa celom površinom elektrode.

Uslov $\rho < 10 \Omega \text{ cm}$ zadovoljava samo elektroda napravljena od nestehiometrijskog TiO_x , čija je provodnost reda veličine provodnosti grafita. Provodnost Manjelijevih faza očekivano je manja od provodnosti neuređenog TiO_x (tabela 2.4) i manja je za jedan red veličine u poređenju sa provodnosti grafita. U ovom trenutku istraživanja rezultati su se mogli smatrati zadovoljavajućim. Elektroda od nestehiometrijskog TiO_x ima odličnu specifičnu otpornost. S druge strane, da bi bio zadovoljen potreban uslov, $\rho < 10 \Omega \text{ cm}$, specifična otpornost Ti_4O_7 ili Ebonex smeše, imajući na umu mogućnost pravljenja elektroda debljine manje od jednog mm trebalo bi smanjiti oko 2 – 2,5 puta.

Na slici 4.13. prikazani su rezultati ispitivanja korozivne stabilnosti pripremljenih elektroda sa PE u rastvoru H_2SO_4 , $c = 4,4 \text{ mol dm}^{-3}$, kao radnom elektrolitu (slika 3.2). Prilikom testiranja istih elektroda u radnom elektrolitu koncentracije $1,8 \text{ mol dm}^{-3}$ dobijeni su identični ciklični voltagrami, to jest opseg stabilnosti uzoraka bio je isti, tako da su prikazani samo rezultati ispitivanja u agresivnijoj sredini. Kao što se vidi, svi uzorci imaju bezmalo isti opseg stabilnosti kao

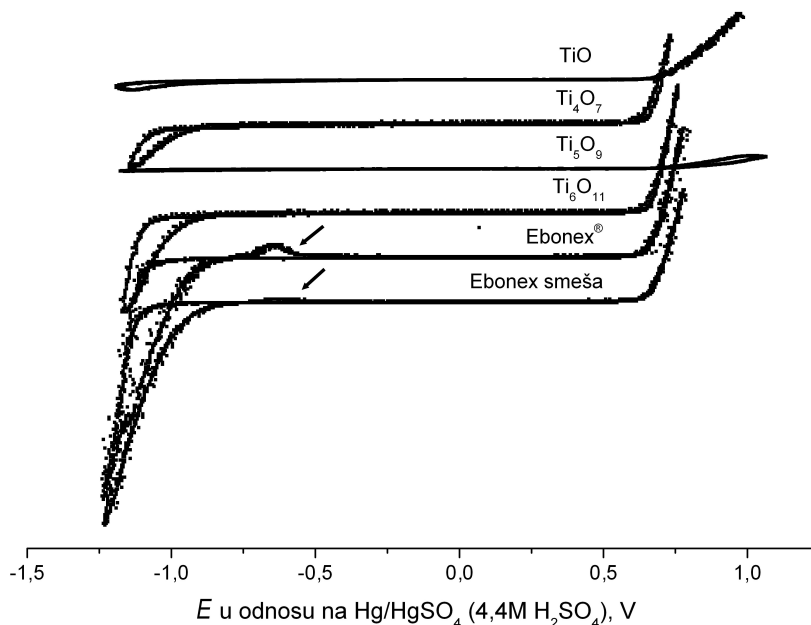
Tabela 4.4. Specifične otpornosti kompaktnih elektroda sa PE poređane po rastućoj vrednosti specifične otpornosti

Uzorak	l (mm)	A (cm^2)	R (Ω)	σ (S cm^{-1})	ρ ($\Omega \text{ cm}$)
Grafit	0,23	0,14	3,76	0,43	2,29
TiO_x dobijen mlevenjem*	0,8	0,25	22,2	0,14	6,94
Ebonex smeša (slika 4.10.b)	0,6	0,25	34,1	$7,0 \cdot 10^{-2}$	14,2
Ti_4O_7 (slika 4.11.c)	0,2	1,3	4,1	$3,8 \cdot 10^{-2}$	26,5
Ti_5O_9 (slika 4.11.a)	0,9	0,25	126	$2,8 \cdot 10^{-2}$	35,1
Ebonex [®] (slika 4.10.c)	0,6	0,25	234	$1,0 \cdot 10^{-2}$	97,7
Ti_6O_{11} (slika 4.11.b)	0,2	1,3	36,6	$4,2 \cdot 10^{-3}$	238
TiO_2	0,2	1,3	$10,2 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$66,3 \cdot 10^6$

*ponovljena sinteza (druga šarža) TiO_x mlevenjem ekvimolarne smeše Ti i TiO_2

Ebonex[®], a nestehiometrijski TiO_x je iznenađenje, jer nije očekivano da će prenapetost izdvajanja kiseonika biti identična sa Manjelijevim fazama. Inače, potencijal izdvajanja kiseonika od oko 0,75 V u odnosu na Hg/HgSO_4 (4,4 M H_2SO_4) teško može da se poredi sa literaturnim podacima jer postoje samo rezultati za korozivnu stabilnost Ebonex[®]-a u H_2SO_4 , $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Osim toga, čak su dostupni rezultati za stabilnost Ebonex[®]-a u H_2SO_4 , $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ međusobno su različiti. Prema radovima Smita (J. R. Smith) [125] i Poloka (Pollock) [126] i njihovih saradnika potencijal izdvajanja kiseonika za Ebonex[®] u rastvoru H_2SO_4 , $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ iznosi 1,75 V / SHE, dok za identične uslove Velš (F. C. Walsh) [127] pokazuje da oksidacija površine Ebonex[®]-a

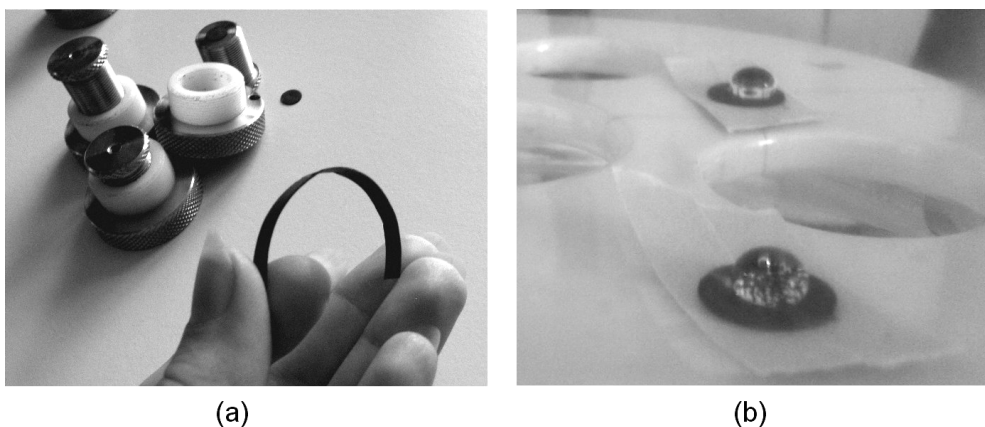
počinje na oko 1,00 V / SHE. Kada se ove vrednosti preračunaju u odnosu na Hg/HgSO₄ (4,4 M H₂SO₄) referentnu elektrodu, dobijena vrednost od 0,75 V nalazi se između njih (0,56 – 1,31 V). U suštini, dobijeni rezultati za prenapetosti izdvajanja kiseonika za ispitivane uzorke nalaze se u opsegu očekivanih vrednosti.



Slika 4.13. Stabilnost elektroda sa PE iz tabele 4.4. u rastvoru H₂SO₄, c = 4,4 mol dm⁻³

Rezultati korozijske stabilnosti elektroda sa PE su zadovoljavajući, to jest materijal je potpuno stabilan u ovako ekstremnim uslovima. Nema oksidacije ni nastajanja hidrida, to jest hidridi koji nastanu na početku cikliranja (na slici 4.13. njihova pojava je obeležena strelicama), a koji su inače bili najizraženiji kod elektrode napravljene od komercijalnog Ebonex[®]-a, nestaju već nakon drugog ciklusa. Nastajanje hidrida ukazuje na prisustvo neproreagovalog Ti u tragovima. Kod naših uzoraka Ti kao reaktant nije ni korišćen, osim za sintezu nestehimetrijskog TiO_x, pri čemu je udeo neproreagovalog Ti bio ispod granice detekcije EDS analize na ispoliranom uzorku. S druge strane, veoma je zanimljivo da zaprljanje Fe tokom mlevenja nema uticaja na stabilnost TiO_x, koja do sada nije bila ispitivana na ovaj način. U slučaju Manjelijevih faza treba uzeti u obzir da su uzorci žareni, tako da je zaostalo Fe zapravo u obliku Fe₃Ti₃O faze, koja je, očigledno, stabilna u H₂SO₄.

Pošto nije bilo moguće napraviti elektrode sa manje od 15 mas. % PE, dalja istraživanja nastavljena su sa PTFE. Cilj je bio smanjenje specifične otpornosti materijala smanjenjem sadržaja polimera, a vodena suspenzija PTFE pokazala se veoma dobrom. Za dobijanje kompaktnih elektroda bilo je potrebno samo 5 mas. % PTFE. Korišćeni su sveže mehanohemijski pripremljeni TiO_x i Ti_4O_7 (tabela 4.4). Na slici 4.14.a prikazan je izgled elektrode i ćelija za merenje provodnosti. Nakon merenja specifične otpornosti uzoraka pripremljenih sa PTFE, elektrode su vakuumski impregnirane sa PE kako bi poroznost bila eliminisana. Poroznost je ispitivana u vakuum eksikatoru tako što je ispod elektrode postavljen lakmus papir, a na nju par kapi H_2SO_4 koncentracije 5 mol dm^{-3} . Nakon 3 h vakuumiranja boja lakmusa ostala je



Slika 4.14. Izgled kompozitnih elektroda i ćelija za merenje provodnosti (a) i ispitivanje poroznosti elektroda (b)

nepromenjena ukazujući na to da su elektrode zadovoljavajuće impregnirane i neporozne. Ugao kvašenja površine elektrode, kao što se vidi na slici 4.14.b, bio je tup.

U tabeli 4.5. prikazani su rezultati merenja ρ elektroda napravljenih sa PTFE. Tokom merenja takođe su korišćeni čelični kontakti sa celom površinom elektroda. Specifične otpornosti ovih elektroda u proseku su preko 4 puta manje u odnosu na iste napravljene sa PE. Rezultat je očekivan, jer je materijal napravljen sa tri puta manje polimernog materijala. Takođe, uticaj poroznosti na otpornost materijala vidi se na osnovu razlike između specifičnih otpornosti impregniranih i neimpregniranih elektroda napravljenih od istog oksida. Razlika je izraženija kod mehanohemijski tretiranog TiO_x nego kod Ti_4O_7 pripremljenog žarenjem, ukazujući na to da je elektroda od TiO_x

poroznija nego elektroda od Ti_4O_7 . S obzirom da je jedan materijal dobijen mlevenjem a drugi žarenjem, oni se međusobno razlikuju po veličini i raspodeli veličine čestica, što se odražava na poroznost elektroda. Ukoliko se prisetimo morfologije prahova nakon mlevenja i nakon žarenja (slike 4.6. i 4.12) jasno je da je kod TiO_x raspodela veličine čestica i njihovih veoma čvrstih aglomerata široka i kreće se u intervalu od 100 nm do 10 μm , dok kod Ti_4O_7 nakon žarenja dolazi do ukрупnjavanja primarnih čestica, ali je njihova raspodela veličine znatno ravnomernija. Svakako je jednostavnije ostvariti dobar kontakt između čestica kod uzoraka sa ravnomernijom raspodelom veličine čestica, čime se ostvaruje i manja poroznost.

Tabela 4.5. Specifična otpornost kompaktnih elektroda sa PTFE

Uzorak	l (mm)	A (cm ²)	R (Ω)	σ (S cm ⁻¹)	ρ (Ω cm)
TiO_x	0,49	0,79	1,01	0,61	1,63
TiO_x impregnirana	0,51	0,80	0,12	5,26	0,19
Ti_4O_7	0,47	0,82	3,36	0,17	5,87
Ti_4O_7 impregnirana	0,52	0,83	2,83	0,22	4,53

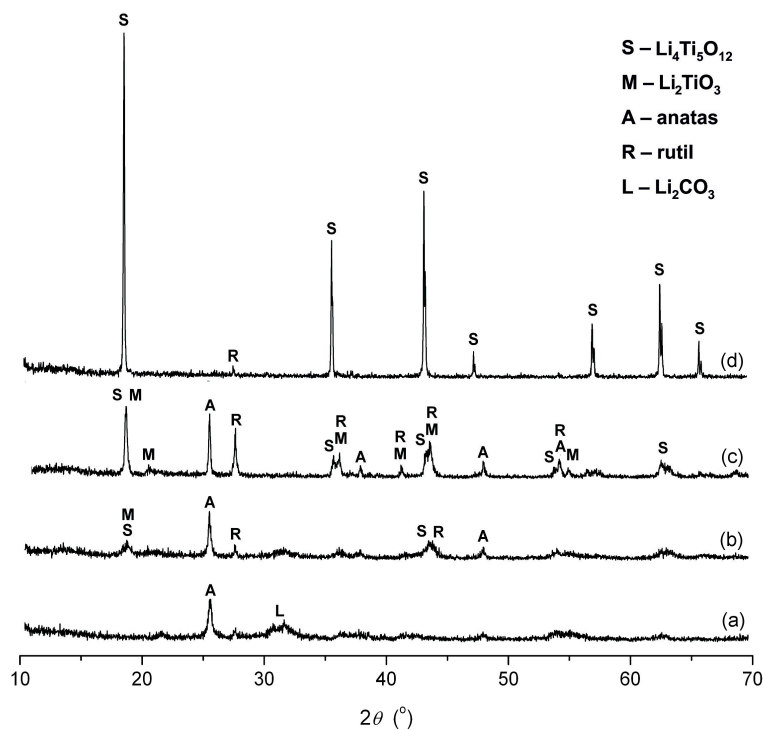
Generalno, u dobijene vrednosti ρ elektroda uključeni su kontaktni otpori između površine elektrode i čeličnih klipova ćelije za merenje, kao i otpor kontakta dva držača sa čeličnom ćelijom i otpornost same ćelije. I pored toga rezultati specifičnih otpornosti su bolji u poređenju sa podacima Atraverde (tabela 2.5) prema kojima se specifična otpornost kompozitnih materijala kreće u opsegu od 1 – 10 Ω cm. Dalja istraživanja će biti usmerena ka konstruisanju prototipa cilindrične bipolarne ćelije od 4 V sa impregniranim elektrodama od Ti_4O_7 i TiO_x .

4.2. Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

4.2.1. Strukturne i mikrostrukturne karakteristike

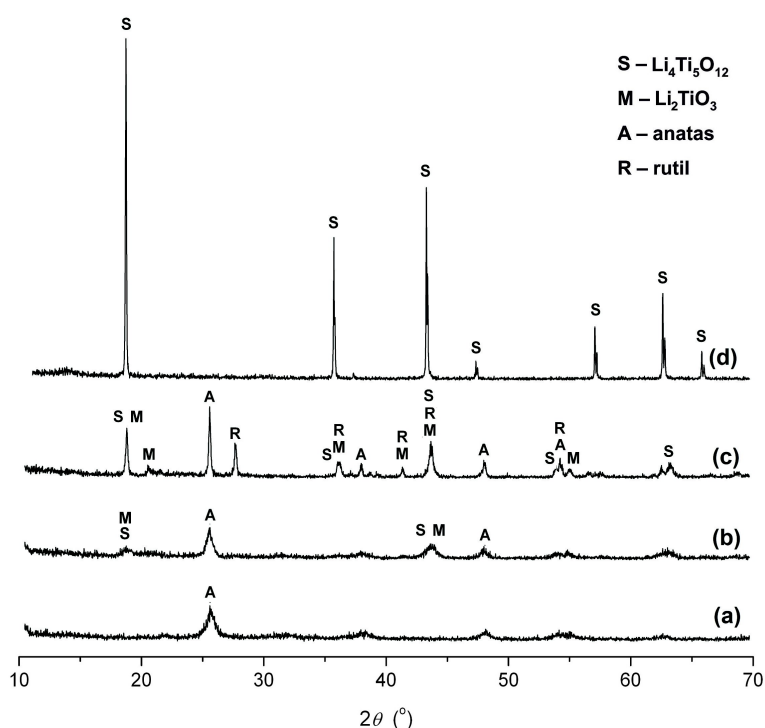
Dve stehiometrijske smeše Li_2CO_3 i TiO_2 (anatas), sa odnosom $\text{Li} : \text{Ti} = 4 : 5$, različite po veličini čestica početnog anatasa, mehanohemijski su aktivirane, nakon čega je usledio termički tretman na različitim temperaturama. Uzorci su žareni na temperaturama od 400, 600 i 800 °C, dok je nastanak $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ praćen rendgenskom strukturnom analizom, a tok i mehanizam reakcije između Li_2CO_3 i TiO_2 ispitivan je TG/DSC analizom.

Na slikama 4.15. i 4.16. prikazan je razvoj $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinelske strukture žarenjem sledećih mehanohemijski aktiviranih smeša: Li_2CO_3 i mikroanatasa (uzorak mALi) i Li_2CO_3 i nanoanatasa (uzorak nALi). Već nakon mehanohemijskog tretmana



Slika 4.15. Difraktogrami prahova uzorka mALi nakon: (a) mehanohemijskog tretmana i nakon žarenja na (b) 400 °C, (c) 600 °C i (d) 800 °C

primećene su razlike između uzoraka, posebno kada je u pitanju kristaliničnost anatasa (slika 4.15.a i 4.16.a). Dok je Li_2CO_3 skoro potpuno amorfan, srednje veličine kristalita, $\langle D \rangle$, anatasa su: 13, 14 i 30 nm za početni nanoanatas, nALi i mALi, navedenim redom. Na osnovu veličina kristalita anatasa u uzorku nALi pre i posle mlevenja možemo zaključiti da mehanohemijski tretman nema posebnog uticaja na nanoanatas, verovatno jer je veličina početnih kristalita bila ispod mogućnosti daljeg usitnjavanja za date uslove mlevenja.



Slika 4.16. Difraktogrami prahova uzorka nALi nakon: (a) mehanohemijskog tretmana i nakon žarenja na (b) 400 °C, (c) 600 °C i (d) 800 °C

Mikrostrukturne karakteristike oba uzorka nakon mlevenja praktično su identične, tako da je na slikama 4.17.a i 4.17.b prikazan samo mikrograf uzorka nALi. Nakon mlevenja prah se sastoji od nepravilnih aglomerata veličine od 1 do 20 μm koji su formirani od čestica različitih oblika i veličina od 100 nm do 1 μm , što je i tipično za većinu mehanohemijski tretiranih prahova.

Nakon žarenja na 400 °C (slike 4.15.b i 4.16.b) uočene su refleksije faze koja sadrži litijum. Pikovi te faze odgovaraju i spinelu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS kartica 82-1616) i monoklinoj fazi, formule Li_2TiO_3 (JCPDS kartica 88-0416), ali u ovom stupnju reakcije struktura nije dovoljno razvijena da bi se izveo pouzdan zaključak koja je faza u pitanju. Pored toga, ali samo kod uzorka mALi došlo je do delimične anatas \rightarrow rutil transformacije, što pokazuje mali pik na $27,4^\circ 2\theta$, koji potiče od rutila.

Nakon žarenja na 600 °C promena oblika pika na $18,3^\circ$ i delimično razdvajanje pika na $43,2^\circ 2\theta$ ukazuje na prisustvo obe faze, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ i Li_2TiO_3 , u uzorcima (slika 4.15.c i 4.16.c). Na osnovu faznog sastava uzoraka nakon žarenja na 600 °C (tabela 4.6) zapažena je još jedna razlika u ponašanju dva ispitivana sistema posebno kada je u pitanju sadržaj monoklinoj i spinelske faze, što pokazuje uticaj veličine čestica korišćenog anatasa na kinetiku i mehanizam reakcije u čvrstom stanju.

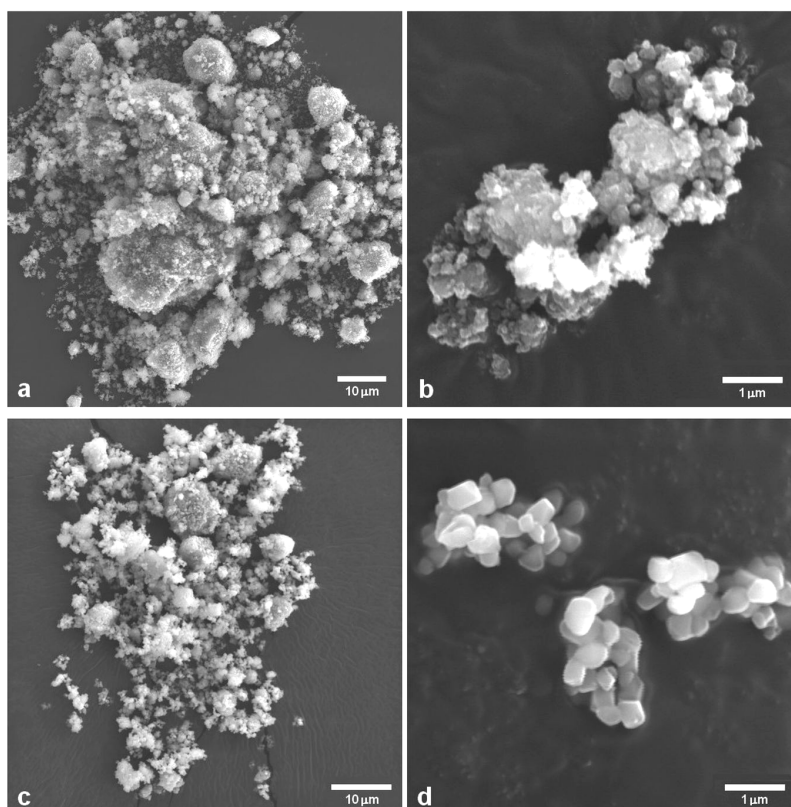
Nasuprot četvorofaznim sistemima zapaženim nakon žarenja na 600 °C, kalcinacijom na 800 °C formirani su jednofazni sistemi spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (slike 4.15.d i 4.16.d). Ipak, pažljivom analizom difraktograma uzorka mALi (slika 4.15.d) primećen je veoma mali zaostatak rutila od oko 1 mas. %. Odsustvo tog pika kod uzorka nALi (slika 4.16.d) jasno potvrđuje da je dobijen fazno čist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ i pokazuje prednost korišćenja nanoanatasa kao reaktanta. Parametar jedinične ćelije oba sintetisana spinela, a , izračunat koristeći LSUCRIPC [114] iznosi $8,359(1) \text{ \AA}$ i odlično se slaže sa do sada objavljenim podacima [85,100,128,129,136].

Tabela 4.6. Fazni sastav uzoraka nakon žarenja na 600 °C

Uzorak	Fazni sastav / mas. %			
	Anatas (A)	Rutil (R)	Li_2TiO_3 (M)	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (S)
mALi	16	20	35	29
nALi	23	19	49	9

Mnogi autori [110,112,130] navode da su sintetisali fazno čist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ na temperaturama oko 800 °C, ali bilo je potrebno primeniti veoma dugo vreme žarenja

(najmanje 12 h), kako bi se uklonili tragovi anatasa ili rutila. Među istraživačima koji se bave ovim sistemom postoji saglasnost da je veoma komplikovano dobiti fazno čist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bez korišćenja intenzivnog termičkog tretmana [102,111,110,112,113,130]. Kao što je već napomenuto u teorijskom delu, poželjno je da čestice $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ budu što sitnije kako bi kontaktna površina sa elektrolitom bila što veća, što praktično znači da bi baterija imala veći kapacitet. Potreba za što manjim česticama ograničava vreme i temperaturu termičkog tretmana koji se može primeniti za sintezu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, kako čestice ne bi previše porasle. S druge strane, potrebno je da proizvod bude fazno čist kako bi imao dobre elektrohemijske karakteristike, a ispunjenje ovog zahteva podrazumeva intenzivniji termički tretman, pri čemu dolazi do ukрупnjavanja čestica [102,111,110,112,113,130]. U našem slučaju, pored očigledne prednosti nanoanatasa ne bi trebalo zanemariti ni efekat dvostepenog mehanohemijskog tretmana (videti eksperimentalni deo), jer je čak i u uzorku mALi sadržaj nečistoća praktično zanemarljiv.



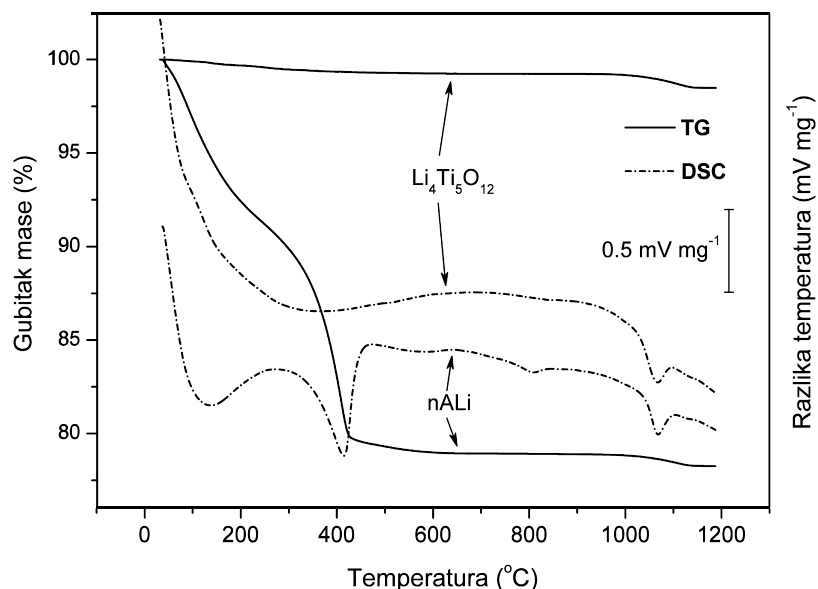
Slika 4.17. SEM uzorka nALi: (a i b) nakon mlevenja i (c i d) nakon žarenja na 800 °C

Morfologija praha nakon melevenja i nakon žarenja bitno se razlikuju (slika 4.17). Nakon žarenja čestice su veoma sličnog oblika, veličine ispod 500 nm i formiraju znatno manje aglomerate nego čestice nakon mlevenja. Nije moguće primetiti bilo kakve efekte sinterovanja, a skenirajućom mikroskopijom nije bilo moguće detektovati prisustvo rutila u uzorku mALi. Neki autori već su zapazili da čestice $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mogu ostati relativno male ukoliko se primeni kratak termički tretman [111,131]. Pored toga, mnogi autori su mišljenja da je sinteza reakcijom u čvrstom stanju najbolji pristup za primenu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ kao anodnog materijala u Li-jonskim baterijama sa dubokim pražnjenjem i velikim brojem punjenja i pražnjenja [132,133].

4.2.2. Termičke karakteristike, kinetika i mehanizam reakcije

Mehanizam reakcije u čvrstom stanju između anatasa i Li_2CO_3 ispitivan je TG/DSC analizom prekursorske smeše nALi do 1200 °C (slika 4.18). Dobijeni rezultati TG/DSC analize dobro se slažu sa do sada objavljenim podacima za slične mehanohemijski aktivirane sisteme [134,135], ali i sa TG analizama prekursora dobijenih sol-gel postupcima [131,136,137]. Najveći gubitak mase od 20,7 % odigrava se do 500 °C i praćen je sa dva preklapljena endotermna toplotna efekta. Gubitak mase u prvom stupnju, koji se odigrava do 250 °C iznosi 8,4 %, u saglasnosti je sa do sada objavljivanim analizama mehanohemijski aktiviranih smeša koje sadrže Li_2CO_3 i može se pripisati isparavanju vlage unete tokom mlevenja [134,135]. Međutim, gubitak mase u drugom stupnju iznosi 12,3 %, dok teorijski gubitak CO_2 iz Li_2CO_3 iznosi 16,1 mas. %, ukazujući na to da razlaganje Li_2CO_3 počinje na temperaturama nižim od 250 °C. Kod neaktiviranih smeša koje sadrže Li_2CO_3 razlaganje počinje na oko 380 °C [135], što potvrđuje da mehanohemijska aktivacija utiče na sniženje temperature potrebne za razlaganje Li_2CO_3 i početak reakcije sa anatasom.

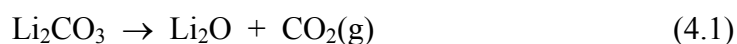
Proces se nastavlja sa veoma malim gubitkom mase, oko 1 %, između 500 i 1000 °C i praćen je sa dva mala endotermna efekta sa minimumima na 582 i 809 °C. Uzimajući u obzir rezultate XRD analize (tabela 4.6), prvi pik odgovara formiranju Li_2TiO_3 i anatas \rightarrow rutil transformaciji, dok drugi pik predstavlja završetak reakcije Li_2TiO_3 sa viškom TiO_2 i formiranje spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.



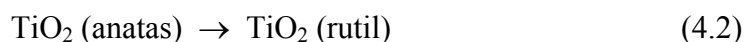
Slika 4.18. TG/DSC krive prekursorske smeše nALi i $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dobijenog žarenjem na $800\text{ }^\circ\text{C}$

Nakon završetka reakcije na oko $800\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ je stabilan do oko $1000\text{ }^\circ\text{C}$, nakon čega dolazi do otparavanja male količine Li_2O i gubitka mase od oko $0,6\%$. Efekti otparavanja Li_2O iz sličnih spinelskih sistema primećeni su od strane nekolicine autora [138,139], ali na osnovu analize dostupne literature nikada nisu detaljnije ispitivani. Zbog toga je prekursorska smeša nALi zagrevana do $1150\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 2 h, spontano ohlađena i ispitana XRD analizom koja je potvrdila da je spinelska struktura razorena, a proizvod se sastojao od najmanje četiri faze. U sistemu dominiraju dve faze: $\text{Li}_{2,03}\text{Ti}_{3,43}\text{O}_8$ (ICSD 202897) i $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ali je nađena i mala količina rutila. Prisustvo faza sa manjim sadržajem Li, $\text{Li}_{2,03}\text{Ti}_{3,43}\text{O}_8$ i rutila, jasno potvrđuje da je došlo do otparavanja Li_2O iz sistema.

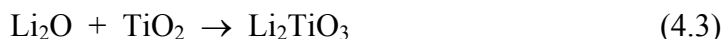
Na osnovu dosadašnjih razmatranja možemo ustanoviti mehanizam nastanka $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ reakcijom između Li_2CO_3 i anatasa. Reakcija počinje razlaganjem amornog Li_2CO_3 na temperaturi nižoj od $250\text{ }^\circ\text{C}$ prema sledećoj reakciji:



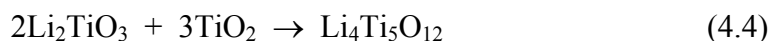
koja je trenutno praćena sporim nastankom Li_2TiO_3 . Između 400 i $600\text{ }^\circ\text{C}$ dominiraju dve reakcije:



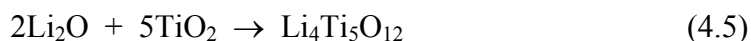
i



Na temperaturama višim od 600 °C najvažnija reakcija je:

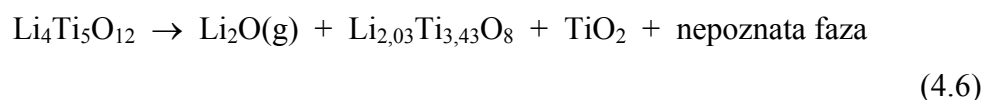


i ona se završava na oko 800 °C. Naravno, ne bi trebalo odbacivati mogućnost paralelnog odigravanja direktne reakcije:



Međutim, na osnovu podataka iz tabele 4.5. ova reakcija ne izgleda verovatna, posebno u slučaju uzorka nALi, tako da se može zaključiti da je monoklinični Li_2TiO_3 veoma bitan intermedijarni proizvod u sintezi $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Naposletku, na temperaturama višim od 1000 °C dolazi do sporog razlaganja spinelske strukture prema sledećoj jednačini:



Na osnovu rezultata fazne analize nakon 600 °C (tabela 4.6), možemo zaključiti da reakcije 4.4 i 4.5 počinju na temperaturama nižim od 600 °C i mnogo su brže u slučaju uzorka mALi. U slučaju uzorka nALi, između 400–600 °C dominira reakcija 4.3. Kada se uzme u obzir navedeno i činjenica da je maseni odnos sadržaja rutila prema anatasu (nakon žarenja na 600 °C) veći kod uzorka mALi (1,25 u mALi prema 0,82 u nALi), možemo objasniti prisustvo rutila u finalnom uzorku mALi. Naime, rutil je manje reaktivan prema Li od anatasa, posebno kada mu je veličina čestica nanometarskih dimenzija [19,88]. Ovo znači da je zbog nastajanja rutila potrebna viša temperatura ili duže vreme žarenja za formiranje spinela, tako da je ranije formiranje rutila kada je korišćen mikroanatas verovatno ključni momenat za različito ponašanje ova dva sistema. To jest, bolja reaktivnost nanoanatasa (u odnosu na mikroanatas) odlaže transformaciju anatasa u rutil i daje prednost reakciji litijacije (4.4), posebno na temperaturama iznad 600 °C.

4.3. Hidrotermalna litijacija (HL) anatasa

Hidrotermalnim tretmanom izvršena je hemijska litijacija prahova nano- i mikroanatasa u vodenim rastvorima LiOH različitih koncentracija tokom 24 h. Za litijaciju praha nanoanatasa korišćeni su vodeni rastvori LiOH koncentracije 0,33; 1; 2 i 4 mol dm⁻³, a za prah mikroanatasa u vodenim rastvorima LiOH koncentracije 1; 2 i 4 mol dm⁻³. Uzorci su nakon HL postepeno žareni na temperaturama 300 – 1000 °C sa intervalom od 100 °C, dok je XRD analiza prahova rađena posle svakog koraka. Ciklična DSC analiza reprezentativnih uzoraka rađena je u atmosferi vazduha zagrevanjem do 1200, 1250 ili 1300 °C, hlađenjem do 600 °C i ponavljanjem ciklusa.

U ovom poglavlju opisan je i diskutovan najveći broj rezultata dobijenih tokom izrade doktorske disertacije. Od najvažnijih rezultata treba unapred istaći da su hidrotermalnom litijacijom nano- i mikroanatasa u rastvoru LiOH koncentracije 2 i 4 mol dm⁻³ dobijene metastabilne čiste faze litijum-titanata kubne simetrije (LT) sa morfologijom latica i cvetova. Za ove faze nije bilo moguće pronaći adekvatan strukturni model u postojećim bazama kristalnih struktura, a XRD i SAED analizom dobijeni su kontradiktorni rezultati. Da bi rezultati bili objašnjeni predložena je modifikacija postojećih strukturnih modela za LiTiO₂ fazu sa strukturom NaCl (ICSD broj 28323), i spinela Li₄Ti₅O₁₂ (JCPDS kartica 82-1616). U nastavku rada ispitane su i objašnjene fazne transformacije pripremljenih litijum-titanata.

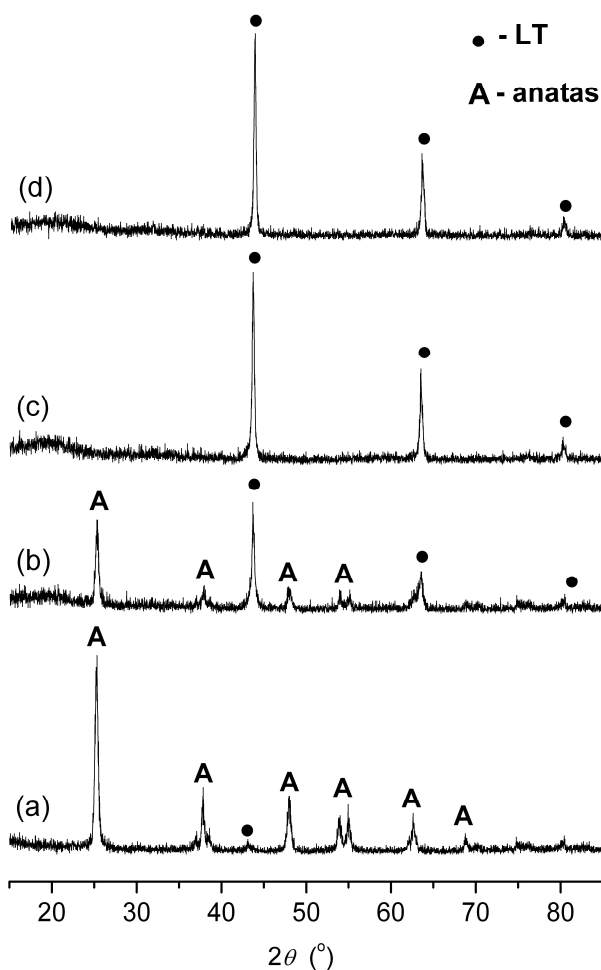
4.3.1. Strukturne i mikrostrukturne karakteristike anatasa nakon HL

U tabeli 4.7. dati su molski odnosi Li:Ti u hidrotermalno sintetisanim uzorcima, zajedno sa oznakama uzoraka. Korišćenjem LiOH veće koncentracije prilikom litijacije očekivano su dobijeni uzorci sa većim sadržajem Li. Zavisnost nije linearna i pokazuje da postoji gornja granica interkalacije Li⁺ za date uslove hidrotermalnih tretmana. Zbog sitnijih čestica i rektivnosti očekivano je da litijacija nanoanatasa bude efikasnija. Zaista, molski odnosi Li:Ti postignuti prilikom litijacije nanoanatasa neznatno su veći u odnosu na mikroanatas (tabela 4.7).

Tabela 4.7. Molski odnos Li:Ti u zavisnosti od koncentracije LiOH i oznake uzorka

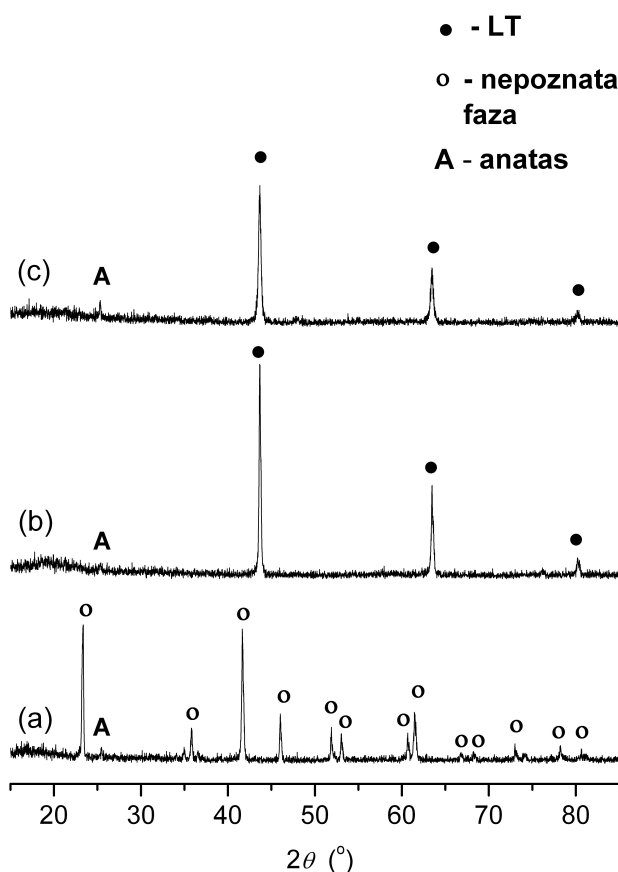
$c(\text{LiOH}),$ mol dm^{-3}	Molski odnos Li:Ti nakon HL		Oznaka uzorka	
	Nanoanatas	Mikroanatas	Nanoanatas	Mikroanatas
1	1,06	1,03	nLT1	mLT1
2	1,66	1,64	nLT2	mLT2
4	1,76	1,66	nLT4	mLT4

Na slici 4.19. prikazane su strukturne promene nanoanatasu nakon 24 h HL u rastvorima LiOH različitih koncentracija. Pri najmanjoj koncentraciji LiOH od



Slika 4.19. Fazni sastav uzorka dobijenih postupkom HL nanoanatasu u zavisnosti od koncentracije LiOH: (a) 0,33, (b) 1, (c) 2 i (d) 4 mol dm^{-3}

0,33 mol dm⁻³ (slika 4.19.a) ostaje dominantna originalna struktura anatasa, mada se može zapaziti formiranje tragova slabo iskristalisale faze koja sadrži Li (LT). Sa povećanjem koncentracije LiOH raste i udeo LT faze, tako da u uzorku nLT1 ona dominira u odnosu na anatas sa udelom od 60 mas. % (slika 4.19.b). Kod uzoraka nLT2 i nLT4 jasno su uočljive samo refleksije novonastale LT faze. Položaji pikova ali ne i intenziteti ove faze, odgovaraju LiTiO₂ sa strukturom NaCl, koju ćemo označiti kao *NaCl*LiTiO₂, (ICSD broj 28323). Treba skrenuti pažnju na pojavljivanje veoma širokog pika slabog inteziteta, „brega“, na uglovima oko 20 °2θ (slika 4.19.c i d), koji ukazuje na prisustvo amorfne faze.



Slika 4.20. Tipične strukturne promene mikroanatasa nakon HL u zavisnosti od koncentracije LiOH: (a) 1, (b) 2 i (c) 4 mol dm⁻³

Iako razlika u molskim odnosima Li:Ti između uzoraka nLT1 i mLT1, dakle uzoraka tretiranih u LiOH iste koncentracije nije velika, XRD analizom pokazano je da

se ovi uzorci bitno razlikuju. Dok je hidrotermalnom litijacijom nLT1 dobijena smeša 40 mas. % anatasa i 60 mas. % kubne LT faze (slika 4.19.b), pod istim uslovima kod uzorka mLT1 dobijena je nepoznata faza, verovatno tetragonalne simetrije, koja pokazuje da je nastala komponenta siromašnija litijumom u odnosu na kubnu LT fazu (slika 4.20.a). Pretpostavljamo da je „uhvaćen“ granični slučaj, to jest još jedna od faza kroz koje prolazi anatas prilikom ulaska Li^+ u kristalnu rešetku, a na putu ka kubnoj strukturi [81,83,98,99]. Kod uzoraka mLT2 i mLT4 dobijena je skoro čista kubna LT faza, a uočljivi su tragovi neproreagovalog anatasa, na šta ukazuju mali pikovi na oko $25^\circ 2\theta$ (slika 4.20.b i c). Ovi pikovi ne postoje kod uzoraka nLT2 i nLT4 i potvrđuju da je litijacija nanoanatasa efikasnija. Već sada treba istaći da posle žarenja svi uzorci dobijeni HL (tabela 4.7) imaju kvalitavno isti sastav, a razlikuju se u kvantitativnom odnosu faza, koji zavisi od stehiometrije uzoraka, to jest od sadržaja Li. O tome će biti reči kasnije.

Kada je u pitanju sadržaj Li u uzorcima, ne treba zanemariti efekat ispiranja uzoraka jer je poznato da je ispiranje nanoprahova, tj. uklanjanje amorfne faze, veoma komplikovano. U slučaju uzoraka koji sadrže Li^+ vrlo je verovatno uklanjanje Li^+ ispiranjem ovog jona iz kristalne rešetke, mada je ovo primećeno jedino kod materijala sa slojevitom (tunelnom) strukturom [142]. Uočeno je da uzorak mLT4 sadrži veću količinu zaostalog anatasa (oko 4 mas. %) u odnosu na uzorak mLT2, koji sadrži zanemarljivu količinu anatasa (< 1 mas. %). Ovo neslaganje može se pripisati samo subjektivnom faktoru i intenzivnijem ispiranju kod uzorka mLT4. Pored toga, razlika između molskih odnosa Li:Ti kod uzoraka nLT4 i mLT4 izraženija je nego između ostalih nLT i mLT uzoraka, što potvrđuje intenzivnije ispiranje uzorka mLT4.

Pažljivom analizom zaključeno je da sintetisane LT faze ne odgovaraju u potpunosti strukturnom modelu NaClLiTiO_2 faze (ICSD broj 28323). U odnosu na difraktogramе pripremljenih LT faza, na dijagramu praha NaClLiTiO_2 uočljive su još dve slabe refleksije više, refleksije 111 i 311, na oko 36 i $76^\circ 2\theta$ (slika 4.21.b).

Kubnu kristalnu strukturu NaCl tipa, kod koje postoje dva oktaedarska Vikofova položaja: $4a$ i $4b$, možemo objasniti na primeru hipotetičkog stehiometrijskog TiO. Ovakva struktura predstavlja najgušće zbijeno pakovanje anjona O^{2-} , koji su raspoređeni u oktaedarskim položajima $4a$, dok katjoni Ti^{2+} popunjavaju oktaedarske

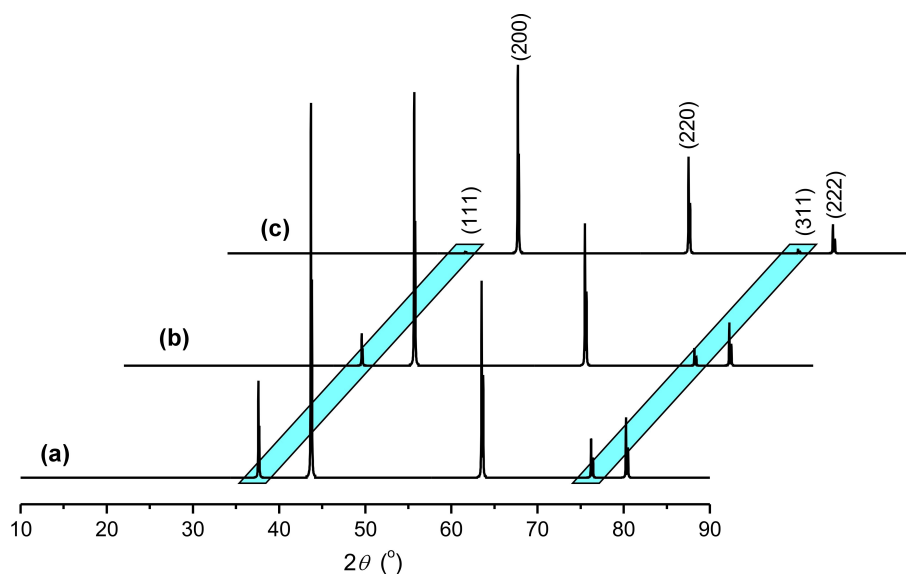
4*b*-položaje. Tokom postupka HL nastaje LT faza sa istom strukturom, s tim što oktaedarske položaje 4*b* dele atomi Li i Ti. Pomoću programa LAZY PULVERIX [140] izračunate su i upoređene apsolutne vrednosti intenziteta refleksija za hipotetičku TiO fazu pri različitim sadržajima Li u 4*b*-položaju. U tabeli 4.8. prikazani su relativni intenziteti refleksija u zavisnosti od zauzetosti 4*b*-položaja litijumom zajedno sa strukturnim faktorom za svaku refleksiju i brojem elektrona u mešovitoj položaju. Pokazano je da sadržaj Li u 4*b*-položaju ima posebno izražen uticaj na refleksije 111 i 311. Naime, sa povećanjem sadržaja Li do 75 %, dolazi do dramatičnog opadanja intenziteta refleksija 111 i 311 ispod granica detekcije rengenske difrakcije. Ovi ekstremni slučajevi osenčeni su u tabeli 4.8. Daljim popunjavanjem 4*b*-položaja litijumom apsolutni intenziteti ovih refleksija ponovo znatno rastu. Uopšteno, intenziteti 111 i 311 refleksija zavise od broja elektrona u mešovitoj položaju i kada je on blizak osam nije moguće detektovati ove refleksije. U intervalu sadržaja Li od 64 do 82 % relativni intenziteti ove dve refleksije su manji od 5 % i ispod su granice detekcije za date uslove snimanja.

Tabela 4.8. Uticaj sadržaja Li u 4*b*-položaju na intenzitete refleksija hipotetičkog TiO

h k l	Intenziteti (LAZY PULV)					Strukturni faktor
	5% Li	25% Li	50% Li	75% Li	95% Li	
1 1 1	48,2	32,8	12,3	0,43	33,2	4[f(O) + f(Ti,Li)]
2 0 0	100	100	100	100	100	4[f(O) + f(Ti,Li)]
2 2 0	55,0	54,5	53,7	52,3	50,3	4[f(O) – f(Ti,Li)]
3 1 1	18,6	13,8	6,9	0,74	3,72	4[f(O) + f(Ti,Li)]
2 2 2	16,9	16,7	16,2	15,5	14,5	4[f(O) + f(Ti,Li)]
4 0 0	8,49	8,32	8,01	7,52	6,85	4[f(O) – f(Ti,Li)]
Broj e ⁻ u mešovitoj položaju	21,5	17,25	12,5	7,75	3,95	

Zamenom atoma titana u strukturi hipotetičkog stehiometrijskog TiO atomima litijuma dolazi do formiranja čvrstih rastvora. Ulazak jednovalentnog Li⁺ na mesto dvovalentnog Ti²⁺ podrazumeva oksidaciju titana. Svi hidrotermalno pripremljeni uzorci su bele boje, što ukazuje na to da je u ovim jedinjenima titan u obliku Ti⁴⁺ katjona. Na slici 4.21. prikazani su teorijski rendgenski dijagrami sledećih čvrstih rastvora:

1. LiTi₂O₃, to jest [Li_{1/3}Ti_{2/3}]^{4b}O^{4a}, kada Li zauzima 1/3 oktaedarskih 4*b*-položaja,
2. LiTiO₂, to jest [Li_{1/2}Ti_{1/2}]^{4b}O^{4a}, kada Li zauzima 1/2 oktaedarskih 4*b*-položaja i
3. Li₂TiO₃, to jest [Li_{2/3}Ti_{1/3}]^{4b}O^{4a}, kada Li zauzima 2/3 oktaedarskih 4*b*-položaja.



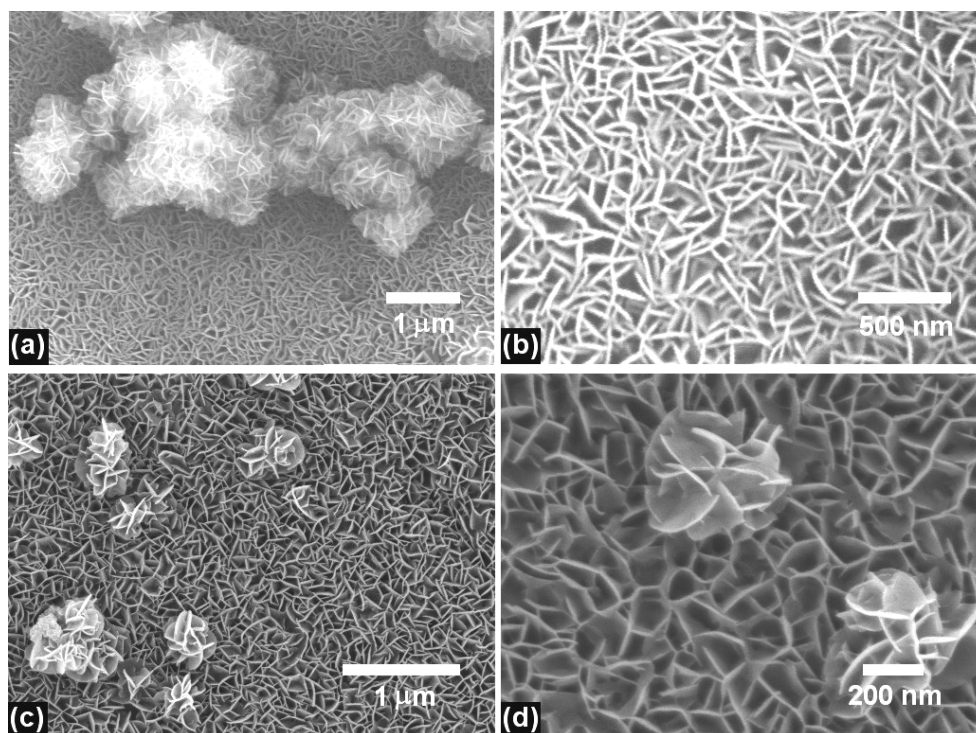
Slika 4.21. Teorijski dijagrami praha za (a) LiTi₂O₃, (b) LiTiO₂ i (c) Li₂TiO₃ sa strukturom NaCl

Sintetisane LT faze (slika 4.19.c i d) strukturno odgovaraju Li₂TiO₃, to jest [Li_{2/3}Ti_{1/3}]^{4b}O^{4a} modelu (slika 4.21.c), kod kojeg dolazi do skoro potpunog gašenja refleksija 111 i 311 ispod granice detekcije rendgenske analize, a nalazi se u gore pomenutom opsegu smanjenja refleksija ispod 5 %. Pored toga, u Li₂TiO₃ titan se nalazi u četvorovalentnom stanju.

Paralelno sa našim istraživanjima grupa nemačkih autora krajem 2010. i početkom 2011. godine, u dva rada sugerise postojanje metastabilne α - Li_2TiO_3 faze sa strukturom NaCl [141,142], čije je postojanje na sobnoj temperaturi posledica, kako tvrde autori, prisustva protona, odnosno vode u kristalnoj rešetki. Ova faza dobijena je hidrotermalnim tretmanom TiO_2 u rastvoru LiOH na temperaturi od 160 °C tokom 18 h i veoma precizno strukturno okarakterisana. Pored toga, detaljno su ispitane strukturne transformacije stabilizovane α - Li_2TiO_3 faze *in-situ* neutronsom difrakcijom do 1200 °C. Pošto su uslovi pri kojima je dobijena opisana α - Li_2TiO_3 faza veoma slični našim eksperimentalnim uslovima, smatramo da treba prihvatiti naziv α -faza, kao i zaključak da je za postojanje ove metastabilne faze na sobnoj temperaturi potrebno da ona bude stabilizovana. Međutim, zbog sinteze u jako baznoj sredini smatramo da je stabilizacija te faze posledica prisustva OH^- -jona u kristalnoj rešetki, a ne protona, za čije postojanje nema uslova. Takođe, osim eventualno prisutne higroskopne vlage ili okludovane vode, nema nikakvih uslova da se veliki molekuli H_2O zaista ugrade u kristalnu rešetku α - Li_2TiO_3 , pošto bi u tom slučaju molekuli H_2O takođe morali da se nalaze u oktaedarskim šupljinama, a rastojanja O–OH₂ bila bi prekratka, oko 2 Å (očekivana rastojanja su oko 2,7 Å).

U odnosu na α - Li_2TiO_3 molski odnos Li:Ti u našim uzorcima manji je od 2 (tabela 4.7), a manji sadržaj litijuma podrazumeva i manji sadržaj oksid-jona zbog ispunjenja uslova elektroneutralnosti. Uslov da α -faza sa ovako manjim sadržajem Li postoji jeste da bude stabilisana OH^- -jonima u kristalnoj strukturi, koji istovremeno nadoknađuju manjak kiseonika, ali i manjak Li. Vodonik iz OH^- -jona smešta se u prazne oktaedarske položaje i verovatno je delokalizovan na svih šest atoma kiseonika koji obrazuju šupljinu. Stoga predlažemo sledeću opštu formulu za hidrotermalno sintetisane LT uzorke: $\text{Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, gde y predstavlja sadržaj vlage u uzorku i vode koja se nalazi u amorfnoj fazi. Prisustvo OH^- -jona ključno je za stabilizaciju ovih struktura i to će biti pokazano u poglavlju 4.3.3. Mehanizam formiranja jedinjenja $\text{Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ i temperature faznih transformacija u zavisnosti od stehiometrije, to jest sadržaja Li, biće diskutovani u poglavljima 4.3.2. i 4.3.3. U daljem tekstu sintetisane LT uzorke nazivaćemo α -fazama ili preciznije α - $\text{Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ fazama.

Morfologija svih hidrotermalno pripremljenih $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ faza bila je identična, tako da će biti prikazani samo rezultati za nLT4 α -fazu. Mikrostruktura je ispitana SEM i FESEM analizom (slika 4.22). Nakon SEM analize (slika 4.22. a i b) zaključeno je da je dobijen prah sa morfologijom zakrivljenih štapića ili „crvića“ koji formiraju rastresite aglomerate. Međutim, nakon snimanja na „field emission“ elektronskom mikroskopu (slika 4.22. c i d) otkriveno je da formirani tanak film ima i treću dimenziju, dubinu, to jest da su štapići zapravo „latice“ koje su samoorganizovane po jednoj osi i koje spontanom aglomeracijom formiraju cvetove neujednačene veličine i nasumičnog rasporeda. Morfologija cveta može biti veoma korisna u praktičnoj primeni materijala zbog velike specifične površine, naravno, pod uslovom da se prevede u kvalitetne tanke filmove, što će biti predmet budućeg istraživanja.

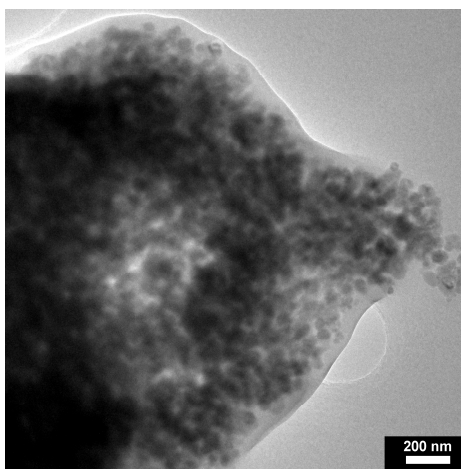


Slika 4.22. Mikrografi hidrotermalno pripremljenog nLT4 dobijeni (a i b) SEM analizom i (c i d) FESEM analizom

Detaljnija analiza na TEM-u (slika 4.23) pokazala je da su čestice nLT4 $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ faze obavijene amorfnom matricom, to jest „kesom“, koja

zapravo sprečava aglomeraciju primarnih nanočestica. Ranije pominjani „breg“ na difraktogramima praha posledica je prisustva ove amorfne faze. Inače, poznato je da se mnogi nanoprahovi dobijaju tzv. „core/shell“ postupcima, gde materijali jednog sastava imaju ulogu da obavijaju nanočestice materijala drugog sastava kako bi bila sprečena aglomeracija nanočestica [143,144]. Za stabilizaciju neorganskih nanočestica pretežno se koriste organski materijali. U našem slučaju dobijene nanočestice su obavijene amorfnom matricom, koja je po sastavu bliska matičnim nanočesticama, što može predstavljati prednost kada su u pitanju svojstva, imajući u vidu da materijali koji se koriste za stabilizaciju nanočestica imaju izražen uticaj na njihove karakteristike, koji je uglavnom negativan [145,146].

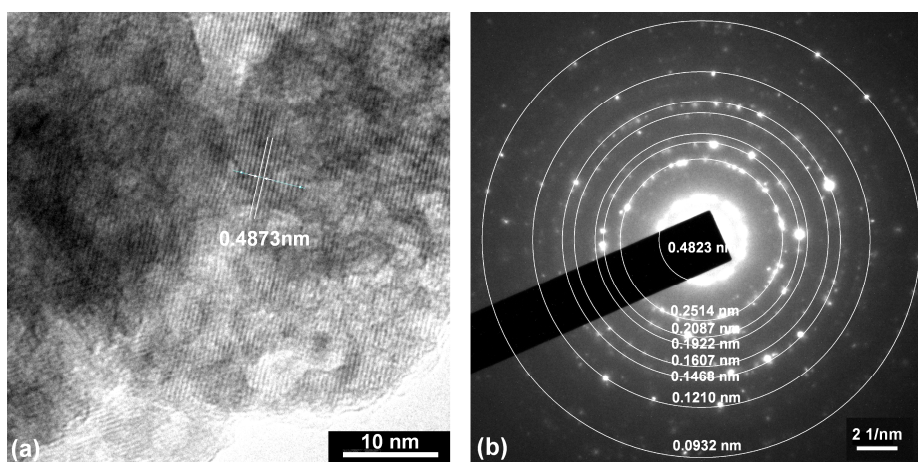
S druge strane, prisustvo amorfne matrice potvrđuje da je ispiranje nanoprahova uopšteno veoma zahtevno i da mehaničko ispiranje verovatno nije dovoljno kvalitetno, tako da je u proces ispiranja potrebno uključiti i neke hemijske metode, npr. u našem



Slika 4.23. TEM nLT4 uzorka nakon hidrotermalnog tretmana

slučaju prvo neutralizaciju viška korišćene baze, a zatim mehaničko ispiranje soli uz obaveznu upotrebu ultrazvučnog kupatila i centrifuge. Ispiranje bi, pored toga što postoji mogućnost unošenja nečistoća u uzorak, iniciralo aglomeraciju nanočestica, pri čemu bi bila smanjena specifična površina materijala. Zbog ovoga bi generalno trebalo izbegavati „moke“ metode koje zahtevaju ispiranje tokom sinteze nanomaterijala i koristiti elektrohemijaska deponovanja ili suvo raspršivanje. Međutim, kada je, kao u

našem slučaju, amorfna matrica slična primarnim nanočesticama ispiranje treba izbegavati, kao što su preporučili i drugi autori [141,142].

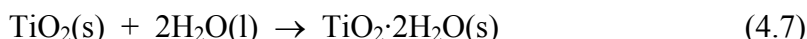


Slika 4.24. HRTEM (a) i SAED (b) hidrotermalno pripremljenog nLT4

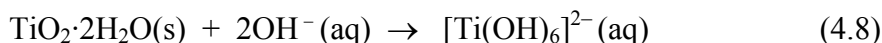
Rezultati HRTEM i SAED analize uzorka nLT4 (slika 4.24), bili su veoma iznenađujući, jer je nesumnjivo potvrđeno postojanje spinelske faze $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pošto su uočene d -vrednosti glavnih refleksija spinela: 4,82 Å (111), 2,51 Å (311), 2,08 Å (400), 1,92 Å (331), 1,61 Å (511), 1,47 Å (440), 1,21 Å (444) i 0,93 Å (040). S druge strane, postojanje spinela bilo je apsolutno nevidljivo u rezultatima XRD analize (slika 4.19). Ovakvo neslaganje može se pripisati veoma maloj količini spinela u uzorku, zatim specifičnosti sistema zbog pokretljivosti Li^+ i složenosti dinamičke ravnoteže (ukoliko je uopšte moguće da se ovakva ravnoteža uspostavi), kao i postojanju slučajnih gašenja spinelskih refleksija 111 i 311. Pored toga, otvorena je još jedna mogućnost, a to je spontana fazna transformacija sintetisane α -faze u $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ do koje dolazi usled ekstremnih uslova tokom snimanja (visoki vakuum i jak elektronski snop od 200 keV) na TEM-u. Tokom određivanja međuravanskih rastojanja na osnovu HRTEM (slika 4.24.a) primećeno je da d vrednosti blago variraju (na trećoj decimali, uporediti vrednosti na slikama 4.24. a i b), što ukazuje na mogućnost promena i dinamiku unutar sistema. Postojanje fazne transformacije α -faze u $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel biće dokazano u poglavlju 4.3.3.

4.3.2. Mehanizam nastajanja $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ faza

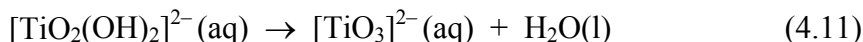
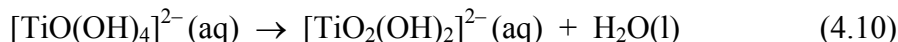
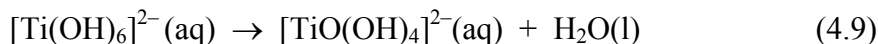
Nastajanje metastabilnih $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ faza pri hidrotermalnim uslovima možemo objasniti na sledeći način: prvo dolazi do hidratacije anatasa prema sledećoj reakciji:



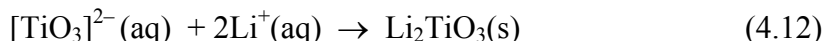
nakon čega hidratizovana kristalna rešetka reaguje sa OH^- -jonima i u rastvoru nastaju prvo joni $[\text{Ti}(\text{OH})_5]^-$, a zatim joni $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$:



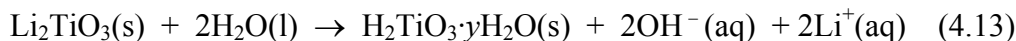
Hidrotermalna sinteza se odvija na temperaturi od 200 °C tako da verovatno dalje dolazi do dehidratacije nastalih anjona prema sledećim reakcijama:



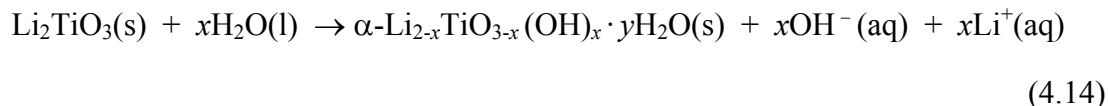
Nastale anjonske vrste $[\text{TiO}_3]^{2-}$ bivaju neutralisane litijum-jonima iz rastvora pri čemu dolazi do formiranja soli slabe kiseline:



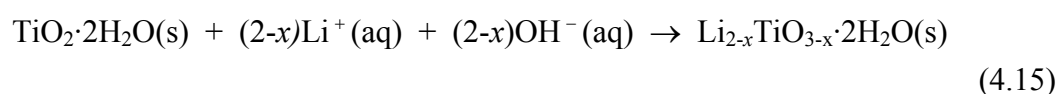
koja u kontaktu sa vodom hidrolizuje i vezuje vodu prema jednačini 4.13, koja prikazuje slučaj potpune hidrolize:



U našem slučaju nije dolazilo do potpune hidrolize soli, već se nepotpunom hidrolizom Li_2TiO_3 formiraju nestehiometrijske α -faze prema sledećoj jednačini:



Mehanizam je idealizovan jer se reakcije svakako ne odigravaju konsektivno, već, na primer, proizvodi reakcija 4.9 – 4.11 mogu da postoje istovremeno i da međusobno reaguju. Svakako ne treba odbacivati i mogućnost paralelnog odigravanja direktne interkalacije Li^+ u hidratisanu rešetku anatasa [147], bez prethodne dehidracije, a koji ne uključuje ni proces hidrolize. Takvim mehanizmom, nastaju α -faze koje ne sadrže OH^- -jone u kristalnoj strukturi, i kako tvrde autori u radu 131, stabilisane su protonima ili vodom. Mehanizam nastajanja ovih α -faza, koje su stabilisane vodom ili protonima, možemo predstaviti sledećom jednačinom:



Štaviše, s obzirom na to da u uzorcima paralelno postoje i amorfna i kristalna faza, oba mehanizma su izvesna.

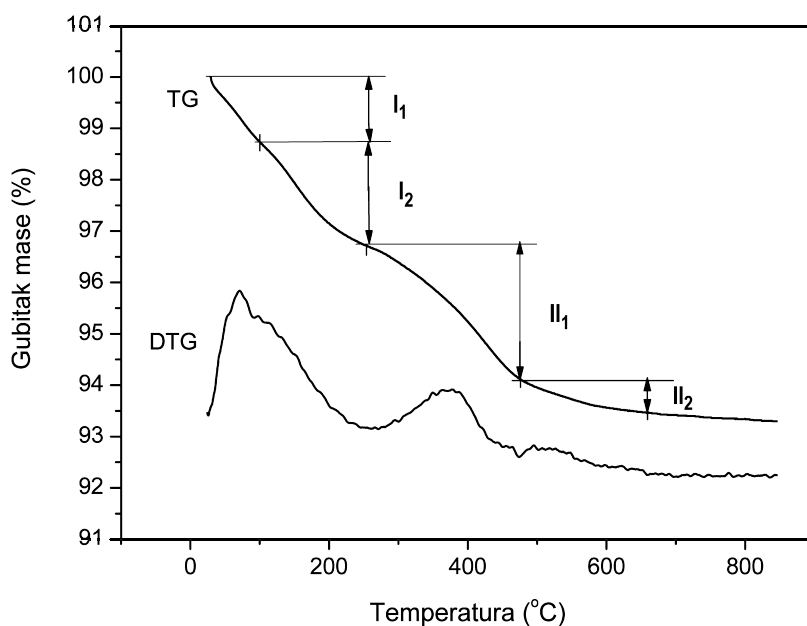
Na osnovu mehanizma formiranja nestehiometrijskih α -faza predstavljenog jednačinom 4.14. i molskog odnosa Li:Ti iz tabele 4.7 izračunate su formule sintetisanih uzoraka kod kojih je rendgenskom difrakcijom potvrđeno postojanje jedne faze. Formule su date u tabeli 4.9 zajedno sa minimalnim teorijskim procentualnim sadržajima OH^- -jona i vode kao i eksperimentalnim sadržajima istih dobijenih na osnovu TG analize. Prilikom određivanja formula uzoraka korišćena je aproksimacija da je maseni sadržaj kiseonika, $w(\text{O}) = 100 - w(\text{Li}) - w(\text{Ti})$, pri čemu je višak kiseonika

Tabela 4.9. Formule, teorijski i eksperimentalni sadržaj OH^- -jona i vode sintetisanih $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ faza

Uzorak	Formula	OH^- (teor.) mas. %	OH^- (eksper.) mas. %	H_2O (teor.) mas %	H_2O (eksper.) mas. %
nLT2	$\text{Li}_{1,66}\text{TiO}_{2,76}(\text{OH})_{0,34} \cdot 0,36 \text{H}_2\text{O}$	5,06	3,30	5,68	3,28
nLT4	$\text{Li}_{1,76}\text{TiO}_{2,76}(\text{OH})_{0,24} \cdot 0,47 \text{H}_2\text{O}$	3,50	2,57	7,25	2,61
mLT2	$\text{Li}_{1,64}\text{TiO}_{2,64}(\text{OH})_{0,36} \cdot 0,23 \text{H}_2\text{O}$	5,17	2,10	3,71	2,20
mLT4	$\text{Li}_{1,66}\text{TiO}_{2,66}(\text{OH})_{0,34} \cdot 0,49 \text{H}_2\text{O}$	4,96	4,09	7,57	5,12

pripisan vodi. Izračunati sadržaj OH^- -jona i vode veći su u odnosu na eksperimentalni gubitak, ali se s obzirom na složenost formule mogu smatrati zadovoljavajućom aproksimacijom.

Inače, razlaganje svih uzoraka tokom TG analize odvija se u dva jasno razdvojena stupnja (I i II), koja odgovaraju otparavanju vode i gubitku OH^- -jona iz strukture α -faza. Tipičan izgled TG i DTG krivih prikazan je na primeru uzorka nLT2 na slici 4.25. Prvi stupanj odvija se do oko 250 °C i sastoji se iz dva preklapljenja koraka. Prvi korak (I_1), do oko 100 °C, odgovara gubitku higroskopske vlage apsorbovane iz vazduha, dok drugi korak (I_2) predstavlja isparavanje vode koja je, verovatno, skoncentrisana u maloj količini amorfne faze.



Slika 4.25. TG i DTG kriva uzorka nLT2, procentualni gubitak mase dat je u tabeli 4.9.

Drugi stupanj započinje naglim gubitkom mase do oko 500 °C (II_1), nakon čega se gubitak nastavlja u iznosu manjem od 1% i odigrava se do oko 800 °C (II_2). Interval temperatura od 250 – 500 °C karakterističan je za razlaganje Li_2CO_3 i gubitak CO_2 iz uzorka. Prema literaturnim podacima sadržaj Li_2CO_3 , koji je posledica apsorpcije CO_2 iz vazduha tokom stajanja uzorka u sličnim uslovima ne prelazi 2,5 % [141,142] i odgovara gubitku mase CO_2 od oko 1 %. Ostatak gubitka mase predstavlja gubitak

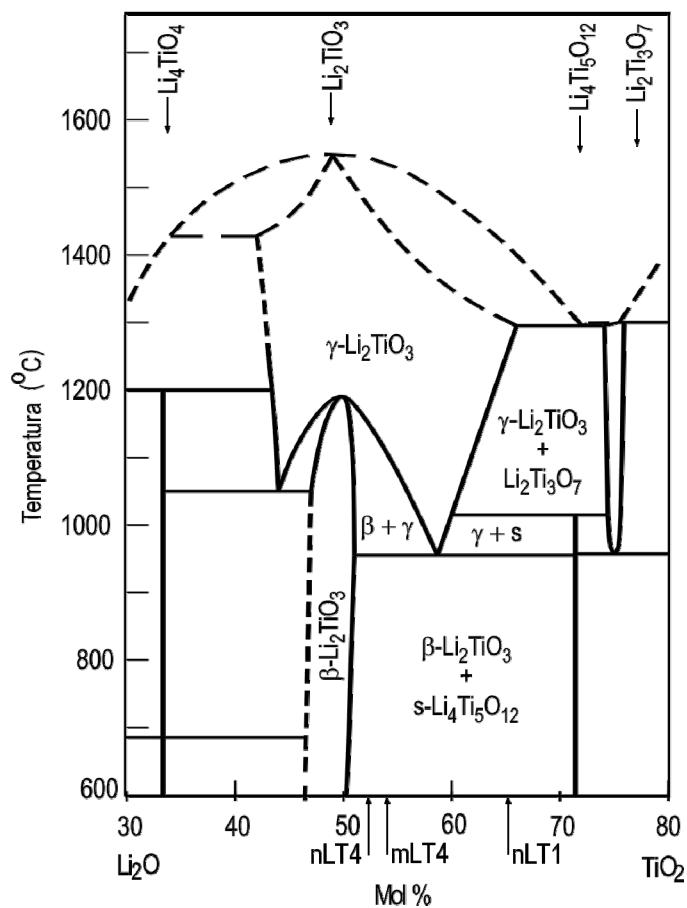
OH⁻-jona iz kristalne rešetke, koji prema podacima iz tabele 4.9. nije potpun. Blagi prevoj krive na oko 500 °C odgovara kraju razlaganja karbonata nakon čega se nastavlja veoma mali i sporiji gubitak OH⁻-jona.

S obzirom na to da se potpun gubitak mase kod svih uzoraka završava do 800 °C, otparavanje Li₂O je isključeno, a samim tim i promena stehiometrije uzoraka tokom zagrevanja. Inače, ovo zapažanje je u saglasnosti sa rezultatima istraživanja nestehiometrijskih oksida koji sadrže Li i Ti, po kojima do gubitka Li prilikom zagrevanja dolazi samo kod uzoraka sa molskim odnosom Li:Ti većim od 2 [148]. Tokom II stupnja, sa gubitkom OH⁻-jona, odvija se egzotermna fazna transformacija metastabilnih α -Li_{2-x}TiO_{3-x}(OH)_x·yH₂O faza u smešu dve termodinamički stabilne komponente: spinel Li₄Ti₅O₁₂ i monoklinični β -Li₂TiO₃, o čemu će biti reči u narednom poglavlju i što potvrđuje teoriju o stabilizaciji α -faze OH⁻-jonima.

4.3.3. Temperaturno zavisne strukturne transformacije

α -Li_{2-x}TiO_{3-0,5x}·yH₂O faza

Sistem Li₂O-TiO₂ (slika 4.26) okarakterisan je sa četiri ternarna oksida: Li₄TiO₄, Li₂TiO₃, koji postoji u tri modifikacije, Li₄Ti₅O₁₂ i visokotemperaturnom Li₂Ti₃O₇ fazom koja se eutektički razlaže na oko 950 °C [149,150]. Monoklinični β -Li₂TiO₃ ima veoma uzak opseg stehiometrije 47 – 52 mol. % TiO₂ [149,150] to jest, 1,84 – 2,24 računato na atomski odnos Li:Ti, dok se kubna modifikacija γ -Li₂TiO₃ proteže u veoma širokom stehiometrijskom opsegu 42 – 66 mol. % TiO₂ [150], ili sa odnosom Li:Ti = 1,02 – 2,76. Visokotemperaturnu fazu, γ -Li₂TiO₃, nije moguće ohladiti bez transformacije u monoklinični β -Li₂TiO₃. Metastabilna α -Li₂TiO₃ faza identična je γ -fazi, i kao što je napomenuto, dobija se hidrotermalnim tretmanom na niskim temperaturama, jer je stabilizuju OH⁻-joni [142]. Ova niskotemperaturna faza nalazi se van opsega poznatih faznih dijagrama iz literature. Sa zagrevanjem, α -Li₂TiO₃ se postepeno transformiše u defektnu monokliničnu β -Li₂TiO₃ fazu, dok se potpuno uređena β -Li₂TiO₃ dobija samo na temperaturama višim od 1000 °C [141].



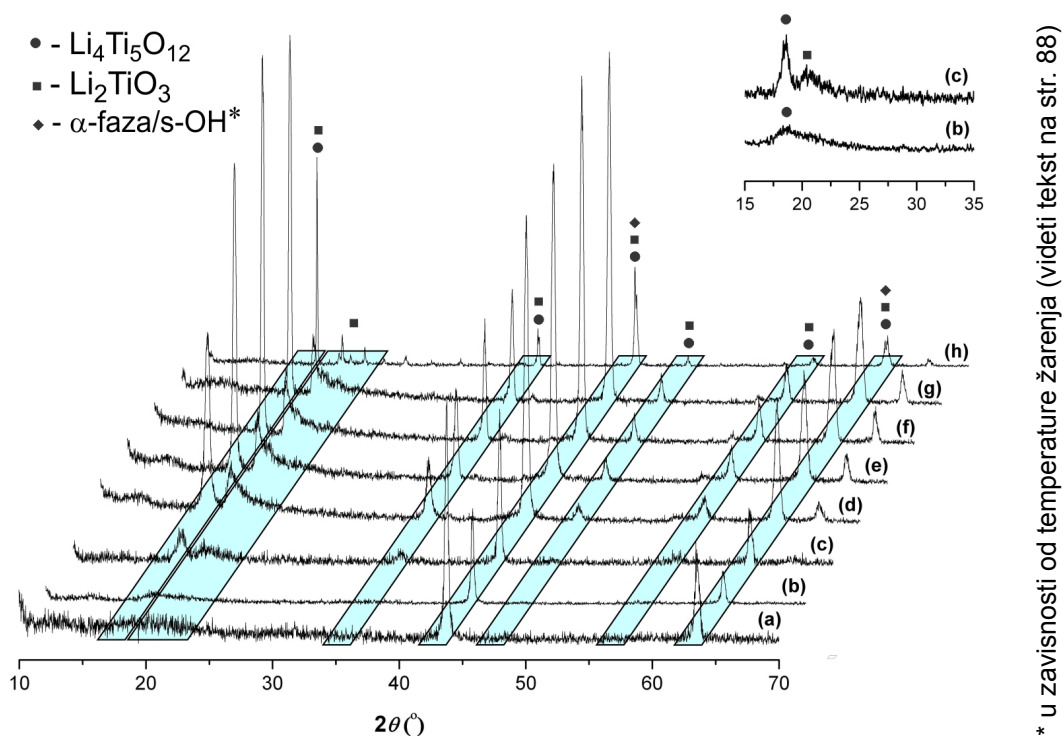
Slika 4.26. Fazni dijagram sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ [149,150]

Podaci o stehiometrijskom opsegu za metastabilnu $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, prema našim saznanjima ne postoje, ali s obzirom na to da su α - i γ -faze identične, može se pretpostaviti da postoje u istom intervalu stehiometrije: $\text{Li}:\text{Ti} = 1,02 - 2,76$. Pošto uzorci nLT1 i mLT1, sa molskim odnosom $\text{Li}:\text{Ti} = 1,06$ i $1,03$, u prvom slučaju daju smeše α -faze i anatasa, a u drugom slučaju fazu tetragonalne simetrije (slike 4.19.b i 4.20.a) može se zaključiti da je donja granica za formiranje α -faze veoma bliska jediničnom odnosu $\text{Li}:\text{Ti} = 1$, tj. da je verovatno malo veća od jedan.

Na slici 4.27. prikazani su rendgenogrami uzorka nLT4 nakon žarenja u trajanju od 4 h na različitim temperaturama, što zapravo predstavlja tipične strukturne promene koje su se ponavljale kod većine uzoraka. Za ostale uzorke fazni sastavi nakon žarenja na različitim temperaturama biće dati tabelarno. Razlog je taj što na osnovu dijagrama praha nisu uočene razlike između uzoraka, tako da se oni razlikuju samo po

kvantitativnom sastavu, dok su kvalitativno identični, to jest faze koje nastaju žarenjem iste su za sve nLT i mLT uzorke.

Prve promene primećene su već nakon zagrevanja uzorka nLT4 na 300 °C, kada dolazi do velikog smanjenja apsolutnih vrednosti glavnih refleksija (slike 4.27. a i b) α -faze uz istovremenu pojavu veoma široke refleksije sa maksimumom na oko 18 °2 θ (videti uvećani deo b). Smanjenje apsolutnih vrednosti inteziteta refleksija ukazuje na povećan sadržaj Li u kristalnoj fazi, dok „smirivanje“ bazne linije ukazuje da se udeo amorfne faze u uzorku smanjuje. Ove promene pokazuju da zagrevanje uzorka nLT4 na temperaturu od samo 300 °C inicira preraspodelu Li u kristalnoj strukturi α -faze, verovatno usled prelaska Li iz amorfne u kristalnu fazu ili kristalizacije amorfne faze. Pored toga, pojava široke refleksije sa maksimumom na oko 18 °2 θ čiji položaj odgovara položaju refleksije 111 spinelske strukture, može se pripisati početku formiranja spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.



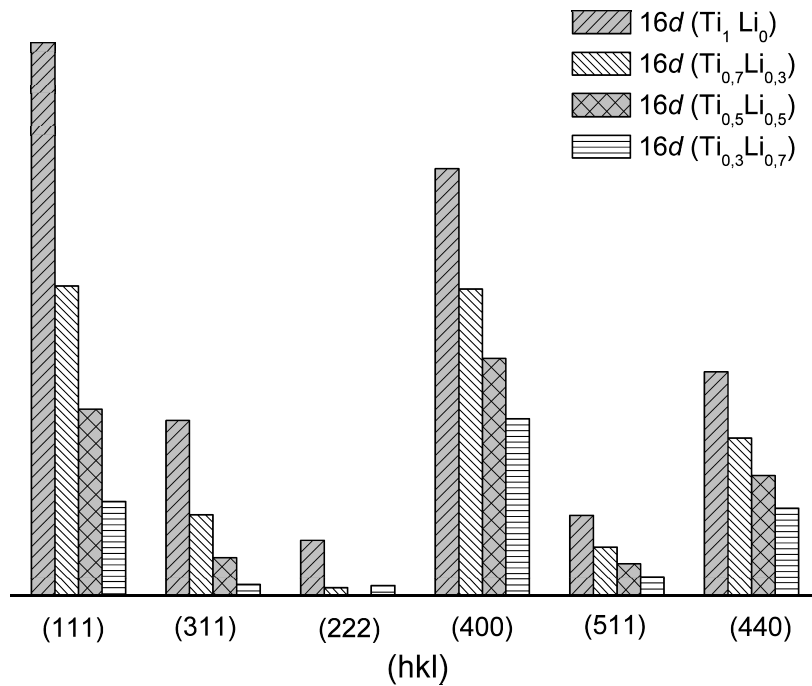
Slika 4.27. Dijagrami praha uzorka nLT4 nakon (a) HL i nakon žarenja u trajanju od 4 h na (b) 300, (c) 400, (d) 500, (e) 600, (f) 700, (g) 800 i (h) 1000 °C

Pojavu široke refleksije na oko $18^\circ 2\theta$, koja je izraženija nego kod našeg uzorka nLT4, zapazila je i grupa čeških autora [98], nakon solvotermalne litijacije TiO_2 u etanolu. Detaljnom NMR spektroskopijom potvrđeno je da Li i Ti u kristalnoj rešetki solvotermalno sintetisanih uzoraka zauzimaju različite položaje koji odgovaraju strukturi spinela ($16c$ - i $16d$ -položaje), a ne NaCl strukturnom tipu. Takođe, Li je nađen i u tetraedarskim $8a$ - i $8b$ -položajima. U istom radu, upoređeni su rezultati solvotermalne i hidrotermalne litijacije TiO_2 , pri čemu je zaključeno da je solvotermalna sinteza efikasnija za dobijanje defektne strukture spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, jer je široka refleksija na oko $18^\circ 2\theta$ bila znatno izraženija nego što je to bio slučaj sa hidrotermalnom sintezom. Preciznije, različiti tretmani davali su uzorke sa različitim defektima i nakon solvotermalne sinteze dominiraju defekti u podrešetki Ti, dok su nakon hidrotermalne sinteze izraženiji defekti u podrešetki Li.

Nameće se pitanje zašto se na rendgenskim dijagramima praha ne vide sve refleksije spinela, to jest bar glavna refleksija 111. Odgovor bi bio da se radi o defektnoj strukturi. Naime, u idealnom spinelu Li bi trebalo da zauzima tetraedarske $8a$ - i $1/3$ oktaedarskih $16d$ -položaja. Međutim, pri interkalaciji Li u strukturu spinela prvo dolazi do prelaska Li iz tetraedarskog $8a$ - u oktaedarski $16c$ - nakon čega sledi dalje popunjavanje oktaedarskih $16c$ -položaja [103]. Kada bi, teorijski, u spinelskoj strukturi postojalo toliko Li da se potpuno popune svi $16c$ -oktaedri počelo bi popunjavanje i oktaedarskih $16d$ -položaja.

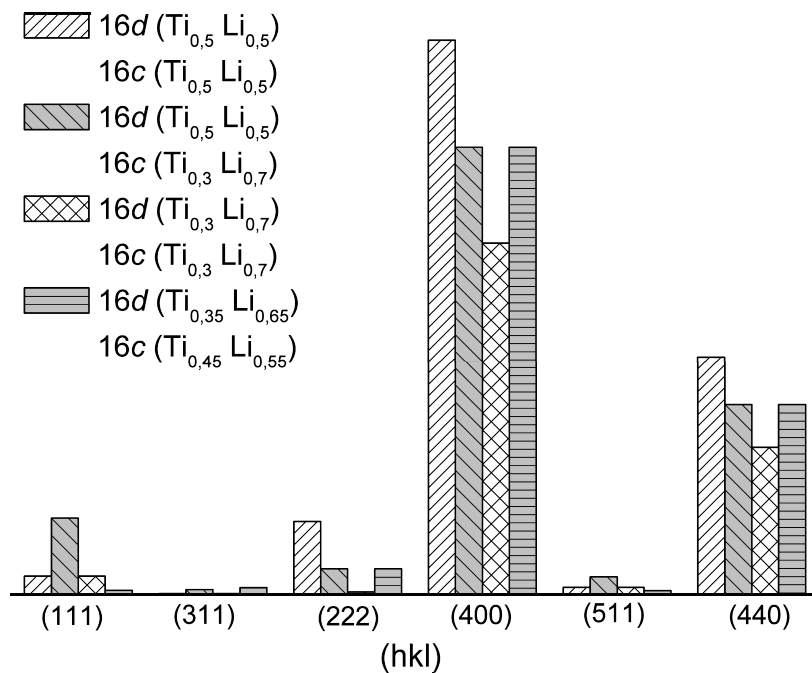
Razmotrimo šta se dešava sa apsolutnim intezitetima refleksija spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, pri povećanju sadržaja Li. Na slici 4.28. prikazan je uticaj povećanja sadržaja Li u položaju $16d$, pod uslovom da je položaj $16c$ već popunjen Li. Dešava se upravo ono što je uočljivo i na eksperimentalnom dijagramu. Dolazi do drastičnog opadanja apsolutnih inteziteta najjačih spinelskih refleksija i do skoro potpunih slučajnih gašenja refleksija 311, 222 i 511 (slika 4.27. a i b).

Na slici 4.29. prikazan je uticaj različite zauzetosti $16c$ - i $16d$ -položaja atomima Li i Ti na apsolutne vrednosti inteziteta refleksija spinela. Sa slike se jasno vidi da do skoro potpunog gašenja refleksija 111, 311 i 511 dolazi kada se Ti raspodeli u oktaedarskim položajima $16c$ i $16d$, to jest kada je sadržaj Li u strukturi dovoljno visok





Slika 4.28. Uticaj zauzetosti 16*d*-položaja na apsolutne intezitete osnovnih refleksija strukture spinela

da potisne Ti iz 16*d*- u 16*c*-oktaedre. Odnos Li:Ti > 1 u 16*c*- i 16*d*-položajima, ima specifičan uticaj na refleksije 111 i 222 spinela u smislu da jedna od njih uvek mora biti



Slika 4.29. Uticaj okupacije 16*d*- i 16*c*-položaja na apsolutne intezitete osnovnih refleksija strukture spinela

vidljiva na dijagramu praha (obratiti pažnju na  i  na slici 4.29). Dakle, ove dve refleksije ne mogu biti istovremeno potpuno ugašene. Inače, refleksija 222 spinelske strukture odgovara refleksiji 111 strukture NaCl kada je parametar jedinične ćelije spinela dvostruko veći u odnosu na parametar jedinične ćelije sa strukturom NaCl. Pošto je potvrđeno da hidrotermalna metoda daje spinel sa malo manjom ćelijom od uobičajenih 8,35 Å, $a = 8,27 - 8,29$ Å [98,106], što je tačno dvostruko više u odnosu na 4,14 Å, koliko je po pravilu parametar jedinične ćelije $_{NaCl}LiTiO_2$, ova nemogućnost istovremenog gašenja spinelskih refleksija 111 i 222 može poslužiti za razlikovanje i identifikaciju LT faza sa strukturom spinela i sa strukturom NaCl.

Spinelska struktura koju opisujemo ima povećan sadržaj Li, to jest višak pozitivnog naelektrisanja, koje mora biti neutralisano, da bi jedna takva struktura bila održiva. Specifičnost hidrotermalnog tretmana jeste da omogućava stabilizaciju metastabilnih struktura [142], što je već pomenuto. Isto tako, izvesno je da spinelska struktura sa viškom pozitivnog naelektrisanja može biti stabilisana OH^- -jonima. Radi lakšeg razumevanja, ovakav spinel nazvaćemo hidroksi-spinel (s-OH). Zapravo, s-OH nastaje delimičnim gubitkom OH^- -jona iz hidrotermalno pripremljene metastabilne kubne α -faze, zagrevanjem na temperaturi od 300 °C. Gubitkom OH^- -jona nestaju uslovi za stabilizaciju α -faze, što inicira preraspodelu Li u njenoj kristalnoj strukturi radi ponovnog uspostavljanja metastabilne ravnoteže, pri čemu se formira spinelska struktura s-OH. Ova pojava praćena je smanjenjem apsolutnih vrednosti glavnih refleksija koje su zajedničke za strukturu spinela i α -faze i pojavom široke refleksije na $18^\circ 2\theta$, koja je uočena na eksperimentalnim dijagramima (slika 4.27. a i b).

Zbog malih razlika između α -faze i s-OH nemoguće je proceniti da li se ova fazna transformacija odigrava u potpunosti ili ne, što znači da ne možemo sa sigurnošću tvrditi da li je uzorak nakon žarenja na 300 °C čista s-OH faza ili smeša α - i s-OH faze. Sa sigurnošću možemo tvrditi da pojavljivanje široke refleksije na $18^\circ 2\theta$ i drastično opadanje refleksija potvrđuje da nastaje s-OH, ali ne i u kojoj meri.

Žarenjem na 400 °C dolazi do daljeg gubitka OH^- -jona iz uzorka, čime se sistem ponovo izvodi iz metastabilne ravnoteže i izaziva se nova preraspodela Li radi ponovnog uspostavljanja ravnoteže. Dijagram praha (slika 4.27.c) pokazuje da dolazi do

kristalizacije novih faza, na šta ukazuje cepanje široke refleksije na oko $18^{\circ}2\theta$ na dva slabo izražena pika. Novi pikovi na $18,5$ i $35,6^{\circ}2\theta$ pokazuju prisustvo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS kartica 82-1616) u uzorku. Široki pik asimetričnog oblika na oko $21^{\circ}2\theta$, koji se nakon zagrevanja na 400°C jedva nazire (videti uvećani deo c), izraženiji je nakon žarenja na 600°C (slika 4.27.e) ukazujući na početak kristalizacije monoklinske $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ faze (JCPDS kartica 88-0416). Ova monoklinska faza u intervalu od 20 do $22^{\circ}2\theta$ ima tri pika. Široki asimetrični pik, uočljiv na oko $21^{\circ}2\theta$ (slika 4.27.e) karakterističan je za $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$; njegov oblik posledica je neuređenosti strukture i podrazumeva pomeranje slojeva normalnih na c -osu koje je ekvivalentno rotaciji od 120° [151].

Nakon žarenja na 700 i 800°C , nema nastajanja novih faza, i odigrava se dalje uređivanje nastalih faza, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ i $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (slike 4.27. f i g). Ova činjenica pokazuje da nakon žarenja na 600°C sistem dostiže stabilnu termodinamičku ravnotežu, što potvrđuju i rezultati TG analize (slika 4.25), gde je gubitak mase nakon 600°C zanemarljiv. Dakle, nakon potpunog gubitka OH^- -jona iz uzorka, preraspodela Li u sistemu može biti posledica, isključivo reakcije u čvrstom stanju između već postojećih faza. Takođe, iz ovoga sledi još jedan bitan zaključak, a to je da hidrotermalno sintetisana α -faza može postojati samo do oko 600°C , to jest dok traje gubitak OH^- -jona iz uzorka. Iznad ove temperature u uzorku može postojati samo s-OH i to samo usled stabilizacije konstitucionom vodom, što je već opisano u prethodnom poglavlju. Nakon žarenja na 1000°C (slika 4.27.f) dolazi do potpunog uređenja monoklinske $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ faze, što se manifestuje razlaganjem karakterističnog asimetričnog pika na triplet refleksija u opsegu od 20 do $22^{\circ}2\theta$.

Posmatrajući fazni sastav nLT4 uzorka nakon žarenja na različitim temperaturama (tabela 4.10) može se zaključiti sledeće:

1. Sa povećanjem temperature žarenja raste udeo $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ u uzorku, udeo spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (skraćeno s) ostaje konstantan, dok udeo α -faze, odnosno s-OH faze opada. To znači da se nastajanje spinela kao posledica fazne transformacije završava već na 400°C i da je na višim temperaturama favorizovana fazna transformacija α -faze u $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$.

2. Nakon žarenja na 1000 °C u smeši zaostaje oko 16 mas. % s-OH, ukazujući na neobičnu stabilnost ove faze, što može biti isključivo posledica prisustva tzv. konstitucione vode, to jest čvrsto vezanih OH⁻-jona u kristalnoj rešetki.

Tabela 4.10. Fazni sastav uzorka nLT4 nakon žarenja na različitim temperaturama

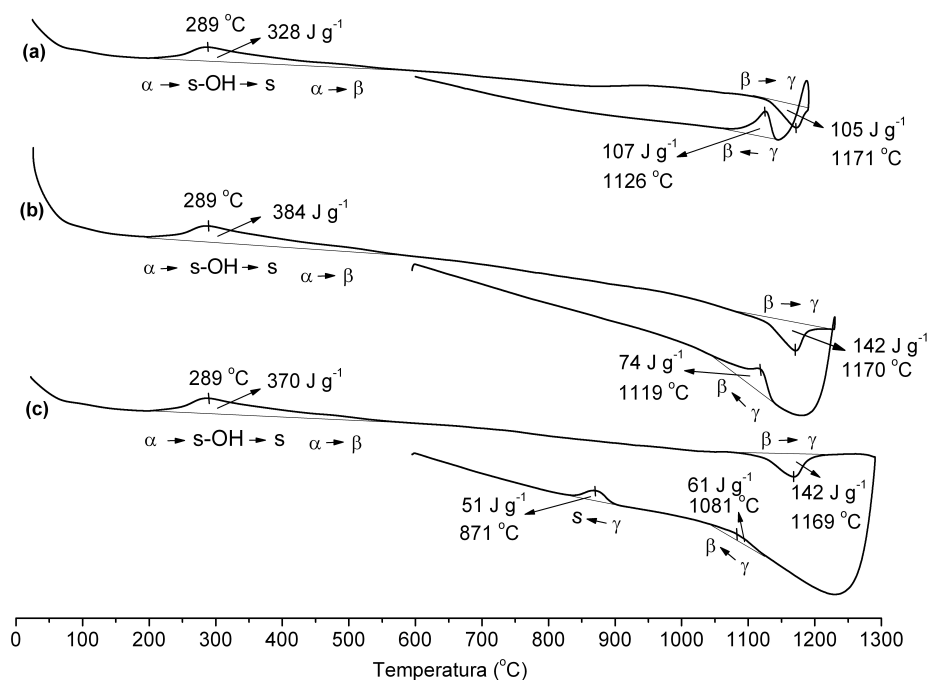
Temperatura / °C	Fazni sastav / mas. %		
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	α-faza / s-OH*	β-Li ₂ TiO ₃
400	34	42	24
500	36	30	34
600	37	24	39
700	36	24	40
800	37	22	41
1000	35	16	49

* u zavisnosti od temperature žarenja (videti tekst na str. 88)

Cikličnom DSC analizom uzorka nLT4 (slika 4.30) potvrđeno je postojanje fazne transformacije koja počinje već na oko 250 °C, tj. sa početkom gubitka OH⁻-grupa iz strukture α-faze. Zapaženi egzotermni pik sa maksimumom na 289 °C odgovara faznim prelazima α → s-OH → s. Međutim, treba napomenuti da je pik ovog toplotnog efekta veoma asimetričan i pokazuje da se na fazne prelaze α → s-OH → s nadovezuje transformacija ostatka α-faze u neuređenu β-fazu, koja je detaljno ispitana neutronsom difrakcijom u radu [142]. Na DSC krivoj procesi faznih transformacija, α → s-OH → s i α → β, su preklapljeni i ne može se odrediti jasna granica kada se jedan završava, a drugi počinje. Oba procesa završavaju se na temperaturi od oko 600 °C. Rezultati XRD analize pokazali su da nastajanju monoklinske β-faze prethodi nastajanje spinela, koje je i uslovljeno gubitkom OH⁻-jona.

Prilikom analize temperaturno zavisnih faznih transformacija nLT4 ciklična DSC analiza izvršena je zagrevanjem uzorka do 1200, 1250 i 1300 °C (nLT4₁₂₀₀, nLT4₁₂₅₀ i nLT4₁₃₀₀). Prvi ciklus zagrevanja identičan je za sva tri uzorka nLT4₁₂₀₀,

nLT4₁₂₅₀ i nLT4₁₃₀₀. Nakon već opisanih $\alpha \rightarrow s\text{-OH} \rightarrow s$ i $\alpha \rightarrow \beta$ faznih transformacija transformacija, na DSC krivoj uočljivo je blago talasanje sve do oko 1160 °C koje se može pripisati uređivanju nastale $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ faze [142]. Nakon toga sledi pik koji odgovara faznoj transformaciji $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3 \rightarrow \gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, sa minimumom na $1170 \pm 2^\circ\text{C}$. Rezultat je u odličnoj saglasnosti sa vrednošću iz faznog dijagrama od 1155°C za $\beta \rightarrow \gamma$ fazni prelaz (slika 4.26).



Slika 4.30. DSC krive prvog ciklusa grejanja i hlađenja uzorka nLT4 u zavisnosti od krajnje temperature analize (a) 1200, (b) 1250 i (c) 1300 °C

Razlike između nLT4₁₂₀₀, nLT4₁₂₅₀ i nLT4₁₃₀₀ ispoljile su se prilikom prvog ciklusa hlađenja, jer su u zavisnosti od krajnje temperature bile favorizovane različite fazne transformacije tokom hlađenja. Kod nLT4₁₂₀₀ hlađenje je započeto pre nego što je fazna transformacija $\beta \rightarrow \gamma$ potpuno okončana, ali pri njenom samom završetku. Verovatno kao posledica prekida, došlo je do relaksacije nastale γ -faze i njenog spontanog prelaska u β -fazu neposredno nakon početka hlađenja, na šta ukazuje egzotermni pik sa maksimumom na 1126°C . Toplota koja je bila potrebna za prelaz $\beta \rightarrow \gamma$ identična je toploti oslobođenoj pri povratku nastale γ -faze u β -fazu (slika 4.30.a). Kod nLT4₁₂₅₀ uzorka, gde je potpuno završena transformacija $\beta \rightarrow \gamma$, takođe je

došlo do relaksacije strukture i spontanog prelaska $\gamma \rightarrow \beta$ (slika 4.30.b), ali se transformacija desila na malo nižoj temperaturi sa maksimumom egzotermnog pika na 1119 °C. Toplota oslobođena prilikom faznog prelaska $\gamma \rightarrow \beta$ duplo je manja od toplote utrošene na transformaciju $\beta \rightarrow \gamma$ što pokazuje da nije došlo do potpune relaksacije nastale γ -faze i da se ovaj fazni prelaz odigrava postepeno. Kod nLT4₁₃₀₀ (slika 4.30.c) na temperaturi očekivane fazne transformacije $\gamma \rightarrow \beta$, nazire se samo blagi prevoj na krivoj, sa još slabije izraženim toplotnim efektom nego kod nLT4₁₂₅₀. Spontana fazna transformacija odigrala se sa maksimumom na 870 °C ukazujući na to da se dešava fazni prelaz γ -Li₂TiO₃ \rightarrow Li₄Ti₅O₁₂. Na faznom dijagramu vrednost temperature za ovu faznu transformaciju je 930 °C (slika 4.26).

Sav gubitak mase, kao što je već napomenuto ranije, odvija se do oko 650 °C, tako da različito ponašanje ne može se pripisati gubitku Li iz sistema, to jest promeni stehiometrije, već samo različitoj preraspodeli Li unutar sistema u zavisnosti od krajnje temperature na koju je uzorak zagrevan. Pored toga, fazne transformacije se odigravaju u atmosferi vazduha, tako da je u sistemu dostupan kiseonik koji bi mogao da utiče na stehiometriju. Takođe, na TG dijagramima nije primećena nikakva promena mase uzoraka tokom cikličnih analiza. Različite fazne transformacije nLT4₁₂₀₀, nLT4₁₂₅₀ i nLT4₁₃₀₀ prilikom hlađenja mogu se objasniti stehiometrijom uzorka bliskoj idealnoj β -Li₂TiO₃ liniji na faznom dijagramu (slika 4.26) i različitim preraspodelom Li prilikom hlađenja u zavisnosti od krajnje temperature na koju je uzorak zagrevan. Različita preraspodela Li može biti posledica nepotpunog tj. različitog stepena topljenja uzoraka na različitim temperaturama, kao i nehomogenosti uzoraka. Uzorak nLT4₁₂₀₀ hladi se po liniji idealne β -Li₂TiO₃, dok se kod nLT4₁₂₅₀ uočava neznatno odstupanje i pomeranje u desno duž linije koja vodi do eutektičke tačke, o čemu svedoči malo niža temperatura fazne transformacije $\gamma \rightarrow \beta$ u odnosu na nLT4₁₂₀₀. Nakon zagrevanja na 1300 °C sistem se hladi po liniji koja vodi do eutektikuma uz slabo izražen fazni prelaz $\gamma \rightarrow \beta$ nakon čega sledi transformacija preostale γ -faze u spinel Li₄Ti₅O₁₂. Izraženija fazna transformacija γ -faze u Li₄Ti₅O₁₂ ukazuje na prolazak linije hlađenja nLT4₁₃₀₀ bliže eutektičkoj tački u odnosu na nLT4₁₂₅₀, što potvrđuje pomeranje sistema u desno na faznom dijagramu.

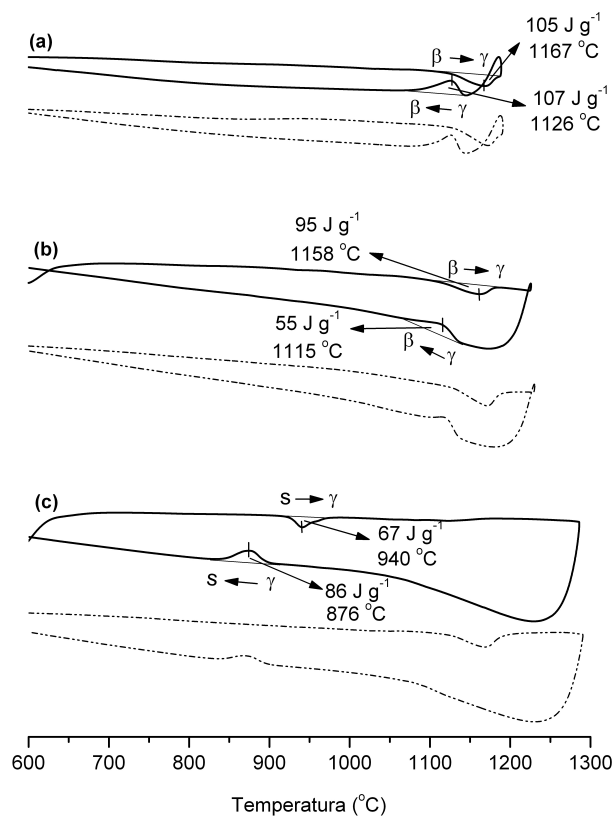
U drugom ciklusu zagrevanja i hlađenja kod nLT4₁₂₀₀ (slika 4.31) dolazi do identičnih faznih transformacija kao u prvom ciklusu. Kod nLT4₁₂₅₀ isti fazni prelazi odigravaju se na za oko 10 °C nižim temperaturama u odnosu na prvi ciklus, ukazujući na blago pomeranje sistema više u desno duž linije na faznom dijagramu. Kod nLT4₁₃₀₀ drugi ciklus zagrevanja bitno se razlikuje usled povećanog sadržaja Li₄Ti₅O₁₂ nakon prvog ciklusa hlađenja. Naime, na 940 °C odigrava se spontana transformacija spinela Li₄Ti₅O₁₂ u γ -fazu, dok na mestu očekivane fazne transformacije $\beta \rightarrow \gamma$ uočljiv je samo blagi prevoj. Dakle, β -Li₂TiO₃ je prisutan u nLT4₁₃₀₀ ali umanjeno u odnosu na prvi krug. Pri drugom ciklusu hlađenja, očekivano, prevoj krive koji odgovara transformaciji $\gamma \rightarrow \beta$ je neprimetan, dok je egzotermni pik spontanog faznog prelaska $\gamma \rightarrow$ Li₄Ti₅O₁₂ sa maksimumom na 875 °C izraženiji 1,6 puta u odnosu na prvi krug.

Zapažene razlike u faznim transformacijama u zavisnosti od krajnje temperature mogu se koristiti u svrhu kontrole faznog sastava i usmeravanje toka reakcije. Ipak, pravi izazov jeste kontrola spontane fazne transformacije $\alpha \rightarrow$ s-OH \rightarrow s zbog komercijalne vrednosti Li₄Ti₅O₁₂ i mogućnosti smanjenja cene proizvodnje jer u pitanju su veoma niske temperature sinteze. Svakako slede intenzivnija istraživanja u ovom pravcu i ispitivanje da li se može dobiti fazno čist spinel na temperaturi od 400 °C.

Fazne transformacije koje se dešavaju prilikom zagrevanja, predstavljaju, uslovno rečeno, težnju sistema da se uspostavi termodinamička ravnoteža za datu temperaturu, pri čemu dolazi do formiranja dve termodinamički stabilne faze: Li₄Ti₅O₁₂ i β -Li₂TiO₃. Međusobni odnos ove dve faze treba da je u vezi i sa sadržajem Li u početnom uzorku, što znači da bi manji sadržaj Li trebalo da favorizuje nastanak spinela Li₄Ti₅O₁₂, kao faze siromašnije Li u odnosu na β -Li₂TiO₃. Zbog ovoga je kod uzoraka sa najmanjim sadržajem Li, nLT1 i mLT1, očekivan veći udeo spinela u uzorcima nakon žarenja kao i izraženiji egzotermni pik fazne transformacije $\alpha \rightarrow$ s-OH \rightarrow s na DSC krivoj.

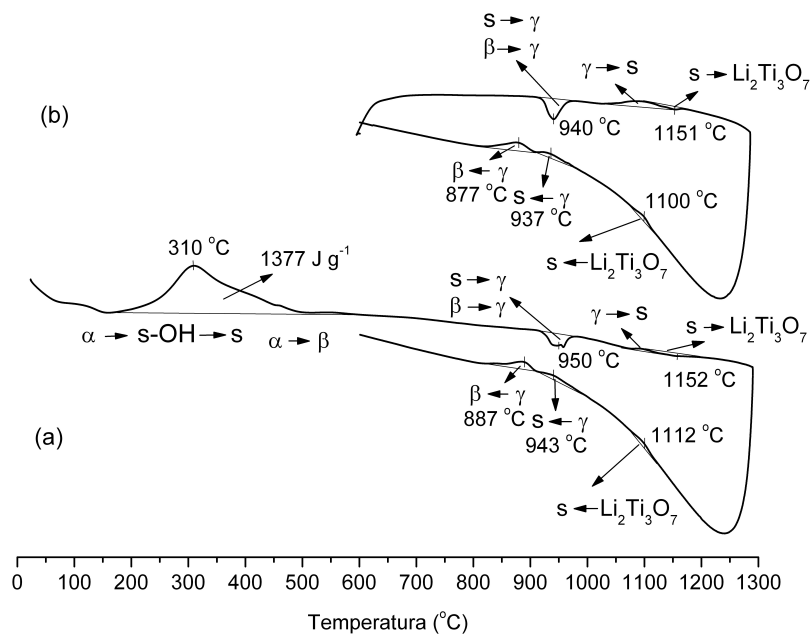
Upravo tako, kod uzorka nLT1, sa odnosom Li:Ti = 1,06, pošto nastaje veća količina spinela, očekivano je toplota oslobođena tokom spontane $\alpha \rightarrow$ s-OH \rightarrow s fazne transformacije, praćene $\alpha \rightarrow \beta$ transformacijom veća oko 4 puta u odnosu na nLT4 (slika 4.32). XRD analiza potvrdila je ovo zapažanje. Na osnovu fazne analize u uzorku

je nakon 700 °C ovaj procenat još veći (oko 85 %). Na DSC krivoj je zapaženo da na 950 °C dolazi do istovremene fazne transformacije nastale β-faze i spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ u



Slika 4.31. DSC krive drugog ciklusa grejanja i hlađenja nLT4 u zavisnosti od krajnje temperature analize (a) 1200, (b) 1250 i (c) 1300 °C; tačkasto su, proređenja radi, prikazane krive prvog ciklusa grejanja i hlađenja

smešu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ i γ -faze (utrošena toplota = 88 J g^{-1}). Teorijska vrednost temperature za ovaj istovremeni fazni prelazak β -faze i spinela u γ -fazu je 930 °C , tako da je slaganje veoma dobro (slika 4.26). S daljim zagrevanjem dolazi do veoma slabo izražene spontane fazne transformacije dela nastale γ -faze u spinel (oslobođena toplota = 10 J g^{-1}) preklapljene sa endotermnom, takođe veoma slabo izraženom $s \rightarrow \text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ transformacijom (utrošena toplota = 5 J g^{-1}). Ovi fazni prelazi manifestuju se na DSC krivoj teško uočljivim prevojima na oko 1150 °C i u prvom i u drugom ciklusu zagrevanja.



Slika 4.32. DSC krive (a) prvog i (b) drugog ciklusa grejanja i hlađenja uzorka nLT1

Tokom prvog ciklusa hlađenja uzorka nLT1 (slika 4.32.a) dolazi do spontanih faznih transformacija faza dobijenih zagrevanjem. Dešavaju se sledeći egzotermni fazni prelazi: $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{s}$ sa maksimumom na $1112\text{ }^\circ\text{C}$ (14 J g^{-1}), zatim $\gamma \rightarrow \text{s}$ na $943\text{ }^\circ\text{C}$ (15 J g^{-1}) i $\gamma \rightarrow \beta$ sa maksimumom na $887\text{ }^\circ\text{C}$ (30 J g^{-1}), koji su takođe u skladu sa vrednostima iz faznog dijagrama (slika 4.26). U drugom ciklusu grejanja uzorka nLT1 toplotni efekat istovremene transformacije β -faze i spinela u γ -fazu izraženiji je za oko 25 % (110 J g^{-1}) kao posledica veće količine spinela u uzorku nakon prvog ciklusa hlađenja. Takođe, tokom spontanog prelaska $\gamma \rightarrow \text{s}$ oslobodilo se tri puta više toplote u odnosu na prvi ciklus grejanja (30 J g^{-1}). Drugi ciklus hlađenja identičan je prvom ciklusu hlađenja.

Fazni sastav nLT1 nakon žarenja na različitim temperaturama (tabela 4.11) pokazuje trend porasta udela spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ u smeši sa povećanjem temperature žarenja, uz istovremeno smanjenje udela svih ostalih faza. Ukoliko uporedimo stehiometriju uzorka nLT1, gde je molski odnos $\text{Li}:\text{Ti} = 1,06$ i stehiometriju $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, gde je molski odnos $\text{Li}:\text{Ti} = 0,8$ sa faznim sastavom uzorka nakon žarenja na $700\text{ }^\circ\text{C}$, koji sadrži 85 mas. % $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ i 15 mas. % $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, poklapanje početnog i krajnjeg

uzorka je odlično. Nakon žarenja na 700 °C uzorak nLT1 je dostigao termodinamičku ravnotežu, što potvrđuje odsustvo promena nakon žarenja na 800 °C.

Tabela 4.11. Fazni sastav uzorka nLT1 nakon žarenja na različitim temperaturama

Temperatura / °C	Fazni sastav / mas. %			
	Anatas	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	α-faza / s-OH*	β-Li ₂ TiO ₃
400	22	24	19	35
500	20	41	20	19
600	8	60	5	27
700	0	85	0	15
800	0	85	0	15
1000	Razlaganje Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ prema jednačini 4.6.			

* u zavisnosti od temperature žarenja (videti tekst na str. 88)

Nakon žarenja na 1000 °C došlo je do narušavanja spinelske strukture po jednačini 4.6. Na DSC krivoj nema promena koje ukazuju da se događa razlaganje

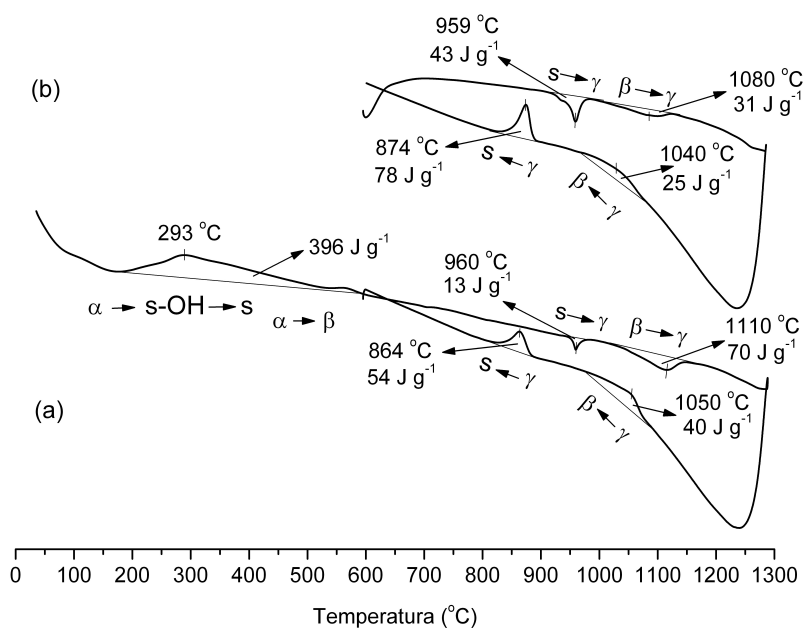
Tabela 4.12. Fazni sastav uzorka mLT1 nakon žarenja na različitim temperaturama

Temperatura / °C	Fazni sastav / mas. %			
	Anatas	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	α-faza / s-OH*	β-Li ₂ TiO ₃
400	25	19	28	28
500	24	26	25	25
600	15	46	16	23
700	0	76	0	24
800	0	81	0	19
1000	Razlaganje Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ prema jednačini 4.6.			

* u zavisnosti od temperature žarenja (videti tekst na str. 88)

spinelu tako da se može izvesti zaključak da je vreme zadržavanja na 1000 °C presudan faktor kada je u pitanju ova pojava. Inače, isto je zapaženo kod uzorka mLT1 (tabela 4.12), koji ima sadržaj litijuma veoma blizak uzorku nLT1 (tabela 4.7), što potvrđuje da je razlaganje spinelske strukture povezano sa manjim sadržajem litijuma. Ciklična DSC analiza za uzorak mLT1 nije rađena, jer s obzirom na bezmalo identičan fazni sastav sa uzorkom nLT1 nisu očekivane bitne razlike.

Uzorak mLT4 ima sadržaj Li identičan kao uzorak nLT2 i skoro identičan kao uzorak mLT2 (tabela 4.7) i zato je odabran za cikličnu DSC analizu kao predstavnik ova tri jedinjenja. Pored toga, po sadržaju Li nalazi se između već analiziranih uzoraka nLT4 i nLT1, kako se i ponašao, mada je po sastavu bliži uzorku nLT4. Već pri prvom ciklusu zagrevanja (slika 4.33) nije se ponašao blisko idealnom β -Li₂TiO₃, kao što je to



Slika 4.33. DSC krive (a) prvog i (b) drugog ciklusa grejanja i hlađenja uzorka mLT4

bio slučaj sa nLT4. Nakon spontanijih transformacija $\alpha \rightarrow s\text{-OH} \rightarrow s$ i $\alpha \rightarrow \beta$, čiji je toplotni efekat neznatno veći nego za uzorak nLT4 zbog manjeg sadržaja Li, na DSC krivoj uočljiv je endotermni pik koji odgovara faznoj transformaciji spinela Li₄Ti₅O₁₂ u γ -fazu. Daljnjim zagrevanjem dešava se fazni prelaz $\beta \rightarrow \gamma$ na šta ukazuje pik sa minimumom na 1110 °C. U odnosu na uzorak nLT4, fazna transformacija $\beta \rightarrow \gamma$ kod

uzorka mL4T4 odigrava na oko 60 °C nižoj temperaturi što je, prema faznom dijagramu (slika 4.26), uslovljeno manjim sadržajem Li u mL4T4.

Fazni sastavi uzoraka mL4T4, mL2T2 i nLT2 nakon žarenja na različitim temperaturama dati su, istim redosledom, u tabelama 4.13, 4.14 i 4.15. Veoma zanimljivo, kod svih uzoraka udeo spinela u smeši raste sa povećanjem temperature

Tabela 4.13. Fazni sastav uzorka mL4T4 nakon žarenja na različitim temperaturama

Temperatura / °C	Fazni sastav / mas. %		
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	α-faza / s-OH*	β-Li ₂ TiO ₃
400	23	37	40
500	31	31	38
600	41	24	35
700	43	25	32
800	52	23	25
1000	10	14	76

* u zavisnosti od temperature žarenja (videti tekst na str. 88)

žarenja, a zatim sledi nagli pad, posebno nakon žarenja na 1000 °C za uzorke mL4T4 i mL2T2 i žarenja na 800 °C za uzorak nLT2, pri čemu raste udeo β-faze. Na DSC krivoju prvog ciklusa uzorka mL4T4 (slika 4.33) jasno se vidi da tokom zagrevanja dolazi do fazne transformacije s → γ na 960 °C, dok se tokom hlađenja nastala γ-faza spontano transformiše u spinel ili u β-fazu, na temperaturama od 1050 i 864 °C. Udeli spinela i β-faze u krajnjem proizvodu zavise, naravno, od stehiometrije uzoraka, a s obzirom da je molski odnos Li:Ti u mL4T4, mL2T2 i nLT2 1,66 ili 1,64, veći udeo β-faze, u odnosu na spinel u krajnjem proizvodu je očekivan.

U drugom ciklusu zagrevanja uzorka mL4T4 (slika 4.33) isto kao u prvom ciklusu, fazne transformacije s → γ i β → γ dešavaju se na temperaturama od 959 i 1080 °C s tim što je slabije izražen toplotni efekat faznog prelaza β → γ, dok je toplotni

efekat fazne transformacije $s \rightarrow \gamma$ izraženiji tri puta, kao posledica nastanka veće količine spinela nakon prvog ciklusa grejanja i hlađenja. Isto tako, prilikom hlađenja odigravaju se isti fazni prelazi kao u prvom ciklusu, na skoro identičnim temperaturama, s tim što je toplotni efekat fazne transformacije $\gamma \rightarrow s$ izraženiji. Fazne

Tabela 4.14. Fazni sastav uzorka mLT2 nakon žarenja na različitim temperaturama

Temperatura / °C	Fazni sastav / mas. %		
	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	α -faza / s-OH*	β - Li_2TiO_3
400	21	34	45
500	25	26	49
600	26	25	49
700	34	20	46
800	36	20	44
1000	15	16	69

* u zavisnosti od temperature žarenja (videti tekst na str. 88)

Tabela 4.15. Fazni sastav nLT2 nakon žarenja na različitim temperaturama

Temperatura / °C	Fazni sastav / mas. %		
	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	α -faza / s-OH*	β - Li_2TiO_3
400	15	34	51
500	24	26	49
600	30	26	49
700	38	20	46
800	18	16	66
1000	19	8	74

* u zavisnosti od temperature žarenja (videti tekst na str. 88)

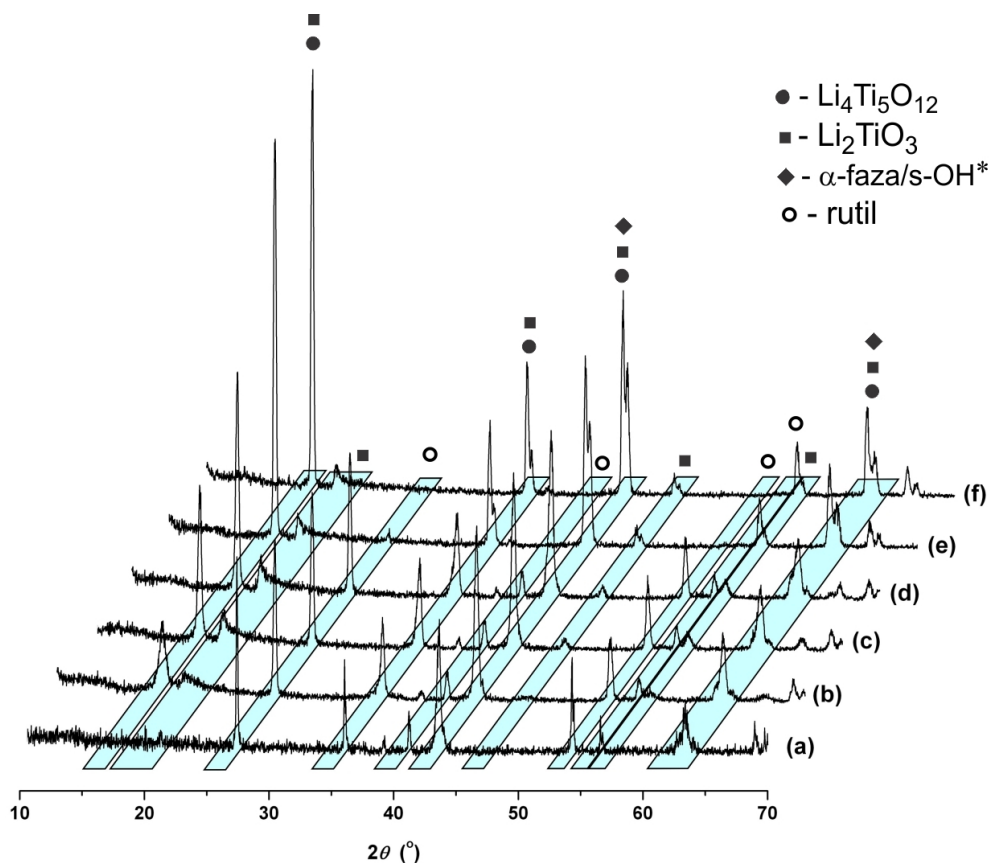
transformacije uzorka nLT2 identične su faznim transformacijama uzorka mLT4, dok za uzorak mLT2 ciklična DSC analiza nije rađena, jer nisu bile očekivane bitnije razlike, što su potvrdili i rezultati za nLT2.

4.4. Hidrotermalna litijacija (HL) rutila

Litijacija mikrorutila izvršena je hidrotermalnim tretmanom u rastvorima LiOH koncentracije 2 i 4 mol dm⁻³. Rutil je dobijen žarenjem mikroanatasa korišćenog za HL, na temperaturi od 1000 °C, tokom 8 h.

Nakon HL uzorci rLT2 (rutil tretiran u rastvoru LiOH koncentracije 2 mol dm⁻³) i rLT4 (rutil tretiran u rastvoru LiOH koncentracije 4 mol dm⁻³) sadržali su 10 i 23 mas. % rutila, respektivno, pored nastale α -faze, sa strukturom NaCl (tabele 4.16. i 4.17). Za razliku od anatasa, rutil je ispoljio manju reaktivnost sa Li tokom hidrotermalnog tretmana (tabele 4.16 i 4.17). Ovo je očekivano, jer je poznato da je rutil manje reaktivan od anatasa [85,86], ali je manja reaktivnost svakako dodatno uslovljena korišćenjem veoma kristaliničnog rutila. Isto kao kod anatasa, litijacijom rutila dobija se kubna α -faza. Pošto je hidrotermalni tretman standardna metoda za dobijanje anatasa u industriji pigmenata, podrazumeva se da se rutil tokom HL transformiše u anatas, nakon čega se litijacija odigrava istim mehanizmom kao što je to opisano u poglavlju 4.3.2. Činjenica da rLT4 sadrži više neproreagovanog rutila u odnosu na rLT2 može se objasniti jedino subjektivnim faktorom prilikom ispiranja uzoraka, pri čemu je uzorak rLT4 verovatno bolje ispran.

Tipične strukturne promene rutila nakon HL i nakon žarenja na temperaturama 400 – 800 °C prikazane su na slici 4.34. na primeru rLT4 uzorka i veoma su slične strukturnim promenama litijumiziranog anatasa (slika 4.27). Nakon žarenja na 400 °C uz pikove α -faze, pojavljuju se pikovi spinela Li₄Ti₅O₁₂ i β -Li₂TiO₃ faze, dok udeo rutila ostaje približno konstantan. Nakon žarenja na 500 °C u uzorku se povećava samo udeo β -Li₂TiO₃ faze uz istovremeno smanjenje udela α -faze. Nakon žarenja na 600 i 700 °C (tabela 4.16) raste udeo spinela Li₄Ti₅O₁₂ uz istovremeno smanjenje udela rutila, koji na kraju nestaje, što pokazuje da dolazi do reakcije u čvrstom stanju između rutila i



* u zavisnosti od temperature žarenja (videti tekst na str. 88)

Slika 4.34. Dijagrami praha uzorka rLT4 nakon (a) HL i nakon žarenja u trajanju od 4 h na (b) 400, (c) 500, (d) 600, (e) 700 i (f) 800 °C

Tabela 4.16. Fazni sastav uzorka rLT4 nakon žarenja na različitim temperaturama

Temperatura / °C	Fazni sastav / mas. %			
	Rutil	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	α-faza / s-OH*	β-Li ₂ TiO ₃
HL	23	/	77	/
400	21	7	40	32
500	20	9	24	47
600	17	20	15	48
700	1	50	13	36
800	0	52	13	35

* u zavisnosti od temperature žarenja (videti tekst na str. 88)

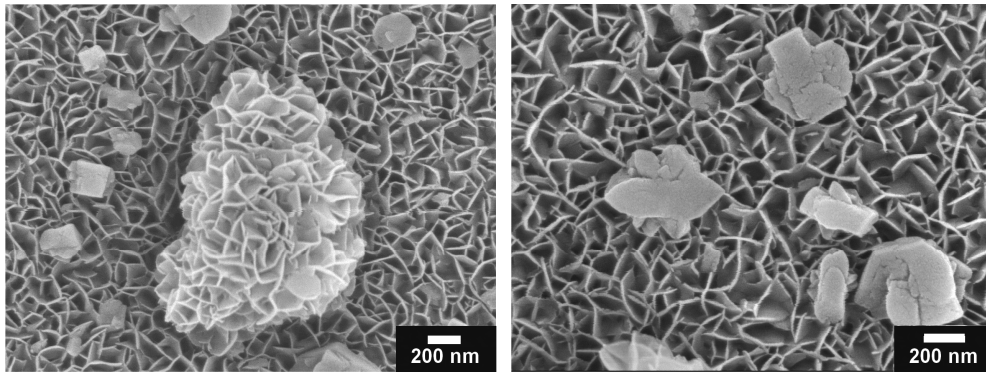
β -Li₂TiO₃ prema jednačini 4.4, pri čemu nastaje Li₄Ti₅O₁₂. Nakon žarenja na 800 °C fazni sastav uzorka rLT4 se ne menja značajno ukazujući na dostizanje termodinamičke ravnoteže za tu temperaturu. Kod uzorka rLT2 (tabela 4.17), nakon žarenja na 800 °C udeo Li₄Ti₅O₁₂ je veći za oko 10 mas. %, pokazujući da je ovaj uzorak nešto siromašniji litijumom. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za litijumizirani anatas, gde je za koncentracije LiOH od 2 i 4 mol dm⁻³ (tabela 4.7), takođe uočena veoma mala razlika u molskim odnosima Li:Ti, ukazujući na postojanje gornje granice litijacije.

Tabela 4.17. Fazni sastav uzorka rLT2 nakon žarenja na različitim temperaturama

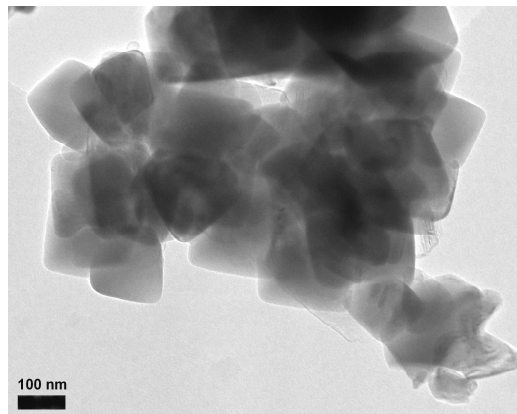
Temperatura / °C	Fazni sastav / mas. %			
	Rutil	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	α -faza / s-OH*	β -Li ₂ TiO ₃
HL	10	/	90	/
400	8	19	34	39
500	8	20	32	40
600	5	22	30	43
700	1	22	15	62
800	0	63	19	18

* u zavisnosti od temperature žarenja (videti tekst na str. 88)

Morfologija uzorka rLT4 (slika 4.35) slična je morfologiji nLT4 uzorka (slika 4.22), dakle radi se o već opisanoj morfologiji cveta. Razlika između uzoraka litijumiziranog anatasa i litijumiziranog rutila je u tome što su kod rutila vidljive krupne čestice neproreagovalog rutila, što je i očekivano i diskutovano ranije. Pored toga, kako je prikazano na slici 4.36, kod uzorka rLT4 nije primećen značajniji udeo amorfne faze, kao što je to bio slučaj kod litijumiziranog anatasa (slika 4.23), gde su nanočestice praktično okružene amorfnom fazom. Takođe, XRD analiza potvrđuje ovo zapažanje s obzirom da kod uzorka rLT4 nema širokih refleksija nakon HL (slika 4.34.a). Na



Slika 4.35. FESEM uzorka rLT4 nakon hidrotermalnog tretmana



Slika 4.36. TEM uzorka rLT4 nakon hidrotermalnog tretmana

osnovu ovoga može se zaključiti da je ispiranje uzorka rLT4 bilo daleko efikasnije i jednostavnije nego u slučaju uzorka nLT4, verovatno kao posledica korišćenja veoma kristaliničnog početnog rutila, s obzirom na to da je tretman uzoraka bio identičan.

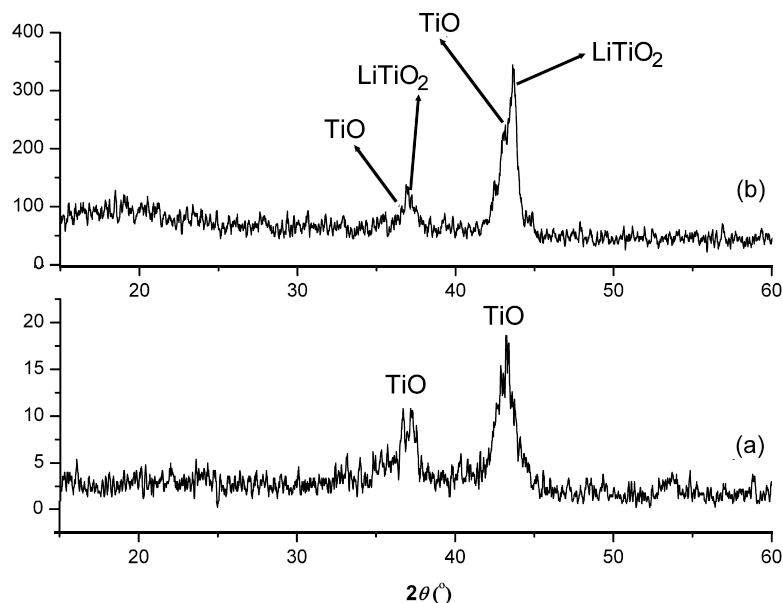
4.5. Hidrotermalna litijacija (HL) mehanohemijski sintetisanog TiO_x

Slučaj hidrotermalne litijacije mehanohemijski dobijenog $TiO_{1,19}$ ostavljen je za kraj diskusije zbog svoje specifičnosti. Hidrotermalnim tretmanom u vodenom rastvoru LiOH koncentracije 1 mol dm^{-3} izvršena je litijacija 1,25 g TiO_x prethodno dobijenog mlevenjem ekvimolarne smeše Ti i TiO_2 (rutila).

Rendgenski dijagrami praha početnog uzorka TiO_x i uzorka nakon HL prikazani su na slici 4.37. Ordinate na dijagramima pre i posle HL nisu jednake jer je razlika u kristaliničnosti između ova dva uzorka velika, a uzorak je nakon HL znatno kristaliničniji. Nakon hidrotermalnog tretmana došlo je do litijacije većeg dela kubnog TiO_x pri čemu je nastala $NaClLiTiO_2$ faza. Uzorak nakon HL sadrži 77 mas. % $NaClLiTiO_2$ i 23 mas. % neproreagovalog TiO_x .

Pomenuta specifičnost ovog sistema ogleda se u maloj razlici između parametara jediničnih ćelija kubnog $TiO_{1,19}$, i $NaClLiTiO_2$ (4,19 Å za TiO_x i 4,14 Å za $NaClLiTiO_2$), koja iznosi samo 1,2 %. Pri interkalaciji Li do x oko 0,5 u strukturu anatasa i rutila dolazi do izduženja jediničnih ćelija za 4 – 5 %, što je praćeno i sniženjem simetrije, a o tome je bilo reči u teorijskom delu [19,76,87,88]. S obzirom na interkalaciju veoma velike količine Li u strukturu kubnog $TiO_{1,19}$, promena parametra jedinične ćelije od samo 1,2 %, predstavlja izuzetan rezultat, jer bi praktična upotreba ovog materijala kao anode u Li-jonskim baterijama znatno povećala njihov kapacitet. Naravno, postavlja se pitanje koliko je interkalacija ovako velikog sadržaja Li u strukturu kubnog $TiO_{1,19}$ povratan proces, što će svakako biti deo budućih ispitivanja. Moguće je da Li prvo popunjava šupljine na mestima Ti, pri čemu dolazi do promene oksidacionog stanja Ti iz +2 u +3. Na ovaj način paru katjona Ti^{2+} iz $TiO_{1,19}$ odgovara par Li^+ i Ti^{3+} u $NaClLiTiO_2$ fazi.

Strukturne promene hidrotermalno litijumiziranog TiO_x , koje su se odigravale tokom žarenja ovog uzorka u temperaturnom intervalu od 400 do 800 °C prikazane su na slici 4.38, dok je fazni sastav uzoraka nakon žarenja dat u tabeli 4.18. Posle žarenja na 400 °C počinje oksidacija neproreagovalog TiO_x tako da u smeši primećujemo oko 4 mas. % rutila (slika 4.37.b).

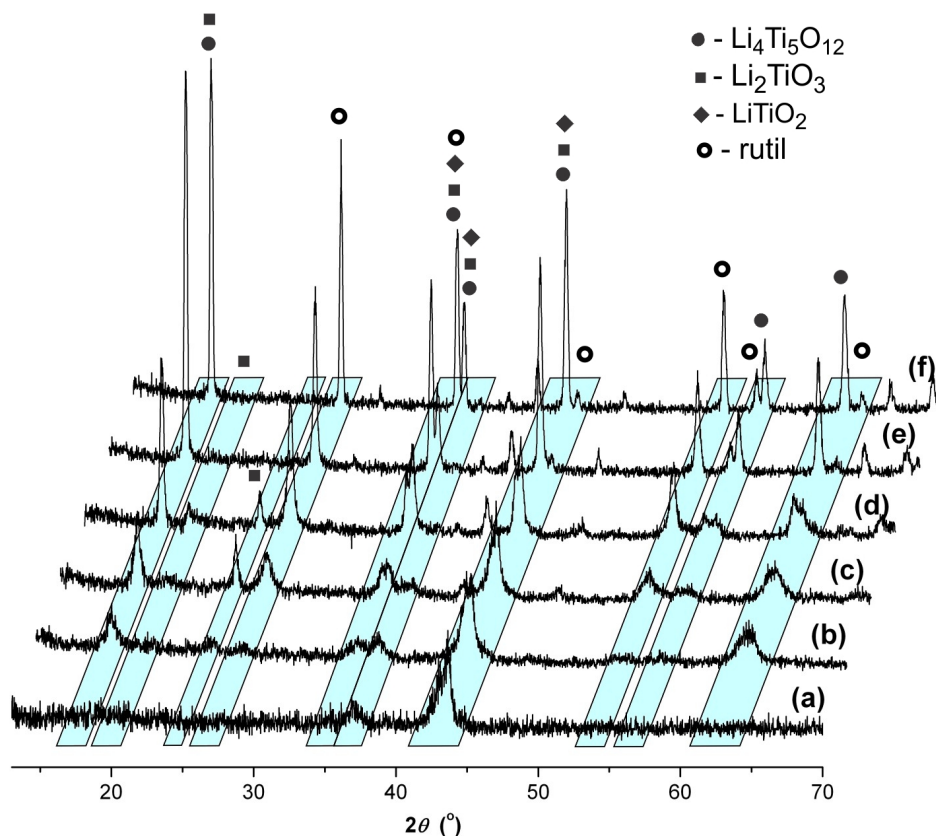


Slika 4.37. Dijagrami praha početnog mehanohemijski dobijenog TiO_x (a) i uzorka nakon HL u rastvoru LiOH koncentracije 1 mol dm^{-3} (b)

Sa povećanjem temperature žarenja udeo rutila u uzorku raste, a očekivano kristališu dve termodinamički stabilne faze, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ i $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$. Odnos ovih faza u uzorku trebalo bi da odgovara sadržaju Li u sistemu. Primećeno je da do $600 \text{ }^\circ\text{C}$ njihov udeo varira, to jest nakon žarenja na $400 \text{ }^\circ\text{C}$ dominira spinel, nakon žarenja na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ dominira β -faza, dok nakon žarenja na $600 \text{ }^\circ\text{C}$ i višim temperaturama raste udeo spinela, pri čemu udeo β -faze opada na nulu. Ove varijacije na nižim temperaturama pokazuju da svako novo žarenje prouzrokuje reakciju u čvrstom stanju između $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ i TiO_2 , pri čemu nastaje $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prema jednačini 4.4. Istovremeno dolazi i do preraspodele Li u sistemu, odnosno faznom transformacijom iz NaClLiTiO_2 nastaje $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Dakle, nastajanje spinela u uzorku odvija se na dva načina. Nakon žarenja na $800 \text{ }^\circ\text{C}$ uzorak sadrži 23 mas. % rutila i 77 mas. % $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, a odgovara sastavu početnog uzorka nakon HL koji sadrži 77 mas. % NaClLiTiO_2 i 23 mas. % neproreagovalog TiO_x . Može se zaključiti da je krajnji rezultat žarenja na $800 \text{ }^\circ\text{C}$ takav da se sav NaClLiTiO_2 transformisao u spinel, dok je $\text{TiO}_{1,19}$ oksidisan do rutila.

Struktura $\text{TiO}_{1,19}$ i NaClLiTiO_2 predstavlja kubno najgušće pakovanje atoma kiseonika, koje je na različite načine prikazano na slici 4.39. Katjoni litijuma i titana

potpuno popunjavaju slobodna oktaedarska mesta. Tetraedarska mesta su potpuno prazna, ali njihovo popunjavanje nije moguće jer bi se katjoni našli preblizu jedan drugom. Kod nestehiometrijskog $\text{TiO}_{1,19}$ postoje šupljine na katjonskim mestima u koje se smešta Li^+ prilikom litijacije, tako da ne dolazi do značajnog pomeranja kiseonika iz originalnih položaja i ne dolazi do naprezanja jedinične ćelije.



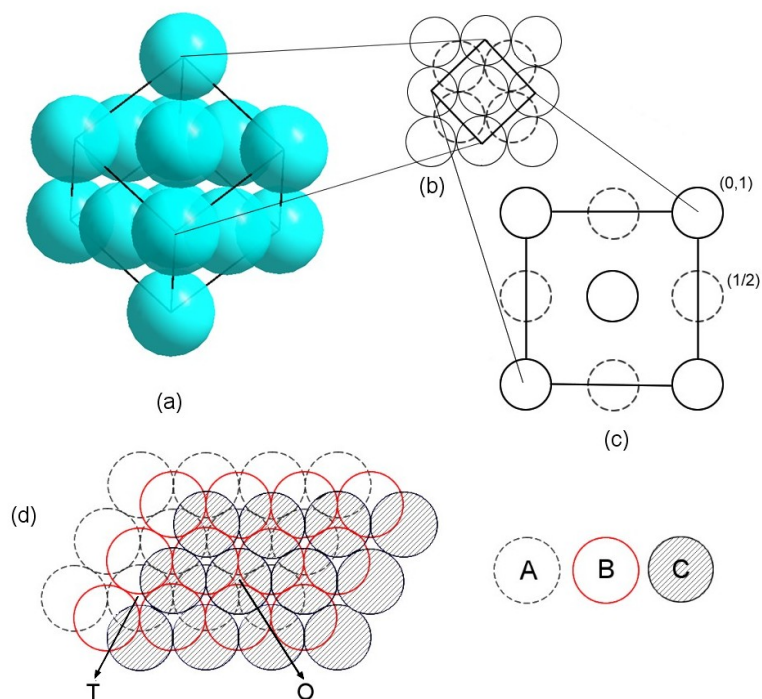
Slika 4.38. Dijagrami praha mehanohemijski dobijenog TiO_x nakon (a) HL i nakon žarenja u trajanju od 4 h na (b) 400, (c) 500, (d) 600, (d) 700 i (f) 800 °C

Kao krajnji rezultat litijumizacije $\text{TiO}_{1,19}$ nastaje NaClLiTiO_2 bez promene simetrije i sa parametrom jedinične ćelije smanjenim za samo 1,2 %. S obzirom da je razvijena metoda za sintezu TiO_x sa različitim vrednostima parametara jedinične ćelije (tabela 4.1), a oni mogu biti i manji od 4,19 Å, promena jedinične ćelije može biti još manja. Ova pretpostavka biće detaljnije proverena u nastavku istraživanja.

Tabela 4.18. Fazni sastav litijumiziranog TiO_x nakon žarenja na različitim temperaturama

Temperatura / °C	Fazni sastav / mas. %		
	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Rutil	$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$
400	51	4	45
500	29	24	47
600	48	35	17
700	72	28	0
800	77	23	0

Struktura $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ takođe predstavlja kubno, približno najgušće pakovanje *ccp* atoma kiseonika (slika 4.39), pri čemu katjoni titana zauzimaju oktaedarske položaje, a



Slika 4.39. 3D model jedinične ćelije kubnog najgušćeg pakovanja, *ccp* (a), projekcija *ccp* duž *c*-ose (b), projekcija jedinične ćelije duž *c*-ose (c) i slojevi sa obeleženim tetraedarskim (T) i oktaedarskim (O) šupljinama (d)

litijum je smešten delom u oktaedarskim i delom u tetraedarskim položajima. Obe strukture, i $NaClLiTiO_2$ i $Li_4Ti_5O_{12}$ imaju skoro identičnu podrešetku oksid-jona, tj. osam jediničnih ćelija $NaClLiTiO_2$ daje približan raspored kiseonika kao kod $Li_4Ti_5O_{12}$. Prema tome, oktaedarski položaji katjona (4a) u $NaClLiTiO_2$ odgovaraju oktaedarskim položajima (16c i 16d) u $Li_4Ti_5O_{12}$, tako da prilikom fazne transformacije $NaClLiTiO_2$ u $Li_4Ti_5O_{12}$, kao i α -faza u s-OH (poglavlje 4.3.3), dolazi samo do blagog pomeranja atoma kiseonika uz istovremenu preraspodelu atoma Li i Ti iz oktaedarskih položaja, koje popunjavaju u $NaClLiTiO_2$, u oktaedarske i tetraedarske položaje u $Li_4Ti_5O_{12}$.

Prema tome, tokom faznih transformacija: α -faza \rightarrow s-OH $\rightarrow Li_4Ti_5O_{12}$ i $TiO_{1,19} \rightarrow NaClLiTiO_2 \rightarrow Li_4Ti_5O_{12}$ dolazi do promene prostorne grupe, ali ne dolazi do suštinskih promena u strukturi. To objašnjava zanemarljivo naprezanje kubne strukture $TiO_{1,19}$ prilikom interkalacije Li u njegovu kristalnu rešetku i lakoću fazne transformacije α -faze u s-OH pri čemu je parametar ćelije s-OH oko dva puta veći od parametra ćelije α -faze. Sveukupne promene u strukturama α -faze i $NaClLiTiO_2$ isključivo zavise od sadržaja Li. Ova pojava će svakako biti detaljnije ispitana u budućnosti, kako kod $TiO_{1,19}$ tako i kod α -faza.

5. ZAKLJUČAK

Binarni nestehiometrijski oksidi titana. Razvijeni su novi postupci za sintezu nestehiometrijskih titan-monoksida TiO_x , gde je $x = 0,92 - 1,19$, i nestehiometrijskih Manjelijevih oksida $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, gde je $n = 4 - 6$. Mehanohemijском sintezom sintetisani su prahovi TiO_x sa metalnom provodnošću na sobnoj temperaturi, čime je postignuta značajna ušteda energije potrebne za dobijanje ovog veoma korisnog materijala, koji je do sada pripreman redukcijom TiO_2 na temperaturama od oko 1500 C. Kao posledica mehanohemijske aktivacije temperatura potrebna za sintezu Manjelijevih oksida smanjena je za oko 30 %. Pored toga, razrađen je novi postupak pripreme kompaktnih i neporoznih folija od dobijenih elektroprovodnih prahova za konkretnu primenu kao strujnih kolektora.

Nestehiometrijski TiO_x , gde je $x = 0,92 - 1,19$, sa neuređenom kubnom kristalnom strukturom i veličinom kristalita od oko 7 nm dobijeni su mehanohemijском reakcijom u smeši Ti i TiO_2 , različitih početnih molskih odnosa, pri čemu je mehanohemijski tretman u čeličnom medijumu i atmosferi vazduha trajao samo 2 h. Naknadnim žarenjem mehanohemijski pripremljenih uzoraka na 900 – 1000 °C dobijeni su nestehiometrijski TiO_x visokog stepena kristaliničnosti sa kubnom ili monoklinalnom strukturom.

Utvrđena je da se mehanohemijская reakcija između Ti i TiO_2 odvija dvostruko brže u cirkonijum-dioksidnim nego u čeličnim posudama. Međutim, u oba slučaja dolazi do uobičajenog i očekivanog otiranja posuda i kuglica, što prouzrokuje delimično zaprljanje uzoraka. Prisustvo ZrO_2 , tj. kiseonika, u uzorcima dovodi do toga da se posle žarenja dobijaju dvofazni sistemi, koji sadrže Ti_2O_3 kao slabo provodnu i nepoželjnu fazu. Stoga se kvalitet uzoraka pripremljenih u cirkonijum-dioksidnim posudama ne može oceniti kao zadovoljavajući. Kod uzoraka koji su mlevani u čeličnom medijumu zaprljanje gvožđem iznosilo je 3 – 5 mas. %, i ono se može delimično, ali ne i potpuno, ukloniti tretmanom pomoću razblažene HCl. Međutim, pokazano je da prisustvo gvožđa nema bitan uticaj na strukturne, električne i elektrohemijske karakteristike uzoraka, tako

da su dobijeni elektroprovodni materijali izuzetni za dalju praktičnu primenu kao strujni kolektori.

Pokazano je da se podešavanjem stehiometrije početne smeše Ti i TiO_2 može bitno uticati na stehiometriju i strukturu nestehiometrijskih TiO_x dobijenih nakon naknadnog termičkog tretmana mlevenih uzoraka. Višak Ti kao redukcionog sredstva uslovljava postojanje većeg broja kiseoničnih šupljina u materijalu i podstiče njihovo uređivanje, tako da dolazi do sniženja simetrije uzorka iz kubne u monokliničnu. Stehiometrija $\text{TiO}_{0,99}$ predstavlja granični slučaj kada je u pitanju ova pojava. Naime, kod uzoraka mehanohemijski sintetisanog kubnog TiO_x sa $x > 0,99$ nije dolazilo do fazne transformacije, dok je kod uzoraka sa $x < 0,99$ uočena transformacija u monokliničnu modifikaciju. TG/DSC analizom potvrđeno je da se monoklinični TiO_x transformiše u kubnu fazu sa minimumom endotermnog pika na $1060\text{ }^\circ\text{C}$. Fazni prelaz je povratan, s obzirom da se monoklinična faza ponovo formira prilikom hlađenja ispod $900\text{ }^\circ\text{C}$. Oksidacija nestehiometrijskih TiO_x u atmosferi vazduha počinje na oko $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Dobijeni prahovi nestehiometrijskih TiO_x u velikoj meri su čvrsto aglomerisani, ali se morfologije prahova nakon mlevenja i nakon žarenja prilično razlikuju. Nakon mlevenja veličina aglomerata varira od 100 nm do $10\text{ }\mu\text{m}$, dok nakon žarenja primarne čestice uglavnom postaju krupnije, ali su aglomerati znatno sitniji, ispod $5\text{ }\mu\text{m}$. Nije uočeno da tokom žarenja dolazi do primetnog sinterovanja čestica, što je posledica visoke temperature topljenja TiO_x .

Polazeći od mehanohemijski aktiviranih smeša TiO i TiO_2 ili Ti_2O_3 i TiO_2 , uz naknadni termički tretman na $1000 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$, dobijene su Manjelijeve faze Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} i smeša Ti_4O_7 i Ti_5O_9 . Oksidacija dobijenih proizvoda, kao što je uobičajeno, počinje na oko $350\text{ }^\circ\text{C}$, pokazujući da su ove faze stabilnije u odnosu na nestehiometrijski TiO_x . Međutim, kod Ebonex[®] praha i pripremljene smeše veoma slične sastavu Ebonex[®]-a, koja sadrži Ti_4O_7 i Ti_5O_9 u masenom odnosu 40:60, nađeno je da oksidacija počinje na čak $450\text{ }^\circ\text{C}$. Ovaj rezultat potvrđuje da su neke smeše Manjelijevih faza stabilnije u odnosu na pojedinačne faze. Nakon identičnih tretmana, morfologije prahova Manjelijevih oksida i posle mlevenja i posle žarenja slične su kao kod nestehiometrijskog TiO_x .

Specifična provodnost binarnih nestehiometrijskih oksida titana presovanih u tablete opada u sledećem nizu: $\text{TiO}_{1,19}$ dobijen mlevenjem $>$ $\text{TiO}_{1,19}$ žaren na $900\text{ }^\circ\text{C}$ $>$ $\text{TiO}_{1,19}$ žaren na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ $>$ smeša Ti_4O_7 i Ti_5O_9 dobijena žarenjem na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ $>$ Ti_5O_9 dobijen žarenjem na $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Povećanje temperature žarenja dovodi do opadanja provodnosti $\text{TiO}_{1,19}$, što ukazuje na promenu mehanizma provođenja sa promenom rasporeda i uređenjem vakancija, pri čemu jonska provodnost dobija na udelu. Tako je zaključeno da je neuređena kubna faza nestehiometrijskog TiO_x provodnija i da je proces uređenja vakancija praćen smanjenjem provodnosti. Za dobijanje uzoraka nestehiometrijskih TiO_x sa metalnom provodnošću bitno je ostvariti kontrolu sastava u veoma uskom intervalu stehiometrije $0,99 \leq x \leq 1,07$ gde je udeo šupljina u strukturi minimalan, a samim tim i mogućnost za njihovo uređenje, koje dovodi do promene mehanizma provodnosti.

Pokazano je da se kompaktni kompozitni materijali mogu dobiti zamešavanjem pripremljenih prahova elektrokermike i polimernih materijala, a zatim izvlačenjem u folije. Kao vezivna sredstva korišćeni su polietilen niske gustine (PE) ili vodena suspenzija politetrafluoroetilena (PTFE), a radi poređenja napravljeni su identični kompozitni materijali sa grafitom i TiO_2 . Specifična otpornost kompaktnih elektroda pripremljenih sa 15 mas. % polietilena raste u sledećim nizu: grafit $<$ TiO_x $<$ smeša Ti_4O_7 i Ti_5O_9 $<$ Ti_4O_7 $<$ Ti_5O_9 $<$ Ebonex[®] $<$ Ti_6O_{11} $<$ TiO_2 . Jedino je elektroda dobijena sa nestehiometrijskim TiO_x zadovoljila uslov za primenu kao strujni kolektor, koji podrazumeva specifičnu otpornost manju od $10\ \Omega\ \text{cm}$. Specifična otpornost folije od TiO_x sa 15 mas. % PE iznosi $6,94\ \Omega\ \text{cm}$. Inače, svi uzorci pripremljeni na ovaj način stabilni su u širokom opsegu potencijala, od $-1,25$ do $0,75\ \text{V}$ u odnosu na Hg/HgSO_4 referentnu elektrodu, u rastvoru H_2SO_4 koncentracije $4,4\ \text{mol dm}^{-3}$. Ovako izražena stabilnost omogućava praktičnu primenu ovih materijala kao strujnih kolektora u veoma agresivnim sredinama, što pokazuje da će oksidi titana u budućnosti skoro izvesno zameniti grafit koji nije koroziono stabilan, i to u većini akumulatora koji se danas koriste. Kompaktne elektrode sa PTFE pripremljene su od TiO_x i Ti_4O_7 nakon čega su impregnirane sa PE, pri čemu su dobijeni neporozni uzorci. Kod ove serije elektroda pripremljenih sa PTFE specifična otpornost raste u sledećem nizu: impregnirana TiO_x ($0,19\ \Omega\ \text{cm}$) $<$ TiO_x ($1,63\ \Omega\ \text{cm}$) $<$ impregnirana Ti_4O_7 ($4,53\ \Omega\ \text{cm}$) $<$ Ti_4O_7

(5,87 Ω cm). Pripremljeni strujni kolektori su elastični, neporozni i mogu biti veoma tanki, ispod 0,5 mm, a imaju i zadovoljavajuću stabilnost i provodnost.

Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Fazno čist spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sintetisan je reakcijom u čvrstom stanju dvostepeno mehanohemijski aktivirane smeše nanoanatasu i Li_2CO_3 na 800 °C tokom veoma kratkog vremena žarenja u trajanju od 4 h. Inače, uobičajeno vreme žarenja za dobijanje fazno čistog spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ iznosi najmanje 12 h za temperaturu od 800 °C, tako da je razvijenim postupkom vreme žarenja skraćeno tri puta. Kada je kao reaktant umesto nanoanatasu korišćen mikroanatas u krajnjem uzorku nakon žarenja na 800 °C uočeni su tragovi rutila, pokazujuću prednost korišćenja nanoanatasu kao reaktanta.

Detaljno je ispitan mehanizam reakcije između anatasu i Li_2CO_3 . Mehanizam uključuje razlaganje Li_2CO_3 na Li_2O i CO_2 na temperaturama nižim od 250 °C, nakon čega, reakcijom između Li_2O i TiO_2 nastaje monoklinična Li_2TiO_3 faza u temperaturnom intervalu 400 – 600 °C. Zatim se reakcijom nastalog monokliničnog Li_2TiO_3 sa preostalim TiO_2 dobija spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ na temperaturama između 600 i 800 °C. Svakako ne treba odbaciti mogućnost da deo spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nastaje i direktnom reakcijom između Li_2O i TiO_2 . Pored toga, nađeno je da se paralelno sa nabrojanim reakcijama, odigrava i fazna transformacija anatasu u rutil, i to na različitim temperaturama u zavisnosti od vrste anatasu koji je korišćen kao reaktant. U slučaju nanoanatasu, fazna transformacija u rutil detektovana je nakon žarenja na 600 °C, dok je kod mikroanatasu isti fazni prelaz zapažen već na 400 °C.

Zbog manje reaktivnosti rutila prema Li dostizanje fazne čistoće $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ u kraćem vremenskom intervalu uslovljeno je time da se fazni prelaz anatasu u rutil odigra na što višoj temperaturi, to jest što kasnije. To je potvrđeno razlikom između uzoraka sa nano- i mikroanatasom. Pored toga, s obzirom na to da je i u uzorku sa mikroanatasom preostala samo zanemarljiva količina rutila, zaključeno je da dvostepeni mehanohemijski tretman predstavlja bitan faktor koji vodi do fazne čistoće $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Veličina čestica sintetisanih spinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ iznosi oko 500 nm, što je, s obzirom na visoku temperaturu žarenja, veoma mala vrednost. Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ je

termički stabilan do oko 1000 °C kada, kao posledica otparavanja Li u obliku Li₂O, dolazi do razlaganja ovog jedinjenja na rutil i nekoliko faza sa manjim sadržajem Li.

Hidrotermalna litijacija (HL) anatasa. Hidrotermalnim tretmanom izvršena je litijacija nanoanatasa, mikroanatasa i mikrorutila u vodenim rastvorima LiOH različitih koncentracija. Oznake uzoraka date su u tabeli 5.1.

Pokazano je da se nakon hidrotermalne litijacije uzoraka nLT2, nLT4, mLT2 i mLT4 dobijaju nanoprahovi metastabilnih nestehiometrijskih α -Li_{2-x}TiO_{3-x}(OH)_x·yH₂O faza sa strukturom NaCl tipa. Kod uzorka nLT1 nakon hidrotermalne litijacije dobijena je smeša anatasa i α -Li_{2-x}TiO_{3-x}(OH)_x·yH₂O faze u masenom odnosu 40:60, dok je kod uzorka mLT1 dobijena nepoznata faza. Čestice svih nanoprahova dobijenih HL su u obliku latica debljine oko 10 nm, koje se samoorganizuju po jednoj osi gradeći poroznu 2D nanostrukturu (film), dok daljom aglomeracijom latica nastaju 3D nanostrukture oblika cveta, koje su neujednačene po veličini i nasumičnog rasporeda. Dobijene 2D i 3D nanostrukture predstavljaju materijal sa izrazito razvijenom specifičnom površinom, tako da je potencijalna primena kao elektrode u Li-jonskim baterijama veoma velika.

Tabela 5.1. Oznake litijumiziranih uzoraka

c(LiOH), mol dm ⁻³	Oznaka uzorka		
	Nanoanatas	Mikroanatas	Mikrorutil
1	nLT1	mLT1	/
2	nLT2	mLT2	rLT2
4	nLT4	mLT4	rLT4

Nakon detaljne strukturne analize uzoraka modifikovan je postojeći strukturni model LiTiO₂ faze sa strukturom NaCl (ICSD broj 28323). Pokazano je da povećanje sadržaja Li u oktaedarskim položajima 4b ove faze ima veliki uticaj na refleksije 111 i 311, koje se smanjuju ispod granice detekcije metode rendgenske difrakcije. Takođe,

utvrđeno je da je postojanje metastabilnih nestehiometrijskih $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x\cdot y\text{H}_2\text{O}$ faza (skraćeno α -faza) na sobnoj temperaturi posledica stabilizacije OH^- -jonima vezanim u kristalnoj rešetki.

Pored toga, pokazano je da kod uzorka nLT4 tokom analize na transmisionom elektronskom mikroskopu dolazi do fazne transformacije α -faze u spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ova transformacija verovatno je posledica ekstremnih uslova tokom snimanja (visoki vakuum i elektronski snop od 200 keV) usled kojih dolazi do otparavanja vode i smanjenja sadržaja OH^- -jona u strukturi α -faze. Uklanjanje OH^- -jona narušava elektroneutralnost strukture i prouzrokuje preraspodelu Li^+ -jona u uzorku, što dovodi do prelaska litijuma u tetraedarske položaje karakteristične za strukturu spinela, tj. do fazne transformacije u spinel.

Predložen je mehanizam nastajanja metastabilnih $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x\cdot y\text{H}_2\text{O}$ faza tokom hidrotermalnog tretmana. Ovaj mehanizam uključuje hidrataciju TiO_2 i dalju reakciju $\text{TiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sa OH^- -jonima, pri čemu u rastvoru nastaju joni $[\text{Ti}(\text{OH})_5]^-$ i $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^-$. Nakon toga dolazi do dehidratacije ovih kompleksnih jona. Tokom dehidratacije nastaju $[\text{TiO}_2]^{2-}$ -joni, koji reaguju sa Li^+ iz rastvora, pri čemu nastaje so slabe kiseline, Li_2TiO_3 , koja u kontaktu sa vodom hidrolizuje. Nepotpunom hidrolizom Li_2TiO_3 nastaju $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x\cdot y\text{H}_2\text{O}$ faze, koje sadrže OH^- -jone vezane u kristalnoj rešetki. Takođe, sugerisano je da ne treba odbaciti mogućnost odigravanja direktne interkalacije Li^+ u hidratisanu rešetku anatasa, pri čemu nastaju $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ faze, koje ne sadrže hidroksid-jone u strukturi. Ova dva mehanizma odigravaju se paralelno tokom hidrotermalnog tretmana.

Na osnovu predloženog mehanizma nastajanja $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x\cdot y\text{H}_2\text{O}$ faza i hemijske analize sadržaja Li i Ti u uzorcima određene su zbirne formule dobijenih uzoraka. Sadržaj vode i hidroksid-jona u formulama upoređen je sa eksperimentalnim gubicima tokom TG analize. Poređenje je pokazalo da je teorijski sadržaj hidroksid-jona u svim slučajevima veći od eksperimentalnog, tj. da tokom zagrevanja $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x\cdot y\text{H}_2\text{O}$ faza čak i na veoma visokim temperaturama ne dolazi do potpunog gubitka OH^- -jona. Ovo ukazuje na neobičnu stabilnost α -faza na visokim temperaturama, jer se OH^- -joni ne mogu u potpunosti ukloniti ni žarenjem do 1000 °C.

Kod svih hidrotermalno litijumiziranih uzoraka teorijski gubitak vode tokom TG analize odvija se u dva razdvojena stupnja. U prvom stupnju dolazi do otparavanja vlage apsorbovane iz vazduha tokom stajanja uzoraka i vode sadržane u amorfnoj fazi i završava se do oko 250 °C. U drugom stupnju koji počinje na oko 250 °C dolazi do otparavanja hidroksid-jona paralelno sa razlaganjem Li_2CO_3 , kojeg u uzorku ima do oko 2,5 mas. % i koji je posledica apsorpcije CO_2 iz vazduha. Razlaganje Li_2CO_3 se završava na oko 500 °C i nakon toga uzorci gube do 1 mas. % mase usled gubitka isključivo hidroksid-jona. Utvrđeno je da se veoma mali gubitak mase kod svih uzoraka nastavlja do oko 800 °C, a i dalje, što potvrđuje da uzorci čak i na veoma visokim temperaturama zadržavaju malu količinu OH^- -jona u svojoj strukturi.

DSC analizom potvrđeno je da OH^- -joni imaju ključnu ulogu za stabilizaciju $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, jer se početak gubitka hidroksid-jona podudara sa početkom transformacije α -faze. Već na oko 250 °C dolazi do spontanog faznog prelaza $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ faza sa strukturom NaCl u spinelsku strukturu, s-OH, takođe stabilizovanu hidroksid-jonima. Pokazano je da je kod uzoraka sa manjim sadržajem Li favorizovano nastajanje veće količine spinela tokom zagrevanja. Daljim zagrevanjem uzoraka dolazi do nastavka gubitka hidroksid-jona, pri čemu se nastala s-OH faza transformiše u termodinamički stabilnu fazu, spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Zaključeno je da se nastajanje $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ na ovaj način završava na oko 400 °C. Ostatak $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ne transformiše se u spinel, već prelazi u, takođe termodinamički stabilnu, $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ fazu. Navedene fazne transformacije odigravaju se do oko 650 °C, nakon čega sistem dostiže stabilnu ravnotežu. Posle toga promene u sistemima uzrokovane su reakcijama u čvrstom stanju između faza koje su već nastale.

Pokazano je da fazni prelaz $\alpha \rightarrow \text{s-OH}$ može da se identifikuje XRD analizom na osnovu proračuna apsolutnih vrednosti refleksija za ove dve faze. Korišćeni strukturni modeli za $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ i s-OH jasno pokazuju koliko različit položaj Li u strukturi može uticati na intezitete glavnih refleksija ove dve faze, čak u tolikoj meri da se nepažnjom jedna faza može identifikovati kao druga. Utvrđeno je da se ove dve faze mogu razlikovati jedino upoređivanjem apsolutnih vrednosti inteziteta refleksija. To važi za strukture dobijene hidro- i solvotermalnim tretmanom, kada je uobičajeno da se dobijaju spinelske strukture sa parametrom jedinične ćelije, a ,

dvostruko većim u odnosu na α -fazu. Apsolutne vrednosti glavnih refleksija s-OH značajno su manje u odnosu na vrednosti glavnih refleksija α -faze. Ukazano je na još jednu bitnu razliku između α -faze i s-OH, a to je da kod spinelske strukture nikada ne dolazi do istovremenog slučajnog gašenja refleksija 111 i 222, što je vrlo korisno i važno za razlikovanje ove dve faze.

Nakon žarenja uzoraka dobijenih postupkom HL na 600 °C dolazi do uređivanja β -Li₂TiO₃ faze sve do temperatura iznad 1150 °C, kada dolazi do fazne transformacije β - u γ -fazu. Zaključeno je da fazne transformacije metastabilnih α -Li_{2-x}TiO_{3-x}(OH)_x·yH₂O faza pri prvom ciklusu zagrevanja zavise isključivo od stehiometrije uzoraka. Tako je kod uzorka nLT4 pri zagrevanju iznad 600 °C bio vidljiv samo prelaz $\beta \rightarrow \gamma$ dok je kod uzorka mL4, sa manjim sadržajem Li, bilo moguće uočiti i fazni prelaz $s \rightarrow \gamma$ koji se odigrava na oko 960 °C. Kod nLT1 u prvom ciklusu zagrevanja uočene su fazne transformacije $s \rightarrow \gamma$ i $\beta \rightarrow \gamma$ na očekivanoj temperaturi od 950 °C, dok se na temperaturama iznad 1100 °C dešavaju slabo izraženi fazni prelazi $\gamma \rightarrow s$ i $s \rightarrow \text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Zaključeno je da manji sadržaj Li u α -fazi daje veći sadržaj spinela Li₄Ti₅O₁₂ u uzorku nakon hlađenja.

Pokazano je da fazne transformacije α -Li_{2-x}TiO_{3-x}(OH)_x·yH₂O faza tokom hlađenja bitno zavise od krajnje temperature zagrevanja. Fenomeni su detaljno ispitani kod uzorka nLT4 koji je tretiran na tri različite temperature (1200, 1250 i 1300 °C). U slučaju krajnje temperature od 1200 °C dešava se spontana fazna transformacija nastale γ -faze u β -fazu, odmah po započetom hlađenju, na oko 1100 °C. Ovaj spontani povratak $\gamma \rightarrow \beta$ bio je potpun, to jest ista količina toplote utrošena za $\beta \rightarrow \gamma$ prelaz oslobođena je tokom $\gamma \rightarrow \beta$ fazne transformacije. Kod temperature od 1250 °C tokom faznog prelaza $\gamma \rightarrow \beta$ oslobodila se samo polovina energije utrošene za faznu transformaciju $\beta \rightarrow \gamma$ pokazujući da povratak $\gamma \rightarrow \beta$ nije potpun. U slučaju krajnje temperature od 1300 °C fazna transformacija nastale γ -faze je dvostepena, pri čemu se kao i kod prethodnih slučajeva, pri hlađenju odigrava $\gamma \rightarrow \beta$ transformacija na oko 1100 °C i spontani prelazak ostatka $\gamma \rightarrow s$ na oko 900 °C. Usled nehomogenosti i nepotpunog topljenja sa povećanjem krajnje temperature zagrevanja odigravaju se različite preraspodele Li u sistemu. Tako je utvrđeno da što je viša krajnja temperatura na koju se uzorak zagreva,

sistem se prilikom hlađenja pomera udesno na faznom dijagramu po faznoj liniji koja vodi do eutektikuma. Ova zavisnost faznih transformacija od krajnje temperature može se koristiti za kontrolu faznog sastava i kontrolu položaja Li u strukturi dobijenih jedinjenja, što je zapravo i ključno za različite namene materijala. Kod svih uzoraka fazne transformacije odigravaju se u skladu sa faznim dijagramom iz literature za $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ sistem.

Hidrotermalna litijacija (HL) rutila. Strukturne promene rutila nakon hidrotermalne litijacije uključivale su delimičnu transformaciju rutila u anatas u uslovima hidrotermalnog tretmana, a zatim veoma slično ponašanje kao kod anatasa, s tim što u uzorcima rLT2 i rLT4 zaostaje neproreagovali rutil. Time je potvrđena manja reaktivnost rutila prema Li. Morfologija α -faza, utvrđena SEM analizom, identična je kao u slučaju litijacije anatasa, dakle u pitanju su latice koje se samoorganizuju gradeći film, dok su njihovi aglomerati u obliku cveta. Pored latica i cvetova α -faza bio je uočljiv i neproreagovali rutil. TEM analiza pokazala je da je udeo amorfne faze kod uzorka rLT4 značajno manji nego kod uzorka nLT4, što je u skladu sa rezultatima XRD analize.

Hidrotermalna litijacija mehanohemijski pripremljenog TiO_x . Hidrotermalnom litijacijom mehanohemijski pripremljenog TiO_x dobijena je smeša dve kubne faze: LiTiO_2 i TiO_x . Nastanak kubne faze LiTiO_2 praćen je smanjenjem parametra jedinične ćelije TiO_x za samo 1,2 %. Na ovaj fenomen svakako bi trebalo obratiti pažnju u budućim ispitivanjima i istražiti povratnost interkalacije Li u TiO_x , jer je kod anatasa i rutila tokom interkalacije čak i duplo manjih količina Li u rešetku materijala zapaženo značajno povećanje parametra ćelije, 4 – 5 %. S obzirom na minimalnu promenu parametra jedinične ćelije postoji realna mogućnost primene TiO_x kao elektrodnog materijala u Li-jonskim baterijama.

Utvrđeno je da sa zagrevanjem litijumiziranog TiO_x nastaje spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ i pokazano je da tokom faznih transformacija $\text{TiO}_x \rightarrow \text{LiTiO}_2 \rightarrow \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ne dolazi do suštinskih promena u strukturi ovih faza. Prilikom faznih transformacija dolazi do promene prostorne grupe, ali pošto sve tri faze imaju skoro identičnu podrešetku oksid-jona proces se svodi na preraspodelu Li i Ti u strukturi i veoma malo pomeranje atoma kiseonika.

Kontrola strukturnih karakteristika oksida titana – da ili ne? Potreban stepen kontrole strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika oksida titana uglavnom zavisi od željenih karakteristika materijala u smislu njegove potencijalne primene. Potreba za kontrolom strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika može biti više ili manje bitna, ali je u svakom slučaju uvek potrebna.

Kao elektrokeramički materijal, TiO_x ima brojne potencijalne primene. Naravno, za svaku od primena bitna je stabilnost materijala i što bolja provodnost. U teorijskom delu bilo je reči o tome da mehanizam provodnosti i temperaturni gradijent otpornosti TiO_x zavise od kristalne modifikacije, rasporeda šupljina i stehiometrije. Pokazano je da se načinom sinteze i stehiometrijom početnih smeša može kontrolisati fazni sastav i stehiometrija TiO_x , tako da se po potrebi dobije jednofazni TiO_x sa strukturom NaCl ili jednofazni monoklinični TiO_x . Pošto se ove dve faze razlikuju samo po rasporedu šupljina, nužna je veoma precizna kontrola stehiometrije TiO_x kako bi bila dobijena željena faza.

Za sintezu TiO_x sa metalnom provodnošću potrebno je da se stehiometrija kubnog TiO_x kreće u veoma uskom intervalu $x = 0,99 - 1,07$. Takođe, karakteristike kubnog TiO_x posebno zavise od broja i rasporeda šupljina u toj fazi. Za preciznu kontrolu karakteristika kubnog TiO_x je potrebno detaljno poznavanje njegove defektne strukture, a potrebna su brojna istraživanja kako bi se u potpunosti ovladalo rasporedom i uticajem šupljina na karakteristike TiO_x kao elektrokeramičkog materijala.

Kada je u pitanju primena TiO_x kao anode u Li-jonskim baterijama, prvi rezultati su više nego obećavajući, jer nema znatnijeg naprezanja strukture prilikom interkalacije Li do odnosa Li:Ti = 1, što je jedinstveni rezultat. Mišljenja smo da se proces interkalacije Li u TiO_x može lako kontrolisati, ali je za praktičnu primenu potrebno rešiti problem reaktivnosti površine materijala sa kiseonikom, koja, s druge strane, ne bi predstavljala problem u polimer-jonskim baterijama.

Precizna kontrola faznog sastava Manjelijevih faza, Ti_nO_{2n-1} , izuzetno je komplikovana, praktično nemoguća, čak i kada su u pitanju veoma sofisticirane metode sinteze. Kod ovih faza bitno je ostvariti vrednost $n = 4 - 5$ jer je tada provodnost materijala zadovoljavajuća, dok je stabilnost najbolja. Pokazano je da se delimična

kontrola na ovom nivou može lako ostvariti jednostavnim podešavanjem stehiometrije na početku reakcije tako da se Ti_2O_3 redukciono sredstvo koristi u malom višku. Međutim, važnije je ovladati metodama za kompaktiranje koje omogućavaju dobar kontakt između čestica elektrokermike kako bi provodnost bila što bolja. Zaključeno je da nije poželjno da čestice budu previše male, tj. nanometarskih dimenzija, već da su na mikronivou, ali je bitna što ravnomernija raspodela veličina čestica radi dobre homogenizacije i ostvarivanja što boljeg kontakta između čestica prilikom kompaktiranja materijala.

Spinel $Li_4Ti_5O_{12}$, kao komercijalni materijal od izuzetne je važnosti i na njegovim specifičnim karakteristikama zasniva se princip rada najnaprednijih, tzv. „long-life“ Li-jonskih baterija. Njegova specifična strukturna karakteristika jeste da dopušta interkalaciju 3 jona Li^+ po jediničnoj ćeliji bez značajnog naprezanja strukture, što omogućava veći broj punjenja i pražnjenja baterije. Mana ovog materijala jeste manji kapacitet u poređenju sa ostalim komercijalnim materijalima. Za što bolje karakteristike $Li_4Ti_5O_{12}$ potrebno je optimizovati faznu čistoću i veličinu čestica ovog materijala. Iskustva drugih autora takođe pokazuju da je ovo veoma težak izazov. Ipak, očigledno je da je nekim određenim metodama, koje su zaštićene intelektualnim pravima, moguće ostvariti ovu kontrolu, s obzirom na to da je ovaj materijal već komercijalna anoda u Li-jonskim baterijama. Pokazano je da je za sintezu $Li_4Ti_5O_{12}$ najbolja reakcija u čvrstom stanju.

Interkalacija Li u nanoanatas veoma je bitna oblast istraživanja, jer se takav anatas smatra obećavajućim materijalom za praktičnu primenu kao anode u Li-jonskim baterijama. Za sada je kapacitet interkalacije Li u anatas mali, a dolazi i do niza strukturnih transformacija prilikom ulaženja Li u kristalnu rešetku. Međutim, kod anatasa nanometarskih dimenzija, pogotovu u obliku tankih filmova, znatno se povećava kapacitet interkalacije Li.

Prilikom hemijske, hidrotermalne interkalacije velike količine Li u anatas dolazi do nastajanja metastabilnih kubnih $\alpha-Li_{2-x}TiO_{3-x}(OH)_x \cdot yH_2O$ faza. Ono što je posebno važno jeste da se α -faze koje nastaju hidrotermalnom litijacijom anatasa već na temperaturi od 250 °C strukturno transformišu u spinelsku strukturu, tako da postoji mogućnost ostvarivanja kontrole nad niskotemperaturnom i „low-cost“ sintezom važnog

komercijalnog materijala $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Pored toga, faze koje nastaju tokom faznih transformacija $\alpha\text{-Li}_{2-x}\text{TiO}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ zavise od stehiometrije početnog uzorka ali i od temperature. To znači da se precizno kontrolisanim termičkim tretmanima može diktirati položaj Li u Ti–O rešetki sa ciljem dobijanja različitih materijala za različite namene. Na primer, kao što je već rečeno, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, zatim $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ koji sa svojom slojevitom strukturom predstavlja idealnog kandidata za „domaćina“ u Li-jonskim baterijama, potom Li_2TiO_3 koji se koristi kao omotač i generator vodonika kod tricijum i deuterijum oplodnih nuklearnih reaktora.

Kontrola strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika oksida titana, kada je u pitanju praktična primena ovih materijala, u velikoj meri je već ostvarena, dok su dalji izgledi za nove primene veoma obećavajući, naravno, ukoliko istraživanja budu konkretno usmerena i podržana i stručno i finansijski.

L I T E R A T U R A

- [1] S. T. Holgate, J. M. Samet, H. S. Horen, R. L. Maynard, *Air pollution and health*, Academic Press, San Diego, USA, 1999, ISBN 0-12-352335-4.
- [2] M. L. McKinney, R. M. Schoc, *Environmental science: systems and solutions*, third edition, Jones and Bartlet Publishers, Mississauga, Canada, 2003, ISBN 0-7637-0918-2.
- [3] P. Nicolopoulou-Stamati, L. Hens, V. Howard, *Environmental health impacts of transport and mobility*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006, ISBN 1-4020-4307-4.
- [4] R. Dell, D. Anthony, J. Rand, *Understanding batteries*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain, 2001, ISBN 0-85404-605-4.
- [5] *Bolder Technologies Pte Ltd.*, <http://www.boldertmf.com/>, pristupljeno 25. oktobra 2010.
- [6] *Axion Power International, Inc.*, <http://www.axionpower.com/>, pristupljeno 8. decembra 2010.
- [7] *Atraverda Limited*, <http://www.atraverda.com/>, pristupljeno 10. decembra 2010.
- [8] W. S. Harris, *PhD Thesis UCRL-8331*, 1958, University of California, Berkeley.
- [9] M. S. Whittingham, *Progres in Solid State Chemistry*, 1978, **12**, 41.
- [10] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 1980, **15**, 783.
- [11] M. M. Tackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 1983, **18**, 461.
- [12] A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics: materials, properties, applications*, second edition, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 2003, ISBN 0471 0471 49747 9.
- [13] J. L. Murray, H. A. Wriedt, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1967, **8**, 148.
- [14] J. R. Smith, F. C. Walsh, L. Clarke, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, **28**, 1021 i navedene reference.
- [15] Aaron Wold, *Chemistry of Materials*, 1993, **5**, 280.

- [16] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **49**, 1 i navedene reference.
- [17] Michael Grätzel, *Inorganic Chemistry*, 2005, 44, 6841 i navedene reference.
- [18] V. Barsukov, F. Beck, *New promising electrochemical systems for rechargeable batteries*, NATO ASI Series, 3. High Technology- vol 6, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, *ISBN 0-7923-3948-7*.
- [19] Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff, J. Liu, *Journal of Power Sources*, 2009, **192**, 588.
- [20] P. C. S. Hayfield, *Development of a new Material – Monolithic Ti₄O₇ Ebonex Ceramics*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002, *ISBN 0-85404-984-3*.
- [21] K. Ozawa, *Lithium-ion rechargeable batteries: materials, technology and new application*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2009, Weinheim, *ISBN 978-3-527-31983-1*.
- [22] G. Bergerhoff, R. Hundt, R. Sievers, I. D. Brown, The inorganic crystal structure data base, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1983, **23**, 66.
- [23] D. Watanabé, J. R. Castles, A. Jostsons, A. S. Malin, *Acta Crystallographica*, 1967, **23**, 307 i navedene reference.
- [24] U. Kuylenstierna, A. Magneli, *Acta Chemica Scandinavica*, 1956, **10**, 1195.
- [25] B. -O. Marinder, *Chemica Scripta*, 1981, **18**, 169.
- [26] A. A. Valeeva, A. A. Rempel', A. I. Gusev, *Inorganic Materials*, 2001, **37**, 603.
- [27] A. A. Valeeva, A. I. Gusev, *Physics of the Solid State*, 2006, **48**, 1689.
- [28] A. I. Gusev, A. A. Valeeva, *Physics of the Solid State*, 2003, **45**, 1242.
- [29] S. P. Denker, *Journal of Applied Physics*, 1965, **37**, 142.
- [30] E. Wainer, M. A. Stainberg, A. A. Topinka, *US Patent No. 2,681,847*, 1954.
- [31] W. T. Cawe, A. H. Hercog, *US Patent No. 2,733,133*, 1956.

- [32] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magneli, *Acta Chemica Scandinavica* 1957, **11**, 1641.
- [33] J. K. Hulm, C. K. Jones, R. A. Hein, J. W. Gibson, *Journal of the Low Temperature. Physics*, 1972, **7**, 291.
- [34] D. Shibuta, S. Kobayashi, M. Yoshizumi, H. Arai, *US Patent No. 4,668,501*, 1987.
- [35] E. Wainer, C. Heights, M. E. Sibert, G. Heights, *US Patent No. 2,707,168*, 1950.
- [36] V. Boldyrev, K. Tkáčová, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2000, **8**, 121.
- [37] R. B. Schwarz, R. P. Petrich, C. K. Saw, *Journal of Non-crystalline Solids*, 1985, **76**, 281.
- [38] C. Politis, *Physica*, 1985, **135B**, 286.
- [39] E. Hellstern, L. Schultz, *Applied Physics Letters*, 1986, **48**, 124.
- [40] J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *Journal of Materials Science*, 1999, **34**, 5293.
- [41] A. C. Dood, T. Tsuzuki, P. G. McCormick *Materials Science Engineering A* 301, 54-58, 2001.
- [42] L. M. Cukrov, T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *Scripta Materialia*, 2001, **44**, 1787.
- [43] T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *Scripta Materialia*, 2001, **44**, 1731.
- [44] T. Tsuzuki, J. Ding, P. G. McCormick, *Physica B*, 1997, **239**, 378.
- [45] J. Benjamin, *Metallurgical and Materials Transactions*, 1970, **10**, 2943.
- [46] V. V. Boldyrev, *Russian Chemical Reviews*, 2006, **75**, 177.
- [47] V. B. Baez, J. E. Graves, D. Pletcher, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, **340**, 273.

- [48] J. E. Graves, D. Pletcher, R. L. Clarke, F. C. Walsh, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, **21**, 848.
- [49] P. C. S. Hayfield, *US Patent 4,422,917*, 1983.
- [50] François Cardelli, *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, Springer-Verlag, London, 2001, ISBN 1852331682.
- [51] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, *Acta Chemica Scandinavica* 1957, **11**, 1653.
- [52] S. Andersson, B. Collen, G. Kruuse, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, Herbert Pestmalis and Stig Asbrink, *Acta Chemica Scandinavica*, 1957, **11**, 1653.
- [53] Y. Le Page, P. Strobel, *Journal of the Solid State Chemistry*, 1982, **43**, 314.
- [54] Y. Le Page, P. Strobel, *Journal of the Solid State Chemistry*, 1982, **44**, 273.
- [55] Y. Le Page, P. Strobel, *Journal of the Solid State Chemistry*, 1983, **47**, 6.
- [56] Y. Le Page, M. Marezio, *Journal of the Solid State Chemistry*, 1984, **53**, 13.
- [57] M. Marezio, D. Tranqui, S. Lakkis, C. Schlenker, *Physical Review B*, 1977, **16**, 2811.
- [58] R. Bartholomew, D. Frankl, *Physical Review*, 1969, **187**, 828.
- [59] F. C. Walsh, R. G. A. Wills, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 6342.
- [60] S. Y. Park, S. I. Mho, E. O. Chi, Y. U. Kwon, L. H Yeo, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 1995, **16**, 82.
- [61] R. J. Pollock, J. F. Houlihan, A. N. Bain, B. S. Coryea, *Materials Research Bulletin*, 1984, **19**, 17.
- [62] K. Ellis, A. Hill, J. Hill, A. Loyns, T. Partington, *Journal of Power Sources*, 2004, **136**, 366.
- [63] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **37**, 238.
- [64] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, **1**, 1. i navedene reference.

- [65] J. F. Banfield, David R. Veblen, *American Mineralogist*, 1992, **77**, 545.
- [66] D. T. Cromer, K. Herrington, *Journal of the American Chemical Society*, 1955, **77**, 4708.
- [67] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *Journal of the American Chemical Society*, 1996, **118**, 6716.
- [68] W. H. Baur, *Acta Crystallographica*, 1961, **14**, 214.
- [69] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, *Materials Research Bulletin*, 1980, **15**, 1129.
- [70] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Takei, *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, **113**, 27.
- [71] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *Journal of Solid State Chemistry*, 1989, **81**, 78.
- [72] P. Y. Simons, F. Dacheille, *Acta Crystallographica*, 1967, **23**, 334.
- [73] H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Shimomura, K. Kusaba, *Science*, 1991, **251**, 786-788.
- [74] R. van de Krol, A. Goossens, E. A. Meulenkaamp, *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, **146**, 3150.
- [75] R. van de Krol, A. Goossens, E. A. Meulenkaamp, *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**, 2235.
- [76] A. Henningsson, M. P. Andersson, P. Uvdal, H. Siegbahn, A. Sandell, *Chemical Physics Letters*, 2002, **360**, 85.
- [77] V. Luca, T. L. Hanley, N. K. Roberts, R. F. Howe, *Chemistry of Materials*, 1999, **11**, 2089.
- [78] M. Wagemaker, A. P. M. Kentgens, F. M. Mulder, *Nature*, 2002, **418**, 397.
- [79] M. Wagemaker, G. J. Kearley, A. A. van Well, H. Mutka, F. M. Mulder, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **125**, 840.

- [80] G. Sudant, E. Baudrin, D. Larcher, J-M. Tarascon, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 1263.
- [81] O. V. Velychko, I. V. Stasyuk, *Condensed Matter Physics*, 2009, **12**, 249-266.
- [82] M. V. Koudriachova, S. W. de Leeuw, N. M. Harrison, *Physical Review B*, 2004, **69**, 054106.
- [83] M. Wagemaker, W. J. H. Borghols, F. M. Mulder, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 4323.
- [84] S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda, T. Esaka, *Solid State Ionics*, 1999, **123**, 165.
- [85] T. Ohzuku, Z. Takehara, S. Yoshizawa, *Electrochimica Acta*, 1979, **24**, 219.
- [86] W. J. Macklin, R. J. Neat, *Solid State Ionics*, **53-56**, 694.
- [87] M. V. Koudriachova, S. W. de Leeuw, N. M. Harrison, *Chemical Physics Letters*, 2003, **371**, 150.
- [88] W. J. H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont, E. M. Kelder, F. M. Mulder, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 2949.
- [89] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Advanced Materials*, 1999, **11**, 1307.
- [90] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, 1998, **14**, 3160.
- [91] Q. Chen, W. Zhou, G. H. Du, L. M. Peng, *Advanced Materials*, 2002, **14**, 1208.
- [92] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, L. M. Peng, *Applied Physics Letters*, **79**, 2001, 3702.
- [93] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**, 2286.
- [94] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. García, P. G. Bruce, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 862.

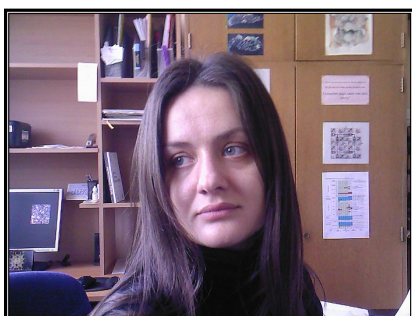
- [95] Y. X. Zhang, G. H. Li, Y. X. Jin, Y. Zhang, J. Zhang, L. D. Zhang, *Chemical Physics Letters*, 2002, **365**, 300.
- [96] G. H. Du, Q. Chen, P. D. Han, Y. Yu, L. M. Peng, *Physical Review B*, 2003, **67**, 035323.
- [97] Y. V. Kolen'ko, A. A. Burukhin, B. R. Churagulov, N. N. Oleynikov, *Materials Letters*, 2003, **57**, 1124.
- [98] D. Fattakhova, V. Petrykin, J. Brus, T. Kostlánová, J. Dedecek, P. Krtil, *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 1877.
- [99] C. Jiang, E. Hosono, M. Ichihara, I. Honma, H. Zhou, *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155**, A553.
- [100] K. M. Colbow, J. R. Dahn, P. R. Haering, *Journal of Power Sources*, 1989, **26**, 397.
- [101] E. Ferg, R. J. Gummov, A. de Kock, *Journal of Electrochemical Society*, 1994, **141**, L147.
- [102] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *Journal of Electrochemical Society*, 1995, **142**, 1431.
- [103] L. Aldon, P. Kubiak, M. Womes, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, J. L. Tirado, J. I. Corredor, C. Perez Vicente, *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 5721.
- [104] K. Ariyoshi, R. Yamato, T. Ohzuku, *Electrochimica Acta*, 2005, **51**, 1125.
- [105] L. Yao, S. Xie, C.H. Chen, Q.S. Wang, J.H. Sun, Y.L. Li, S.X. Lu, *Electrochimica Acta*, 2005, **50**, 4076.
- [106] M. Kalbáč, M. Zúkalová, L. Kavan, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2003, **8**, 2.
- [107] Y. H. Rho, K. Kanamura, *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **1**, A106.
- [108] K. Kanamura, N. Akutagawa, K. Dokko, *Journal of Power Sources*, 2005, **146**, 86.

- [109] Y. H. Rho, K. Kanamura, M. Fujisaki, J. Hamagami, S. Suda, T. Umegaki, *Solid State Ionics*, 2002, **151**, 151.
- [110] P. Birke, F. Salam, S. Doring, W. Weppner, *Solid State Ionics*, 1999, **118**, 149.
- [111] Y. Abe, E. Matsui, M. Senna, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, **68**, 681.
- [112] A. Guerfi, P. Charest, K. Konoshita, M. Perrier, K. Zaghbi, *Journal of Power Sources*, 2004, **126**, 163.
- [113] G. Wang; J. Xu; M. Wen; R. Cai; R. Ran, Z. Shao, *Solid State Ionics*, 2008, **179**, 946.
- [114] R. G. Garvey, *Powder Diffr.* 1986, **1**, 114.
- [115] W. Kraus, G. Nolze, *PowderCell for Windows*, V2.4, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, 2000.
- [116] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, 2nd ed., Wiley, New York, 1974, p. 687.
- [117] D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostsons, A.S. Malin, *Acta Crystallographica*, 1967, **23**, 307.
- [118] A. A. Valeeva, A. A. Rempel', A. I. Gusev, *Inorganic Materials*, 2001, **37**, 603.
- [119] A. I. Gusev, A. A. Valeeva, *Physics of Solid State*, 2003, **45** 1242.
- [120] J. L. Murray, H. A. Wriedt, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1987, **8**, 148.
- [121] C. Leung, M. Weinert, P. B. Allen, R. M. Wentzcovitch, *Physics Review B*, 1996, **54**, 7857.
- [122] J. Graciani, A. Márquez, J. F. Sanz, *Physics Review B*, 2005, **72**, 7857.
- [123] P. G. Wahlbeck, P.W. Gilles, *Journal of American Ceramic Society*, 1966, **49**, 180.
- [124] W. H. Kao, *Journal of Power Sources*, 1998, **70**, 8.

- [125] J. R. Smith, F. C. Walsh, R. L. Clarke, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, **28**, 1021.
- [126] R. J. Pollock, J. F. Houlihan, A. N. Bain, B. S. Coryea, *Materials Research Bulletin*, 1984, **19**, 17.
- [127] F. C. Walsh, R. G. A. Wills, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 6342.
- [128] P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. O. Fourcade, P. E. Lippens, J. C. Jumas, *Journal of Power Sources*, 2003, **119**, 626.
- [129] Y. J. Hao, Q. Y. Lai, J. Z. Lu, H. L. Wang, Y. D. Chen, X. Y. Ji, *Journal of Power Sources*, 2006, **158**, 1358.
- [130] P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Villano, *Solid State Ionics*, 2001, **144**, 185.
- [131] D. Wang, N. Ding, X. Song, C. Chen, *Journal of Materials Science*, 2009, **44**, 198.
- [132] Y. Guo-Feng, L. Guang-She, L. Li-Ping, F. Hai-Sheng, *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2009, **28**, 1393.
- [133] K. Nakahara, R. Nakajima, T. Matsushima, H. Majima, *Journal of Power Sources*, 2003, **117**, 131.
- [134] M. Ganesan, M. Dhananjeyan, K. Sarangapani, N. Renganathan, *Journal of Electroceramics*, 2007, **18**, 329.
- [135] V. Berbenni, A. Marini, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, **70**, 437.
- [136] C. Shen, X. Zhang, Y. Zhou, H. Li, *Materials Chemical Physics*, 2003, **78**, 437.
- [137] M. W. Raja, S. Mahanty, M. Kundu, R. N. Basu, *Journal of Alloy Compounds*, 2009, **468**, 258.
- [138] E. Antolini, *Journal of Materials Science Letters*, 1994, **13**, 1599.
- [139] E. Antolini, M. Ferretti, *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, **117**, 1.

- [140] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *Journal of Applied Crystallography*, 1977, **10**, 73.
- [141] A. Laumann, K. T. Fehr, M. Wachsmann, M. Holzapfel, B. B. Iversen, *Solid State Ionics*, 2010, **181**, 1525.
- [142] A. Laumann, K. T. Fehr, H. Boysen, M. Hölzel, M. Holzapfel, *Zeitschrift für Kristallographie*, 2011, **226**, 53.
- [143] J. L. Lyon, D. A. Fleming, M. B. Stone, P. Schiffer, M. E. Williams, *Nano Letters*, 2004, **4**, 719.
- [144] J. I. Park, J. Cheon, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**, 5743.
- [145] F. G. Aliev, M. A. Correa-Duarte, A. Mamedov, J. W. Ostrander, M. Giersig, L. M. Liz-Marzán, N. A. Kotov, *Advanced Materials*, 1999, **11**, 1006.
- [146] L. T. Kuhn, A. Bojesen, L. Timmermann, M. M. Nielsen, S. Mørup, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14**, 13551.
- [147] A. Laumann, K. M. Ørnsbjerg Jensen, C. Tyrsted, M. Bremholm, K. T. Fehr, M. Holzapfel, B. B. Iversen, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, **14**, 2221.
- [148] K. Mukai, K. Sasaki, T. Hashimoto, A. Suzuki, T. Hoshino, T. Terai, *Fusion Engineering and Design*, DOI: 10.1016/j.fusengdes.2011.01.054.
- [149] J. C. Mikkelsen, *Journal of the American Ceramic Society*, 1980, **63**, 331.
- [150] G. Izquierdo, A. R. West, *Materials Research Bulletin*, 1980, **15**, 1655.
- [151] N. V. Tarakina, T. A. Denisova, L. G. Maksimova, Y. V. Baklanova, A. P. Tyutyunnik, I. F. Berger, V. G. Zubkov, G. Van Tendeloo, *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, 2009, **30**, 375.

BIOGRAFIJA



Ivana Veljković (devojačko prezime Živanović) rođena je 24. decembra 1980. godine u Gornjem Milanovcu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju opšteg smera. Na Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu upisala se 1999, a diplomirala je 2005. godine. Školske 2005/06. god. Ivana Veljković upisala je postdiplomske studije na TMF-u, Katedra za opštu i neorgansku hemiju, a sledeće godine prešla je na odgovarajuće doktorske studije.

Naučno-istraživački rad Ivane Veljković karakterističan je po multidisciplinarnom pristupu i skoncentrisan je na okside titana, kao materijale budućnosti. Osnovna oblast interesovanja jeste mogućnost primene binarnih i ternarnih oksida titana u uređajima za skladištenje i konverziju obnovljive energije, kao što su litijum-jonske baterije, olovni akumulatori i bojom poboljšane solarne ćelije (engl. dye sensitized solar cells). Deo istraživanja Ivane Veljković usmeren na razvijanje metoda za proizvodnju nanostrukturnih materijala sa velikom specifičnom površinom polazeći od TiO_2 sa ciljem optimizacije postupka za dobijanje efikasnih fotokatalizatora, posebno za prečišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije, kao i za tzv. samočišćeće materijale i stakla (engl. self-cleaning materials and glass).

Pored orijentisanosti ka fundamentalnom razvoju i unapređivanju veoma bitnih tehnologija za konverziju i skladištenje energije, Ivana Veljković istovremeno je zainteresovana i bavi se unapređivanjem veština upravljanja transferom tehnologije u smislu licenciranja tehnologije i organizacije tzv. „spin-off“ i „spin-out“ preduzeća. Transfer tehnologije kroz formiranje ovakvih preduzeća omogućava da intelektualna prava delom ostaju Univerzitetu na kojem je istraživanje sprovedeno, a delom pripadaju kompaniji koja ulaže u dalji razvoj tehnologije. Ivana Veljković smatra da će ovakav pristup istraživanjima u budućnosti biti presudan za održivost ulaganja u naučno-istraživačke aktivnosti i finansijske prihode naučno-istraživačkih institucija u Srbiji.

LinkedIn profil: <http://rs.linkedin.com/in/ivanaveljkovich>

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisana Ivana (Zdravko) Veljković

Broj upisa: *DS 34/06*

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

**„KONTROLA STRUKTURNIH I MIKROSTRUKTURNIH KARAKTERISTIKA
BINARNIH I TERNARNIH OKSIDA TITANA ZA PRIMENU
U OBNOVLJIVIM IZVORIMA ENERGIJE“**

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranta

U Beogradu, *06. 04. 2012.*

Ivana Veljković

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Ivana Veljković

Broj upisa: *DS 34/06*

Studijski program: Hemija i hemijska tehnologija

Naslov rada:

„KONTROLA STRUKTURNIH I MIKROSTRUKTURNIH KARAKTERISTIKA
BINARNIH I TERNARNIH OKSIDA TITANA ZA PRIMENU
U OBNOVLJIVIM IZVORIMA ENERGIJE“

Mentor: dr Dejan Poleti, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta

Potpisana Ivana (Zdravko) Veljković

izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranta

U Beogradu, *06.04.2012.*

Ivana Veljković

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranta

U Beogradu, 06.04.2012.

Albana Bećević