

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Sanja S. Milošević

**Primena VO₂(B) kao
katalizatora u reakciji dehidriranja MgH₂
i kao interkalatnog materijala u
litijumskim baterijama**

Doktorska Disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Sanja S. Milošević

**Usage of $\text{VO}_2(\text{B})$ as
a catalyst in the dehydration reaction of
 MgH_2 and as an intercalate material in
lithium batteries**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Mentori:

Dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Jasmina Grbović Novaković, naučni savetnik,

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča",

Članovi komisije:

Dr Ivana Stojković Simatović, docent

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Slavko Mentus, redovni član SANU i redovni profesor u penziji

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Datum odbrane

_____, Beograd.

Ova teza je urađena u okviru Laboratorije za materijale INN "Vinča", Univerziteta u Beogradu, pod rukovodstvom dr Jasmine Grbović Novaković (Projekat III45012, podprojekat „*Eksperimentalna i teorijska istraživanja materijala za skladištenje vodonika*“) i Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, pod rukovodstvom prof. dr Nikole Cvjetićanina. Deo disertacije koji se bavi ispitavanjem materijala za skladištenje materijala Sivertovom volumetrijskom metodom, urađen je na Fakultetu za fiziku i astronomiju, Univerziteta u Bolonji, Italija, u okviru COST akcije MP1103 „*Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage*“ pod nadzorom prof. Dr Luke Paskvini (Luca Pasquini). Ovom prilikom im se zahvaljujem na idejama, sugestijama i savetima tokom izvođenja eksperimenata i interpretacije rezultata tokom izrade ove disertacije, a posebno im zahvaljujem na znanjima koja su mi nesebično preneli u toku proteklih godina.

Kolegama u okviru grupe dr Ljiljani Matović, dr Sandri Kurko, mast. Željki Rašković-Lovre, mast. Radojki Vujasin, dr Anđelki Đukić, dr Igoru Milanoviću i dr Nikoli Novakoviću, kao i kolegamicama sa Fakulteta za fizičku hemiju dr Ivani Stojković Simatović i dr Milici Vujković sam neizmerno zahvalna na saradnji, sugestijama i savetima tokom eksperimentalnog rada i interpretaciji rezultata, kao i na dugogodišnjoj prijateljskoj podršci.

Zahvaljujem kolegama koje su mi pružile pomoć u sledećim analizama:

dr Ani Mraković (INN „Vinča“, Beograd) za analizu uzoraka metodom infracrvene spektroskopije,

dr Nebojši Romčeviću (Institut za fiziku, Beograd) za snimanje spektara ramanskom spektroskopijom

dr Draganu Rajnoviću (Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad) za snimanje uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

Na kraju, zahvaljujem svojoj porodici na pruženoj podršci tokom svih proteklih godina i njima posvećujem ovu tezu.

Naslov disertacije

Primena VO₂(B) kao katalizatora u reakciji dehidriranja MgH₂ i kao interkalatnog materijala u litijumskim baterijama

Rezime

Četiri polimorfa vanadijum-dioksida privlače pažnju zbog svojih jedinstvenih osobina, dok je polimorf VO₂(B) posebno interesantan zbog katalitičkih i elektrohemijskih osobina. VO₂(B) monoklinični polimorf, pored toga što se koristi kao katalizator, privlači pažnju naučnika i ispituje se njegova primena kao elektrodnog materijala u litijum-jonskim baterijama.

Cilj ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućih primena VO₂(B). U prvom delu disertacije, ispitan je uticaj katalitičkih osobina VO₂(B) na desorpciju vodonika iz MgH₂, dobro poznatog čvrstog medijuma za skladištenje vodonika. U drugom delu disertacije VO₂(B) je ispitan kao potencijalni anodni materijal u Li-jonskim baterijama.

Kao katalizator, VO₂(B) je dodavan u različitim masenim procentima osnovnom materijalu MgH₂, a zatim je vršeno mehaničko mlevenje ovih uzoraka da bi se postigla ravnomerna distribucija katalizatora u osnovni materijal. Kao rezultat korišćenja dva različita mehanička mlina i variranjem koncentracija katalizatora, dobijene su dve serije uzoraka. Uzorci su zatim ispitivani metodama rendgenostrukturne analize, skenirajuće elektronske mikroskopije i laserskim određivanjem raspodele veličine čestica, radi utvrđivanja fazne i morfološke strukture. Termalnim metodama analize su zatim ispitivane desorpcione osobine uzoraka. Utvrđene su najoptimalnije koncentracije i parametri za dobijanje najboljih desorpcionih rezultata. Postignuto je smanjenje desorpcione temperature za oko 60°C u odnosu na čist MgH₂. Zatim je izvršeno cikliranje uzoraka na različitim temperaturama i pritiscima, a različitim kinetičkim modelima izračunate su prividne energije aktivacije za disocijaciju vodonika koje iznose 54kJ/mol i 65kJ/mol. Uzorci su ispitani metodama ramanske i infracrvene spektroskopije i zaključeno je da se desorpcija odvija preko multivalentnog sistema VO₂/VH₂. Zaključeno je da su postignute odlične sorpcione osobine uzoraka i veoma brza kinetika (~94% desorbovanog vodonika za samo 85 sekundi na 360°C/1bar) zahvaljujući mehaničkom mlevenju u visoko-energetskom mlinu sa katalizatorom

VO₂(B) čija sposobnost lake promene valentnog stanja igra ključnu ulogu u ovom sistemu. VO₂(B) je zatim ispitivan kao anodni materijal u litijum jonskim baterijama sa vodenim elektrolitom, a zatim i sa organskim elektrolitom. Ispitana je specifična električna provodljivost VO₂(B) kao još jedna metoda karakterizacije materijala. Metodom ciklične voltametrije u troelektrodnom sistemu, ispitana je elektrohemijaska aktivnost VO₂(B) u zasićenom vodenom rastvoru LiNO₃. Kao rezultat, dobijena je jednostepena interkalacija i deinterkalacija litijumovih jona u VO₂(B) sa stabilnim kapacitetom tokom pet ciklusa. Vodena baterija je sklopljena od VO₂(B) kao anode i LiCr_{0,15}Mn_{0,85}O₄ kao katode sa separatorom natopljenim zasićenim rastvorom LiNO₃. Čelija je ciklirana najpre pri gustini struje od 50mA/g i pošto je čelija pokazala kapacitet od 177mAh/g koji je tokom 50 ciklusa opao za samo 5%, dalja cikliranja su vršena pri gustinama struje od 100, 150, 200, 500 i 1000mA/g. Stabilnost kapaciteta je potvrđena i pri visokim gustinama struje, a dobijene su vrednosti kapaciteta od: 161, 148, 140, 117, i 92mAh/g redom. Zatim je sklopljena čelija od VO₂(B) u sprezi sa kompozitom olivin/C u organskom elektrolitu. Iako je ova čelija pokazala nešto niže vrednosti kapaciteta, još jednom je potvrđena visoka stabilnost materijala koja je posledica morfoloških i mikro-strukturnih osobina, kao i visoke specifične provodljivosti VO₂(B). Zaključeno je da zbog odličnih elektrohemijskih osobina, VO₂(B) može da podnese izuzetno visoke struje punjenja i pražnjenja u zasićenom vodenom rastvoru LiNO₃ sa odličnim zadržavanjem kapaciteta tokom cikliranja.

Ključne reči: VO₂(B), hidrotermalna sinteza, mehaničko mlevenje, kataliza, MgH₂, skladištenje vodonika, adsorpcija, desorpcija, kinetika, anodni materijal, elektrohemijske osobine, organska Li-jonska baterija, vodena Li-jonska baterija.

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala i Fizička hemija–Elektrohemija

UDK broj:

Title

Usage of VO₂(B) as a catalyst in the dehydration reaction of MgH₂ and as an intercalate material in lithium batteries.

Abstract

Four polymorphs of vanadium-dioxide draw attention because of their unique properties, while polymorph VO₂(B) is interesting because of its catalytic and electrochemical properties. Eventhough monoclinic polymorph VO₂(B) draws attention of a scientific comunity primary as a catalyst, there is also considerable interest in its application as an electrode material in Li-ion batteries.

The aim of this dissertation is to investigate possible applications of VO₂(B) as a catalyst for dehydration reaction of MgH₂ and as an intercalate material in lithium batteries. The first part of dissertation deals with catalytic activity of VO₂(B) while in the second part of dissertation VO₂(B) has been examined as a potential anode material in Li-ion batteries.

As a catalyst, VO₂(B) was added in different weight ratios to a base material (MgH₂), and mechanically milled in order to achieve an even distribution of catalyst in MgH₂ base material. As a result of using two different mechanical mills and various catalyst concentrations, two series of materials were produced. Afterward, samples were examined by X-ray diffraction method, scanning electronic microscopy and laser scattering particle size distribution analyzer, in order to determine the phase and morphological structure. Desorption properties of materials were investigated by methods of thermal analysis. The optimal concentration and parameters were determined for achieving the best desorption results. The reduction of desorption temperature of about 60°C was achieved compared to desorption temperature of pure MgH₂. Subsequently, cycling of samples was carried out at different temperatures and pressures. Using different kinetic models, apparent activation energies for desorption were determined: 54kJ/mol and 65kJ/mol. Raman and infrared spectroscopic methods were applied and it was concluded that desorption occurs via VO₂/VH₂ multivalent system. It was concluded that great sorption properties and very fast kinetics (~94% of hydrogen was desorbed in just 85 seconds at 360°C/1bar) were achieved thanks to

highly energetic milling with VO₂(B) as a catalyst. VO₂(B), with its specific characteristic to easily change valence states, plays a crucial role in this system.

In the second part of dissertation, VO₂(B) was examined as an anode material for lithium ion batteries with both, aqueous electrolyte and an organic electrolyte. Specific electric conductivity of VO₂(B) was measured as another method for material characterization. Using cyclic voltammetry method in a three-electrode system, electrochemical activity of VO₂(B) in a saturated aqueous solution of LiNO₃ was measured. One-step intercalation and deintercalation of lithium ions in VO₂(B) was obtained, with a stable capacity during five cycles. An aqueous battery was assembled from VO₂(B) as an anode and from LiCr_{0,15}Mn_{0,85}O₄ as a cathode with a separator soaked in saturated solution of LiNO₃. The cell was primarily cycled at current density of 50mA/g and the capacity of 177mAh/g was measured, which during 50 cycles dropped only by 5%. Afterward, cell was cycled at current density of 100, 150, 200, 500 and 1000mA/g. The capacity remained stable even at high current densities, and values of 161, 148, 140, 117 and 92mAh/g were obtained. Then, another cell is assembled containing VO₂(B) coupled with composite olivine/C in organic electrolyte. Although this cell showed lower capacity values, once again high stability of VO₂(B) capacity was confirmed as a consequence of morphological and microstructural properties, and because of its high specific conductivity as well. It was concluded that because of its great electrochemical characteristics, VO₂(B) can be subjected to very high charging/discharging current densities in aqueous LiNO₃ solution and still maintain stable capacity during cycling.

Key words: VO₂(B), hydrothermal synthesis, mechanical milling, catalysis, MgH₂, hydrogen storage, adsorption, desorption, kinetics, anode material electrochemical properties, organic Li-ion battery, aqueous Li-ion battery.

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of materials and Physical Chemistry–Electrochemistry

UDC number:

SADRŽAJ

PREDGOVOR	1
1. UVOD	4
1.1. VANADIJUM DIOKSID: VO ₂ (B).....	4
1.1.1. Polimorfizam i struktura	4
1.1.2. VO ₂ (B) kao katalizator.....	7
1.1.3. VO ₂ (B) kao interkalatni materijal	8
1.2. MAGNEZIJUM HIDRID KAO MATERIJAL ZA SKLADIŠTENJE VODONIKA.....	10
1.2.1. Skladištenje vodonika u kompozitima MgH ₂ -oksid.....	14
1.2.2. Kinetički parametri	18
1.3. Li-JONSKE BATERIJE	19
1.3.1. Elektrolitički rastvori u Li-jonskim baterijama	21
1.3.2. Pozitivni i negativni elektroodni materijali u Li-jonskim baterijama	23
1.3.3. Vanadijum-dioksid u vodenim Li-jonskim baterijama.....	25
2. CILJ RADA.....	28
3. EKSPERIMENTALNE METODE	30
3.1. SINTEZA MATERIJALA	30
3.1.1. Solvotermalna sinteza VO ₂ (B).....	30
3.1.2. Metoda mehaničkog mlevenja	31
3.2. METODE KARAKTERIZACIJE.....	31
3.2.1. Rendgenostruktorna analiza prahova	31
3.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	32
3.2.3. Lasersko određivanje raspodele veličine čestica.....	33
3.2.4. FTIC – Prigušena totalna refleksija.....	33
3.2.5. Ramanska spektroskopija.....	34
3.2.6. Termalna analiza	35
3.2.6.1. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	35
3.2.6.2. Sivertova volumetrijska metoda analize sorpcije vodonika.....	35
3.2.6.3. Kinetički parametri i modeli.....	39
3.2.7. Elektrohemijaska merenja.....	43
3.2.7.1. Specifična električna provodljivost	43
3.2.7.2. Ciklična voltometrija	43
3.2.7.3. Galvanostatsko cikliranje.....	44
4. REZULTATI I DISKUSIJA	45
4.1. MORFOLOŠKA I MIKROSTRUKTURNA ANALIZA VO ₂ (B).....	45

4.2. MgH ₂ -VO ₂ (B) MATERIJAL ZA SKLADIŠTENJE VODONIKA	45
4.2.1. Morfološka i mikrostrukturna analiza MgH ₂ -VO ₂ (B)	46
4.2.1.1. RSA analiza serije uzoraka pripremljenih u <i>TURBULA mlinu</i>	46
4.2.1.2. RSA analiza serije uzoraka pripremljenih u <i>SPEX mlinu</i>	47
4.2.1.3. Analiza RVČ za seriju uzoraka pripremljenih u <i>TURBULA mlinu</i>	50
4.2.1.4. Analiza RVČ za seriju uzoraka pripremljenih u <i>SPEX mlinu</i>	51
4.2.1.5. SEM analiza serije uzoraka pripremljenih u <i>TURBULA mlinu</i>	52
4.2.1.6. SEM analiza serije uzoraka pripremljenih u <i>SPEX mlinu</i>	54
4.2.2. Desorpciono ponašanje MgH ₂ -VO ₂ (B).....	56
4.2.2.1. DSK analiza uzoraka pripremljenih u <i>TURBULA mlinu</i>	56
4.2.2.2. DSK analiza uzoraka pripremljenih u <i>SPEX mlinu</i>	59
4.2.2.3. Cikliranje MgH ₂	61
4.2.2.4. Cikliranje uzoraka pripremljenih u <i>TURBULA mlinu</i>	62
4.2.3. Cikliranje i kinetički parametri uzoraka pripremljenih u <i>SPEX mlinu</i>	65
4.2.3.1. Cikliranje na nižim T i kinetički parametri „ <i>SPEX</i> “ uzoraka.....	75
4.2.3.2. Termalna aktivacija uzoraka.....	80
4.2.3.3. Mikrostrukturna analiza cikliranih uzoraka	81
4.3. VO ₂ (B) – INTERKALATNI MATERIJAL ZA LI-JONSKE BATERIJE	88
4.3.1. Specifična električna provodljivost.....	88
4.3.2. VO ₂ (B) u vodenoj Li-jonskoj bateriji.....	90
4.3.2.1. Priprema elektroda.....	90
4.3.2.2. Ciklovoltometrija (CV).....	91
4.3.2.3. Galvanostatsko cikliranje.....	93
4.3.3. VO ₂ (B) u organskoj Li-jonskoj bateriji.....	98
5. ZAKLJUČAK	104
6. LITERATURA.....	109
7. PRILOG	i
8. BIOGRAFIJA AUTORA	iii

PREDGOVOR

Savremeni način života i stepen razvoja civilizacije suočeni su sa tri glavna problema kada su u pitanju postojeći izvori energije:

1. **Nedostatak izvora energije;** prekomerno trošenje postojećih fosilnih izvora, dok sa druge strane progresivni razvoj tehnologije i industrije uz stalni porast broja stanovnika, iziskuje sve veću potrebu za energijom [1].
2. **Zagađenje životne sredine;** štetna posledica korišćenja fosilnih goriva kao izvora energije došla je do izražaja širenjem industrijske proizvodnje i povećanjem mobilnosti ljudi koja uslovljava veći broj motornih vozila [1].
3. **Nemogućnost izvora da odgovori na potrebe tehnološkog razvoja;** nove tehnologije u savremenim aparatima, kao i dimenzije samih uređaja, zahtevaju da izvori energije (baterije) budu sve većeg kapaciteta, a sve manjih dimenzija i da pri tom zadovolje ekološke i sigurnosne standarde pri korišćenju [2].

Stoga, investicije u projekte koji za temu imaju istraživanja novih, obnovljivih izvora energije, među kojima je i vodonična energija i eliminisanje neekoloških izvora poput fosilnih goriva: nafte i njenih derivata, ulja, uglja i prirodnog gasa, su sve veće. Sa druge strane, skladištenje energije za stacionarnu i mobilnu primenu suočava se sa drugom vrstom ograničenja i uporedo sa istraživanjima alternativnih izvora energije odvija se i veliki broj istraživanja koja se bave ispitivanjem potencijalnih materijala i načina za skladištenje energije [3–5].

Upravo je tema ove doktorske disertacije zasnovana na alternativnim izvorima energije, problemima njihovog skladištenja i materijalima koji bi mogli da odgovore tim potrebama.

Činjenica da korišćenje fosilnih goriva dovodi do niza ekoloških i ekonomskih problema i zavisnosti država na globalnom nivou, dovela je do potrebe za pronalaženjem alternativnih izvora energije. Vodonična energija i punjive baterije predstavljaju budućnost bez emisije ugljen-dioksida u automobilskoj industriji [3,5]. Zagovornici vodonične energije ističu dugotrajnost, veće razdaljine i brzinu punjenja kao prednosti ove tehnologije. S druge strane vozila na električni pogon su jeftinija i dostupnija jer je tehnologija proizvodnje već primenjena i jednostavnija, i postoji mogućnost čak i kućnog punjenja [6]. U svakom slučaju, primena i razvoj tehnologije vodonične i električne energije u automobilskoj industriji su ogroman iskorak u zaštiti

životne sredine i dostupnosti izvora energije u odnosu na industriju automobila koja se bazira na fosilnim gorivima.

U tehnologiji proizvodnje električnih automobila, javlja se problem prevelike mase vozila i problemi koji su generalno karakteristični za punjive baterije: pitanje sigurnosti, održivosti kapaciteta i cena proizvodnje [7]. Sva istraživanja su usmerena ka poboljšanju baterija u ovom pravcu.

S druge strane, vodonična ekonomija se bori sa efikasnom proizvodnjom vodonika, optimizacijom gorivih ćelija i načinom skladištenja vodonika za stacionarnu i za mobilnu primenu. Ako se pogledaju do sada proizvedeni serijski modeli vozila na vodonični pogon, jasno je da se vodonik u njima skladišti u vidu kompresovanog gasa (rezervoar je zapravo, boca kompresovanog gasa) ili, mada vrlo retko, u tečnom obliku [8,9].

Od tri moguća načina skladištenja vodonika, o čemu će biti više reči u poglavlju 1.2, skladištenje u čvrstom stanju je jedina opcija koja zadovoljava uslove za gravimetrijskom i volumetrijskom gustinom, eliminacije mogućeg curenja gasa iz rezervoara pa time zadovoljava uslove sigurnosti i zavisno od vrste hidrida koji se koristi, moguće je ispuniti uslov zadovoljavajuće cene [10].

Materijal za skladištenje vodonika u obliku metalnih hidrida, po propisima DOE (Američki odsek za energiju) i USCAR (Američki odbor za automobilska istraživanja), trebalo je da zadovolji sledeće uslove do 2015. godine [11,12]:

1. Gravimetrijski kapacitet 5,5 mas.% (1,8kWh/kg) sadržaja vodonika
2. Volumetrijski kapacitet 0,04 kg H₂/L sistema (1,3kWh/L)
3. Kratko vreme punjenja 3,3min (1,5kg/min)
4. Temperatura dekompozicije 60–120°C
5. Reverzibilnost
6. Minimalno trajanje od 1500 ciklusa hidrogenizacije/dehidrogenizacije^a
7. Radni pritisak u opsegu 3-100atm (0,3-10,1MPa)
8. Niska cena sistema za skladištenje, manje od \$2 po kW/h
9. Minimalni gubitak vodonika tokom korišćenja, oko 0,05(g/h)/kg skladištenog H₂

^a Termin hidrogenizacija (hidrogenacija) podrazumeva apsorpciju vodonika u matriks prelaznog metala pri čemu nastaje metalni hidrid, dok termin dehidrogenizacija (dehidrogenacija) podrazumeva desorpciju vodonika iz metalnog hidrida, odnosno dekompoziciju metalnog hidrida na prelazni metal i H₂. U literaturi se ove reakcije često greškom prevode kao proces hidratacije/dehidratacije koji se odnose na vodu.

10. Niska toksičnost, siguran za rukovanje i po mogućstvu inertan na vodu i kiseonik.

Upravo će u uvodnom delu teze biti više reči o problemima i mogućim rešenjima skladištenja vodonika kao bitnog segmenta vodonične ekonomije, kao i o novoj vrsti sekundarnih Li-jonskih baterija, u kojima se do sada korišćen organski elektrolit zamenjuje vodenim elektrolitom. U delu disertacije koji se odnosi na cilj rada biće objašnjen razlog i prednosti sintetisanih materijala u ove svrhe, a u eksperimentalnom delu biće opisane metode za sintezu i karakterizaciju istih. Dobijeni rezultati i njihovo tumačenje biće predstavljeni u poglavlju Rezultati i diskusija, dok će završna reč biti data u poglavlju Zaključak.

1. UVOD

Primena vodonične energije, kao goriva budućnosti, suočena je sa problemom skladištenja vodonika kako za mobilnu tako i za stacionarnu primenu. U prvom delu teze predlaže se materijal koji se približava komercijalnoj upotrebi za skladištenje vodonika i u ovom delu je opisana sinteza i analiza materijala u te svrhe. U drugom delu teze opisana je sinteza i karakterizacija materijala koji bi se potencijalno koristio kao elektrodni materijal u punjivim, Li-jonskim baterijama, odnosno kao materijal za skladištenje električne energije.

U obe, gore pomenute svrhe korišćen je vanadijum-dioksid: u prvom slučaju kao aditiv za poboljšanje karakteristika materijala za skladištenje vodonika, MgH_2 , koji se smatra najboljim kandidatom za skladištenje [13–15].

Druga primena vanadijum-dioksida kao elektrodnog materijala u Li-jonskim baterijama zasnovana je na ispitivanjima koja su ukazala na dobru interkalaciju jona litijuma u ovaj materijal [16] i u kojima je vanadijum-dioksid pokazao dobru ciklirabilnost sa visokim kapacitetom pri interkalaciji/deinterkalaciji jona litijuma u organskom elektrolitu.

1.1. VANADIJUM DIOKSID: $VO_2(B)$

1.1.1. Polimorfizam i struktura

Vanadijum se u prirodi javlja u velikom broju jedinjenja oksidnih stanja od -3 do +5, dok se u oksidima vanadijum javlja u stanjima od +2 do +5 [17–19]. U vodenom rastvoru na sobnoj temperaturi, valentno stanje vanadijuma će zavistiti od koncentracije vanadijuma i pH vrednosti rastvora [20,21]. Komercijalno je najbitniji vanadijum-pentoksid, V_2O_5 , koji se najčešće koristi kao prekursor u sintezama ostalih oksida, a koji je korišćen i za sintezu vanadijum-dioksida, $VO_2(B)$, pri izradi ove doktorske disertacije.

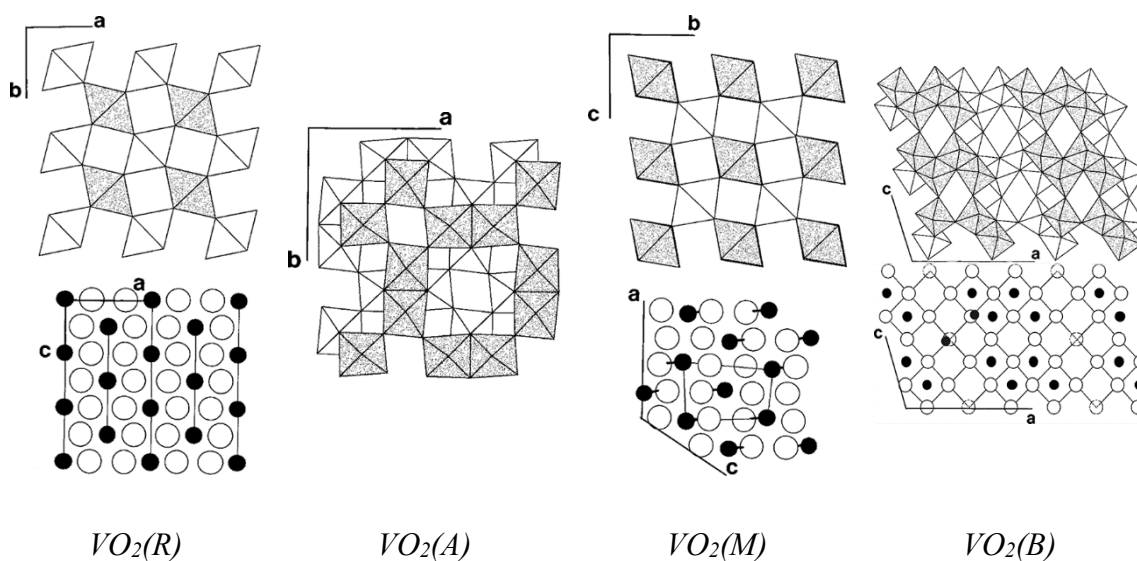
U prirodi se vanadijum-dioksid, VO_2 , može javiti u četiri različita polimorfna oblika [22] od kojih su:

- dva tetragonalna: najstabilniji, rutilni oksid $VO_2(R)$ i metastabilni tetragonalni $VO_2(A)$ od kojih se $VO_2(A)$ javlja prilikom transformacije:

$\text{VO}_2(\text{B}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{A}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{R})$ i to samo pri određenim povišenim pritiscima prilikom hidrotermalne sinteze [23],

- dva monoklinična: $\text{VO}_2(\text{B})$ i $\text{VO}_2(\text{M})$, pri čemu se $\text{VO}_2(\text{M})$ javlja prilikom reverznog faznog prelaza $\text{VO}_2(\text{M}) \leftrightarrow \text{VO}_2(\text{R})$ pri zagrevanju na 68°C [22] i ovaj fenomen je poznat kao metal–izolator transformacija (MIT)

Strukture sva četiri polimorfa prikazane na slici 1.



Slika 1. Prikaz kristalnih struktura sva četiri polimorfa vanadijuma-dioksida: dva tetragonalna $\text{VO}_2(\text{R})$ i $\text{VO}_2(\text{A})$ i dva monoklinična $\text{VO}_2(\text{M})$ i $\text{VO}_2(\text{B})$ gde su u strukturi polimorfa $\text{VO}_2(\text{B})$ precrtanim kružnicama obeležene vakancije [22].

*Dozvola za korišćenje i prevodenje slika dobijena od APS
(Copyright (2015) by the American Physical Society).*

Može se reći da su svi, sem polimorfa $\text{VO}_2(\text{R})$, metastabilne faze koje zahtevaju manje ili više stroge uslove sinteze i čuvanja. Međutim, neretko u literaturi tip polimorfa biva izostavljen što može dovesti do zabune jer se karakteristike ova četiri tipa polimorfa bitno razlikuju. U okviru ove teze pažnja će biti usmerena na monoklinični polimorf tipa B, $\text{VO}_2(\text{B})$. Biće ispitana mogućnost njegove primene kao katalizatora u oblasti vodonične energije i kao elektrodnog materijala u vodenim Li-jonskim baterijama.

Kristalna rešetka sva četiri pomenuta polimorfa je u osnovi zapreminski centrirana kubna (ZCK) rešetka sa vanadijumom u oktaedarnim pozicijama i sa manje ili više pravilnim kiseoničnim oktaedrom, ali iako imaju istu stehiometriju, ove

strukture se značajno međusobno razlikuju. Jedna od bitnijih razlika između VO₂(B) i njegovog monokliničnog para VO₂(M) jeste upravo u temperaturi reverzibilnog metal–izolator transformacije (MIT). MIT govori o fenomenu prelaska Fermijeveg nivoa iz procepa između dve trake (izolator) u provodnu traku (provodnik) i obrnuto [24]. Dok se kod VO₂(M) oštar i reverzibilni MIT prelaz dešava na 68°C [22,25,26], podaci o MIT prelazu VO₂(B) su vrlo oskudni i neusaglašeni: u radu Kor i saradnika (*Corr et al.*) [26] predstavljen je oštar MIT prelaz nanodimenzionog VO₂(B) na temperaturi od oko 290K (oko 17°C) i fazna transformacija u rutilnu fazu na 700°C u argonu, dok autori Valmalet i Gavari (*Valmalette, Gavarrri*) [27] prijavljuju ireverzibilan, ali višestepeni prelaz VO₂(B)→VO₂(R) na temperaturama između 400–500°C. Posmatrajući VO₂(B) u režimu grejanja pod mikroskopom, Leru i saradnici (*Leroux et al.*) [22] su pokazali da se tokom transformacije VO₂(B)→VO₂(R) dešava niz faznih promena poput translacije ravni duž *c*-ose u ZCK rešetki, a zatim daljim zagrevanjem dolazi do dalje preraspodele vakancija i atoma vanadijuma na oktaedarnim pozicijama. Faznu transformaciju VO₂(B) polimorfa praćenu smanjenjem magnetne susceptibilnosti, primetili su Oka i saradnici (*Oka et al.*) [28] i objasnili je sparivanjem V⁴⁺–V⁴⁺ jona, ali u režimu hlađenja i to u intervalu od 300K do 180K, odnosno od 27°C do -123°C. Različite gustine ovih polimorfa: VO₂(R) i VO₂(M) 4,67g/cm³, VO₂(A) 4,035 g/cm³ i VO₂(B) 4,031g/cm³, ukazuju na drugačiji raspored ravni u kristalnoj rešetki i na postojanje vakancija u monokliničnim fazama. Leru je sa saradnicima [22] u detaljnoj analizi strukture VO₂(B) pokazao da, ako bi atomi vanadijuma bili poređani duž ose sa pravilno raspoređenim vakancijama u oktaedarskim intersticijama, bilo bi moguće da se formira stabilna struktura koja bi mogla da se opiše formulom V₄O₉. Međutim, zbog kiseonikovih atoma u nestabilnim pozicijama, kiseonik će pravilno biti zamenjen vakancijom, na taj način dajući svim jonima vanadijuma valencu IV. Struktura VO₂(B) se smatra slojevitom, odnosno jedan sloj se formira od oktaedara poređanih duž (010) ravni, a drugi sloj je pomeren u odnosu na prvi za $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ pa su kiseonični oktaedri deformisani i joni vanadijuma se više ne nalaze u njihovom centru. Ova istraživanja su u saglasnosti sa rezultatima objavljenim u radu „Esej o strukturi VO₂(B)“ [23], u kome je prvi put predstavljen ovaj polimorf vanadijum-dioksida dobijen redukcijom V₂O₅. Dobijeni polimorf je opisan kao monoklinični koji pripada prostornoj grupi C2/m, specifične gustine 4,04g/cm³ a sintetisan je hidrotermalnom metodom. Ovom sintezom

nije dobijen čist VO₂(B) već smeša VO₂(R), VO₂(A), VO₂(B), V₆O₁₃, V₃O₇ i sedam hidratiziranih oksida različite stehiometrije, a sastav smeše je varirao zavisno od primenjenih parametara p i T u sintezi.

Hidro/solvotermalna sinteza navodi se često u literaturi kao vrlo jednostavna, brza i jeftina metoda sinteze kojom je uspešno dobijen čist oksid VO₂(B) [21,22,29,30]. Vrlo često se radi dobijanja konkretnog polimorfog oblika, koriste surfaktanti: oktadecilamin [30], cetrimonium-bromid, polietilen-glikol i natrijum-dodecil-sulfat [31], PDDA [32] koji zaostaju u vidu nečistoća u sintetisanom prahu pa su neophodni dodatni postupci njihovih odstranjivanja. Međutim, pokazano je da je sintezu čistog VO₂(B) moguće uspešno izvesti solvotermalnom metodom i bez prisustva surfaktanata [16] polazeći od V₂O₅ i etanola na temperaturi od 160°C.

1.1.2. VO₂(B) kao katalizator

Katalitička svojstva vanadijuma i njegovih jedinjenja u desorpciji vodonika iz MgH₂ pokazana su u više navrata [33–37]. Pokazalo se da je među ispitanim jedinjenjima vanadijuma V₂O₅, VN, VC i čistog, metalnog V, najbolji efekat na kinetiku desorpcije MgH₂ imao oksid vanadijuma [35]. Polimorf VO₂(B) je takođe pokazao odlične katalitičke osobine pri desorpciji vodonika iz MgH₂ što je prvi put publikovano u radu naše grupe [38]. Osim u oblasti vodonične energije, katalitička svojstva VO₂(B) su iskorišćena i u hemijskim sintezama i to prilikom sinteze fenola [39] i sinteze sirćetne kiseline [40].

Katalitička aktivnost oksida prelaznih metala (kao što je i VO₂(B)) na desorpciju vodonika iz MgH₂, povezuje se sa postojanjem strukturnih defekata, visokom valencom prelaznog metala, kao i sa afinitetom vodonika ka prelaznom metalu [41]. Sve navedeno favorizuje VO₂(B) zbog vakantne strukture, a valentni broj prelaznog metala u ovom oksidu je IV.

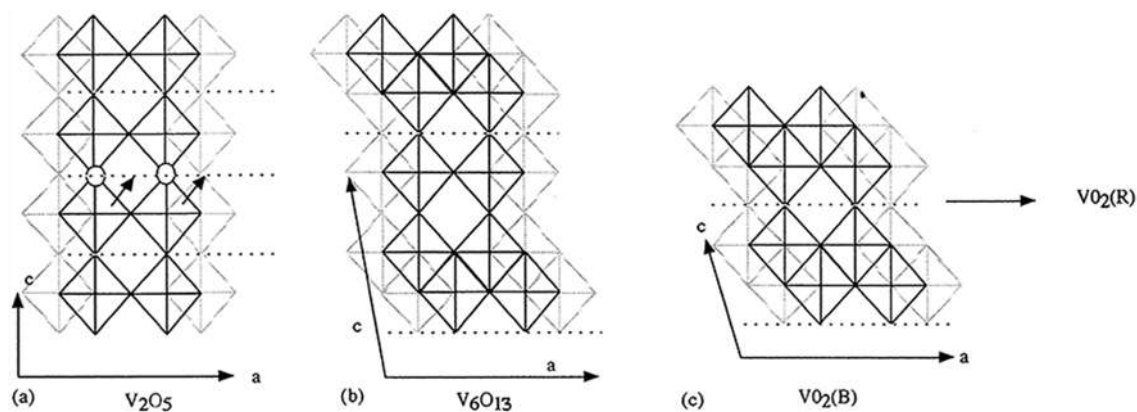
Poznato je da katalizatori obezbeđuju alternativni reakcioni put sa nižom energijom aktivacije ka produktu, pa se reakcija tim putem odvija brže, odnosno menja se mehanizam reakcije. Tačan mehanizam reakcije za veliki broj katalisanih reakcija još uvek nije poznat, jer katalisani sistemi mogu, i vrlo često prolaze kroz veliki broj intermedijernih stanja, a to se dešava izuzetno brzo. Katalizatori svakako grade privremene veze sa molekulima reaktanata i na osnovu izvedenih teorijskih proračuna

pokazano je da je moguće katalitičko delovanje vanadijuma na reakciju desorpcije MgH_2 upravo preko novonastale granice VH/MgH_2 [42]. Zu i saradnici (*Zhou et al.*) [42] smatraju da se formiranjem ove granice smanjuje strukturna stabilnost MgH_2 čime se olakšava desorpcija. Pokazali su da je strukturna stabilnost $\text{MgH}_2\text{-V}$ sistema posledica povećanja valentnih elektrona u Fermijevom nivou, a jače vezivanje između V i H atoma od veza između Mg i H atoma doprinosi olakšanoj nukleaciji $\alpha\text{-MgH}_2$ faze u $\text{MgH}_2\text{-V}$ sistemu nego u čistoj MgH_2 fazi. Ovo je bitno napomenuti upravo zato što se smatra da je najsporiji korak u kinetici desorpcije nukleacija i rast metalne faze, odnosno pri desorpciji se smenjuje više međusobno zavisnih limitirajućih faktora, pa nukleacija i rast Mg-faze postanu zavisni od procesa difuzije vodonika kroz novonastalu granicu na površini [43,44].

Mehanizam desorpcije će biti detaljno opisan u poglavlju 1.2.

1.1.3. $\text{VO}_2(\text{B})$ kao interkalatni materijal

Šupljikava, slojevita struktura $\text{VO}_2(\text{B})$ je pogodna za interkalaciju litijuma [16,45], pa se $\text{VO}_2(\text{B})$ najčešće ispituje kao elektrodni materijal u litijum-jonskim baterijama [46,47].



Slika 2. Prikaz struktura V_2O_5 , V_2O_6 , i $\text{VO}_2(\text{B})$ [27].

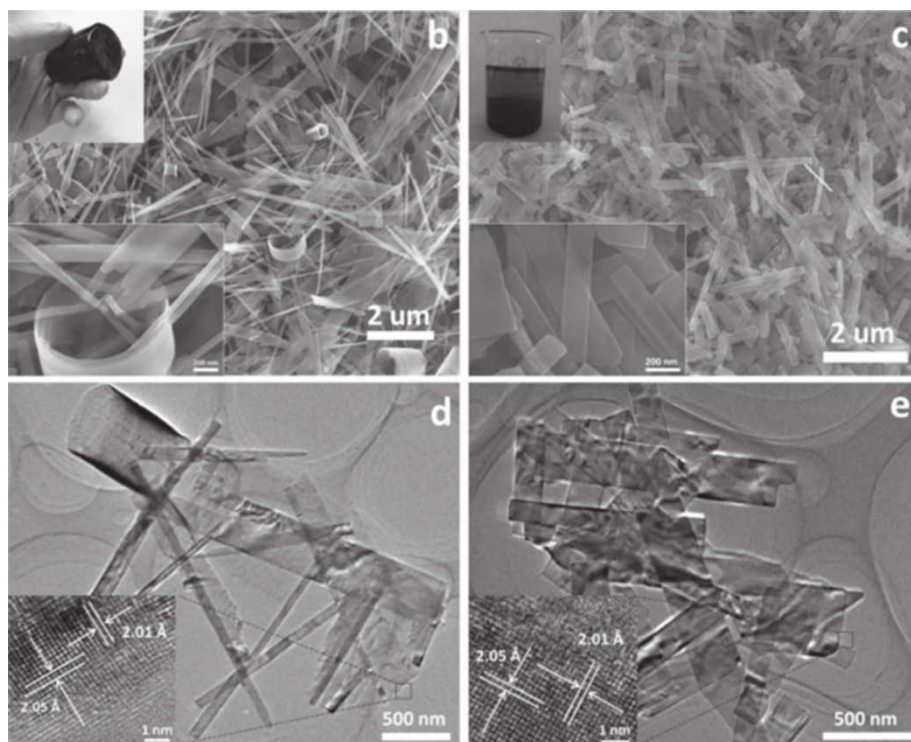
Dozvola za korišćenje i prevodenje slike dobijena od Elsevier-a
(Copyright (2015) with permission from Elsevier).

Litiranje $\text{VO}_2(\text{B})$ može biti objašnjeno po ugledu na litiranje V_6O_{13} pošto između njihovih struktura postoji upečatljiva sličnost koja je lako uočljiva slici 2 [27],

čak i veća nego sa bilo kojim drugim polimorform i/ili oksidom. Jedina razlika je u načinu na koji su oktaedri povezani u (**a,b**) ravni [22].

Prilikom interkalacije jona litijuma u kristalnu rešetku V_6O_{13} dolazi do formiranja $Li_2V_6O_{13}$ [48] čija je struktura takođe monoklinična i pripada kao i V_6O_{13} i $VO_2(B)$, prostornoj grupi $C2/m$. Strukturu V_6O_{13} čine slojevi koji se nalaze u **ab**-ravni: prvi sloj sa VO_6 oktaedrima spojeni ivicama sa inkorporiranim V_1 u $z = 0$ poziciji, a drugi dvostruki sloj na $z = 0,5$ sadrži parove oktaedara spojenih ivicom u kojima su inkorporirani V_2 i V_3 . Litijum interkalira između ovih slojeva, šireći *c*-osu za 7,6%. Prilikom litiranja V_6O_{13} oksida, može doći do većih promena u kristalnoj rešetki, pa se V_6O_{13} može delimično transformisati u $VO_2(B)$ [49] u litiranom obliku $Li_xVO_2(B)$. Ova transformacija se dešava kada je koncentracija litijuma znatno veća pa se prekorači maksimalna litacija V_6O_{13} kojom se formira $Li_xV_6O_{13}$ pri čemu je $x \approx 2$.

Mai i saradnici (*Mai et al.*) [50] su pokazali da širenje kristalne rešetke prilikom ulaska jona litijuma u intersticije i vakancije, u slučaju $VO_2(B)$ sa uniformnom morfologijom (nano-kaiševi, slika 3) ima nepovoljan uticaj na kapacitet.



Slika 3. SEM mikrografije $VO_2(B)$ sa morfologijom nano-kaiševa [50]

Dozvola za korišćenje i prevodenje slike dobijena od Elsevier-a
(Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

Zapravo, zbog gustog pakovanja smanjuje se efektivni kontakt elektroda–elektrolit što ograničava difuziju i odražava se na niži početni kapacitet i veliki pad kapaciteta tokom cikliranja. Sa druge strane, „hibridni nano-strukturni“ VO₂(B) kako su ga autori Mai i saradnici nazvali, sastoji se iz mešavine nano-kaiševa i nano-iglica sa praznim međuprostorima zahvaljujući čemu ima efikasniju elektroda–elektrolit kontaktnu površinu i difuzioni put je smanjen pa je početni kapacitet blizu teorijskog kapaciteta i održivost kapaciteta pri cikliranju je znatno stabilnija.

1.2. MAGNEZIJUM HIDRID KAO MATERIJAL ZA SKLADIŠTENJE VODONIKA



a) visoko kompresovani gas

b) kriogena tečnost

c) čvrst medijum

Slika 4. Tri moguća načina skladištenja vodonika u mobilnoj primeni

Vodonik je moguće skladištiti u obliku (slika 4):

1. **visoko kompresovanog gasa** – rizično rešenje zbog mogućeg curenja i zapaljivosti vodonika; nepraktičnost zbog premale zapremine rezervoara za skladištenje u vozilu
2. **kriogene tečnosti** – skupo rešenje zbog potrebe za specijalno dizajniranim, posebno izolovanim rezervoarima čija proizvodnja nije komercijalizovana; rešen je problem male zapremine rezervoara, ali ne i curenje vodonika i rizika od eksplozije

3. **čvrst medijum, u obliku hidrida** (metalni hidridi, hemijski i kompleksni hidridi, ugljenični materijali...) [10].

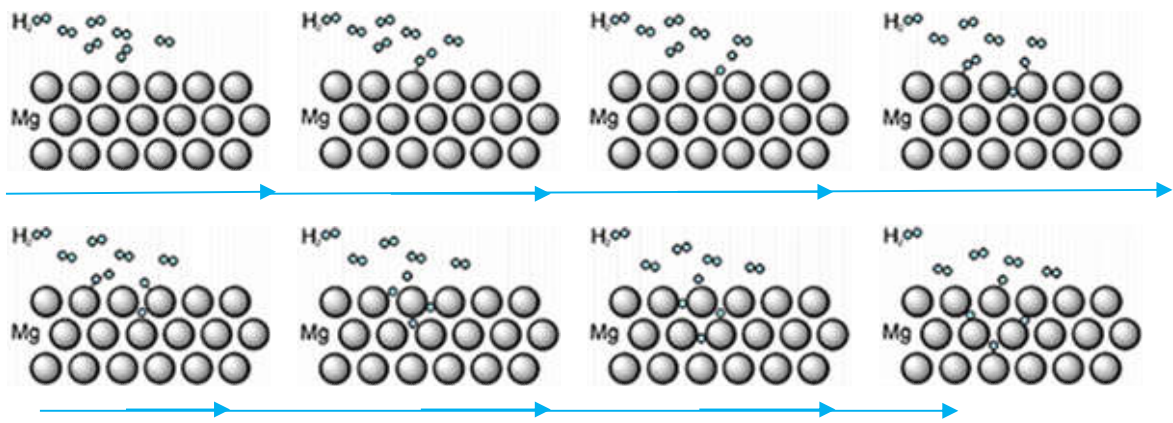
Skladištenje u čvrstom stanju je najpoželjnija opcija jer jedina zadovoljava sigurnosne standarde.

Među materijalima za skladištenje vodonika, metalni hidrid MgH_2 ispunjava najveći broj zahteva za ovu primenu. Ovo stabilno jedinjenje pored velikog gravimetrijskog udela vodonika (7,6 mas.%) [13], zadovoljava i uslove sigurnosti skladištenja, jednostavnosti rukovanja, male mase, visoke zastupljenosti i pristupačne cene. Međutim da bi se MgH_2 koristio komercijalno, potrebno je sniziti visoku temperatura desorpcije i ubrzati kinetiku sorpcije vodonika [13].

Temperatura desorpcije vodonika iz komercijalnog MgH_2 se kreće između 350–450°C ili više [51,52], zavisno od proizvođača, veličine čestica i čistoće uzorka (podaci prikazani u tabeli 2), pri čemu je za potpunu desorpciju vodonika potrebno i do nekoliko sati, zavisno od uslova desorpcije. Po Van Hofovoj (*Van't Hoff*) jednačini MgH_2 ne može da desorbuje vodonik na atmosferskom pritisku (0,1MPa) ispod 200–250°C zbog termodinamičkih ograničenja: visoka entalpija formiranja/dekompozicije reda 71–75kJ/mol [53]. Međutim, u praksi se pokazalo da će ovi parametri zavisiti od mase uzorka koji se analizira i da od mase zavisi vučna sila desorpcije. Tako je pokazano da se desorpcija komercijalnog MgH_2 (*Tego Magnan*) praha, na atmosferskom pritisku 0.1MPa dešava tek na 350°C (ispod ove temperature, desorpcija ni nakon par sata merenja nije uočena) [53]. Pored kinetičkih ograničenja, pokazalo se da u praksi više faktora određuje brzinu hidrogenizacije.

Desorpcija vodonika iz magnezijum hidrida (slika 5), odnosno proces nukleacije/formiranja Mg dešava se kroz nekoliko stupnjeva [54]:

1. Dekompozicija hidrida na granici faza metal/hidrid
2. Difuzija vodonikovih atoma kroz metalnu fazu
3. Prodiranje vodonikovih atoma ka površini
4. Rekombinacija hemisorbovanih H atoma i fizesorpcija
5. Desorpcija u gasovitu fazu



Slika 5. Grafički prikaz desorpcije vodonika (*plavo*) u osnovu magnezijuma (*sive*)

U kinetici desorpcije svaki od navedenih koraka može biti najsporiji korak, a upravo on određuje ukupnu brzinu desorpcije i znatno utiče na vrednost energije aktivacije, odnosno na temperaturu desorpcije. Zato je neophodno poznavanje mehanizma desorpcije i ako je moguće uticati na najsporiji desorpcioni korak čime bi se reakcija ubrzala i smanjila temperatura dekompozicije.

Desorpciona temperatura je uspešno snižavana mlevenjem materijala u mehaničkom mlinu sa kuglama, pri čemu se smanjuje veličina čestica, odnosno povećava specifična površina, skraćuje desorpcioni put vodonika i olakšava nukleacija MgH_2/Mg [55–59]. Sa smanjenjem veličine čestica do 1000nm, temperatura desorpcije (dobijena DSK metodom o kojoj će biti reči u poglavlju 3.2.6.1) opada relativno sporo, a u oblasti kritične granice veličine čestica koja leži između 1000–750nm temperatura desorpcije drastično opada. Ipak treba imati na umu da se sa dužinom mlevenja, povećava i koncentracija metastabilne $\gamma\text{-MgH}_2$ faze koja utiče na smanjenje desorpcione temperature [53,59–61] (jer ima nižu entalpiju formiranja), ali samo pri prvoj desorpciji. U procesu cikliranja ova faza već posle prve hidrogenizacije prelazi u stabilnu $\beta\text{-MgH}_2$ i dalje cikliranje se vrši samo sa stabilnom fazom. Zbog ovoga je bolje izbeći, ako je moguće, formiranje nestabilne $\gamma\text{-MgH}_2$ faze ili posebno naglasiti da snižena temperatura desorpcije potiče od metastabilne faze jer ne daje korektne rezultate za primenu u komercijalne svrhe. U termalnim merenjima (pomoću metode diferencijalne skenirajuće spektroskopije), kada je veličina čestica MgH_2 uniformna i nema aditiva, ova faza se prepoznaje tako što se pojavljuju dva desorpciona maksimuma, manje ili više preklopljena u zavisnosti od odnosa koncentracija nastale $\gamma\text{-MgH}_2$ faze i stabilne $\beta\text{-MgH}_2$ [59], ali je teško ovaj maksimum jasno izdvojiti kada se

radi o nehomogenoj raspodeli čestica (što je najčešći slučaj) ili kada je prisutan aditiv. Zato je bolje izbeći dugo mlevenje i formiranje γ -MgH₂.

Dugo mlevenje, sa druge strane, može dovesti do destrukcije kristalne rešetke i amorfizacije materijala u slučaju visoko-energetskih mehaničkih mlinova (npr. 20h u *Spex 8000* mlinu) [62]. Ukoliko mlevenje nije visoko-energetsko, (npr. u *Fritsch Pulverisette 5* planetarnom mlinu) posle određenog vremena (100h) mlevenja dolazi do uspostavljanja ravnoteže između procesa aglomeracije i deaglomeracije čestica, odnosno daljim mlevenjem ne dolazi do smanjenja veličine čestica [63], pa svakako treba ispitati i pronaći najoptimalnije uslove mlevenja. Poboljšanje desorpcionih osobina preko smanjenja veličine čestica na mikro- i nano-dimenzije mehaničkim mlevenjem, zapravo je rezultat kombinacije nekoliko efekata [56]:

1. Veliki broj defekata i granica zrna u površinskim slojevima praha hidrida, čime se favorizuje nukleacija hidrida i eliminiše blokirajući površinski sloj za difuziju,
2. Eliminisanje faktora neposredne blizine susednih zrna – zbog gustog pakovanja čestica, udaljenost susednih čestica prestaje da bude limitirajući faktor za nukleaciju,
3. Pošto vodonik difunduje uglavnom kroz interfejs (međupovršinu) MgH₂/Mg, odnosno kroz granice ili nepravilnosti unutar hidridne faze, proizvodnja multi-kristalnih nepravilnih hidrida za posledicu ima bržu difuziju vodonika i stoga bržu nukleaciju.

Osim samog mehaničkog mlevenja, dodatak katalizatora/aditiva takođe značajno utiče na sorpcione osobine MgH₂, pa se posebna pažnja posvećuje kompozitnim materijalima nastalih mehanosintezom MgH₂ i aditiva i analiziranjem efekata koji aditivi izazovu u ovim sistemima.

Moguća neželjena posledica mehaničkog mlevenja MgH₂ jeste formiranje sloja Mg(OH)₂ koji nepovoljno utiče i na kinetiku i na desorpcionu temperaturu [64,65], pa je neophodno preduzeti mere kojima bi se izbeglo stvaranje hidroksida. Hidroksid se formira zbog izloženosti materijala vazduhu (zbog prisustva vlage u atmosferi) tokom karakterizacije ili zbog prisustva oksida na zidovima mlina iako se mlevenje obavlja u inertnoj atmosferi u komori sa rukavicama (eng. *Glove box*).

1.2.1. Skladištenje vodonika u kompozitima MgH₂-oksid

Do danas ni jedan od ispitivanih materijala nije zadovoljio sve zadate uslove (videti predgovor), ali se aktivno radi na poboljšanju onih materijala koji zadovoljavaju većinu postavljenih uslova. Neki od tih materijala su navedeni u tabeli 1 koja prikazuje najbitnije karakteristike (masene procenete i temperature desorpcije) materijala za skladištenje.

Tabela 1. Prikaz najčešće ispitivanih materijala za skladištenje H₂ i njihovih karakteristika

Materijal	maseni % sadržaja H ₂	Kinetička reverzibilnost	T _{des} [°C]	Ostale karakteristike važne za skladištenje H ₂
Metalni hidridi	PdH _{0.6}	0.6 ↓	Odlična	Ambijentalna Skup ↓ 1000\$/oz
	NaH	4.2 ↓	Dobra	425 ↓ Jeftin
	MgH ₂	7.6	Vrlo loša ↓	330 ↓ Jeftin
	AlH ₃	10	Ireverzibilni ↓	150 Jeftin
	LiH	12.6	Loša ↓	720 ↓ Li isparava pri dekompoziciji ↓
Kompleksni hidridi	NH ₃ BH ₃	18.3	Ireverzibilni ↓	Topi se na +104 ↓ Višestepena dekompozicija ↓
	LiBH ₄	19.6	Ireverzibilni ↓	380 ↓ Relativno skup ↓
Ugljenični materijal	CH ₄ (tečan)	25	Ireverzibilni ↓	Termalna aktivacija ↓ jako teška Teško se prevodi u tečno stanje ↓

Najveći broj materijala prikazanih u tabeli 1 su metalni hidridi, ali skladištenje može da se vrši i u hidridima sa organskom osnovom, kompleksnim hidridima, ugljeničnim materijalima i td. Kao što je već istaknuto MgH₂ predstavlja potencijalno rešenje jer je njegovom modifikacijom moguće poboljšati nedostatke navedene u tabeli 1. Modifikacija ovog materijala može se izvršiti metodom mehaničkog mlevenja, metodom jonskog bombardovanja [66–69] i dodavanjem katalizatora što se najčešće kombinuje sa mehanosintezom o čemu će biti više reči u nastavku teksta.

Tokom mehaničkog mlevenja, dodaju se različiti aditivi (metali, metalni oksidi, amidi, amini, fluoridi metala i dr.) u svrhu katalizatora [35,70–74] i/ili agenasa za poboljšavanje mlevenja [51,60,75], koji mogu da proizvedu dodatne defekte u magnezijum–hidridu, odlože aglomeraciju i time poboljšaju sorpcione osobine MgH₂.

Pokazano je da je među jedinjenjima vanadijuma (V, V₂O₅, VN, i VC) najpovoljniji efekat na smanjenje temperature desorpcije imao oksid V₂O₅ [35]. Pored smanjenja veličine čestica MgH₂ tokom mehaničkog mlevenja smanjuje se i veličina čestica dodatog oksida čime se postiže njegova bolja distribucija u MgH₂. Pozitivno dejstvo oksida na desorpciju vodonika objašnjava se stvaranjem katalitički aktivnih mesta za asocijativnu desorpciju vodonika koja se odvija u površinskom sloju MgH₂ [76] čime se uspešno snižava desorpciona temperatura, ubrzava kinetika ili biva izmenjen reakcioni mehanizam. Ukoliko oksidi koji se koriste kao dodaci nemaju katalitička svojstva, njihov efekat u smanjenju veličine čestica može biti objašnjen [77]:

1. efektom ugrađivanja čestica u mikrostrukturu MgH₂ koje na taj način potpomažu proces nukleacije
2. povećanjem količine katalitičkog MgO na račun redukcije dodatog oksida čime se povoljno utiče na kinetiku reakcije
3. dodatak oksida može modifikovati površinu nanodimenzionih čestica MgH₂ i sprečiti ili odložiti njihovu ranu aglomeraciju.

Zbog pozitivnog efekta oksida [37,61,78,79] na brzinu desorpcije vodonika iz MgH₂ kao i stvaranja „prolaza“ za difuziju vodonika, ispitan je uticaj velikog broja oksida. Nakon mlevenja MgH₂ sa Sc₂O₃, TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, Mn₂O₃, Fe₃O₄, CuO, Al₂O₃ i SiO₂ [72], Ojlerih i saradnici (*Oelerich et al.*) zaključili su da oksidi prelaznih metala imaju bolji efekat na kinetiku desorpcije u odnosu na okside jednovalentnih metala zbog sposobnosti metalnog jona da lako promeni elektronsko stanje. Daljim istraživanjima je pokazano da je najveće sniženje temperature desorpcije postignuto zahvaljujući mehaničkom mlevenju nakon 200h u planetarnom *Fritsch P5* mlinu uz dodatak 17 mas.% oksida Nb₂O₅ [60]. Rezultati postignuti dodatkom ovog oksida su se dugo uzimali za referentne, mada se već pokazalo da pri promeni uslova mlevenja drugi oksidi pokazuju slične ili bolje rezultate: poređenjem kompozita MgH₂ sa dodacima CeO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, Fe₃O₄, najnižu T_{des} je imao kompozit sa dodatkom Fe₃O₄ [80], a mlevenje je vršeno u *Spex 8000* mlinu u trajanju od 10h. S obzirom na različite rezultate i dalje se među oksidima traži onaj koji bi imao sličan ili bolji uticaj na smanjenje temperature desorpcije MgH₂ pa su ispitivanja vršena sa: Cr₂O₃, TiO₂, Fe₃O₄, Fe₂O₃, In₂O₃, ZnO koji su mleveni po 20h sa MgH₂ [81]. Barkhordarian i saradnici (*Barkhordarian et al.*) [41] su izneli da se najbolja kinetika postiže ako se koriste

oksidi prelaznih metala niske stabilnosti (a opet dovoljno visoke da ne dođe do potpune redukcije prelaznog metala u primenjenim eksperimentalnim uslovima) koji sa uvek prisutnim MgO stvaraju površinske vakancije. Katalitička aktivnost prelaznih metala je objašnjena [41]:

- velikim brojem strukturnih defekata prelaznih metala
- velikom vrednošću valentnog stanja
- visokim afinitetom prema vodoniku
- niskom stabilnošću njihovih jedinjenja.

Pokazalo se da neki oksidi mogu čak delovati kao inhibitori kao što je slučaj sa In_2O_3 i ZnO [81], dok se kod oksida prelaznih metala: Cr_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 potvrdilo pozitivno delovanje na desorpciju/apsorpciju (sorpciju) vodonika.

Oksidi gvožđa su imali pozitivan uticaj na desorpciju, dok u procesu apsorpcije skoro da nije bilo uticaja. U tabeli 2 prikazani su literaturni podaci temperatura desorpcije (dobijene metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije, DSK) komercijalnih prahova MgH_2 , kao i temperature desorpcije nakon mlevenja sa i bez dodatih oksida.

Tabela 2. Prikaz temperatura desorpcije dobijenih različitim brzinama zagrevanja DSK metodom za komercijalni MgH_2 različitih proizvođača i najistaknutijih kompozita

Lit.	Kom. MgH_2 Proizvođač, čistoća, veličina čestica	Kom. MgH_2 DSK T_{max} , brzina snimanja	Mleveni MgH_2 Vreme mlevenja(h)/ veličina čestica	Mleveni MgH_2 DSK T_{max} / brzina snimanja	MgH_2 +aditiv Procenat aditiva, DSK T_{max} / brzina snimanja
[52]	<i>Alfa Aesar</i> , 98%, >100nm	458,7°C, 10°C/min	0,3 / 11nm	371,3°C, 10°C/min	/
[73]	<i>Alfa Aesar</i> , 98%, ~70 μm	/	20h, 150 nm do 3 μm (SEM podaci)	380°C, 466°C 5°C/min	1mol% Cr_2O_3 410°C 1mol% Nb_2O_5 415°C, (5°C/min)
[59]	<i>Tego Magnan</i> , ~95%, 36 μm	415°C, 4°C/min	0,25 / 2032nm 1 / 956nm 10 / 470nm 25 / 1310nm 50 / 1184nm 75 / 839nm 100 / 600nm (SEM podaci)	404°C 372, 395°C 362, 381°C 389, 407°C 379, 395°C 376, 386°C 365, 380°C (4°C/min)	/

[60]	<i>Gold Schmidt AG, 95%</i>	414°C, 5°C/min	200h 250nm–5µm, max na 900nm	323°C, 354°C, 5°C/min	17mas.% Nb ₂ O ₅ 300nm 264°C, 5°C/min
[81]	<i>ABCR Germany, 98%</i>	~445°C 20°C/min	20h, 8µm	368°C/5°C/min 381°C/10°C/min 397°C/20°C/min	Cr ₂ O ₃ , 338/5;359/10;379/20 TiO ₂ , 328/5;348/10;372/20 Fe ₂ O ₃ , 359/5;380/10;392/20 Fe ₃ O ₄ , 360/5;379/10;396/20 In ₂ O ₃ , 357/5;370/10;390/20 ZnO 371/5;388/10;401/20
[82]	<i>Gold Schmidt AG, 95%, 20–60 µm</i>	414°C, 5°C/min	100h,	336°C, 5°C/min	10mas.% MgO 262°C, 5°C/min

Precizan mehanizam delovanja oksida na sorpciju MgH₂ do sada nije poznat. Za proces desorpcije MgH₂ pri dodatku Nb₂O₅ kao najefektnijeg oksidnog aditiva, Borman i saradnici (*Bormann et al.*) [60] smatraju da Nb₂O₅ deluje kao lubrikant, disperzivni i razarajući agens koji sprečava aglomeraciju i slepljivanje MgH₂ čestica pri mlevenju i tako olakšava smanjivanje veličine čestica. Ova grupa autora je uočeno poboljšanje kinetike desorpcije kod magnezijum hidrida dopiranog oksidima, objasnila uticajem nekoliko faktora [77]:

- Pre svega, olakšanoj nukleaciji, jer se aditiv ugrađuje u osnovu MgH₂ pa deluje kao centar nukleacije nove faze;
- Manja veličina čestica MgH₂, što znači da je difuzioni put vodonika kraći, a hemisorpcija poboljšana zbog većeg odnosa površine prema zapremini čestica;
- Dalje, oksidi sa više jonskom nego kovalentnom vezom između metala i kiseonika kao što su TiO₂ i MgO (u odnosu na SiO₂) mogu lakše da naelektrišu površine čestica MgH₂ pri mlevenju i balansiraju površinske sile usled elektrostatičkih sila. Na taj način vrše stabilizaciju nano-čestičnog MgH₂ preko odbojnih/privlačnih sila pa sprečavaju aglomeraciju i slepljivanje MgH₂ čestica što opet za posledicu ima smanjenje veličine čestica;
- Takođe su pokazali da ukoliko se na početku mlevenja koristi nano-čestični, umesto mikro-čestični aditiv, može se očekivati bolja disperzija aditiva u osnovi MgH₂ pa time i bolji efekat na desorpciju vodonika.

Pored temperature desorpcije potrebno je poznavati i energiju aktivacije desorpcije (E_a^{des}) koja se dobija analizom kinetike desorpcije i kinetičkih parametara. Zavisno od primenjene eksperimentalne metode termalne analize uzorka (neizotermalna ili izotermalna), zavisice i primena kinetičkih modela za uklapanje (fitovanje) dobijenih termalnih krivih.

1.2.2. Kinetički parametri

Koliko se razlikuju izračunate vrednosti prividne E_a^{des} desorpcije vodonika iz MgH₂ i kompozita u izotermalnim i neizotermalnim ispitivanjima najbolje se vidi iz tabele 3 i tabele 4.

Tabela 3. Prividne vrednosti E_a^{des} dobijene fitovanjem neizotermalnih krivih

Lit.	Uzorak i E_a^{des} (kJ/mol), neizotermalno	Metoda i uslovi snimanja
[73]	MgH ₂ 206	DSK, Kisindžer, 1, 5, 10, i 20K/min, Ar protočna atmosfera
	MgH ₂ + 1mol%Cr ₂ O ₃ 190	
	MgH ₂ + 1mol%Nb ₂ O ₅ 197	
	MgH ₂ + 0.2mol%Cr ₂ O ₃ + 1 mol%Nb ₂ O ₅ 185	
	MgH ₂ + 1mol%Cr ₂ O ₃ + 1 mol% Nb ₂ O ₅ 136	
[81]	MgH ₂ +Cr ₂ O ₃ 84	DSK, Kisindžer, 5,10,20K/min Ar protočna atmosfera
	MgH ₂ +TiO ₂ 94	
	MgH ₂ +Fe ₂ O ₃ 124	
	MgH ₂ +Fe ₃ O ₄ 115	
	MgH ₂ +In ₂ O ₃ 122	
	MgH ₂ +ZnO 147	
[79]	Mleveni MgH ₂ CV2 133±20	TGA, Kisindžer, 10, 20,30,40K/min Ar protočna atmosfera
	MgH ₂ +20mas.% TiO ₂ JMA2 72±3	
[83]	MgH ₂ +Ni _{inano} 94±3	TDMS-TG JMA, 5K/min He protočna atmosfera

Tabela 4. Prividne vrednosti E_a^{des} dobijene fitovanjem izotermalnih krivih

Lit.	Uzorak i E_a^{des} (kJ/mol), izotermalno	Metoda i uslovi snimanja
[84]	mleveni MgH ₂ 101	TPD Džonson-Mel-Avrani + Arenijusova j-na 325, 337, 350, 362°C 1atm
	MgH ₂ +5mas.% Mm 81	
	MgH ₂ +5mas.% Mm oxide 66	
[85]	MgH ₂ +0.2mol%Nb ₂ O ₅ 62	Sivetrov tip aparata Različite jednačine 250 i 300°C vakuum
[86]	MgH ₂ +5mas.% n-Ni 94	Sivetrov tip aparata Džonson-Mel-Avrani + Arenijusova j-na 300, 325, 350, 375°C 0.1MPa

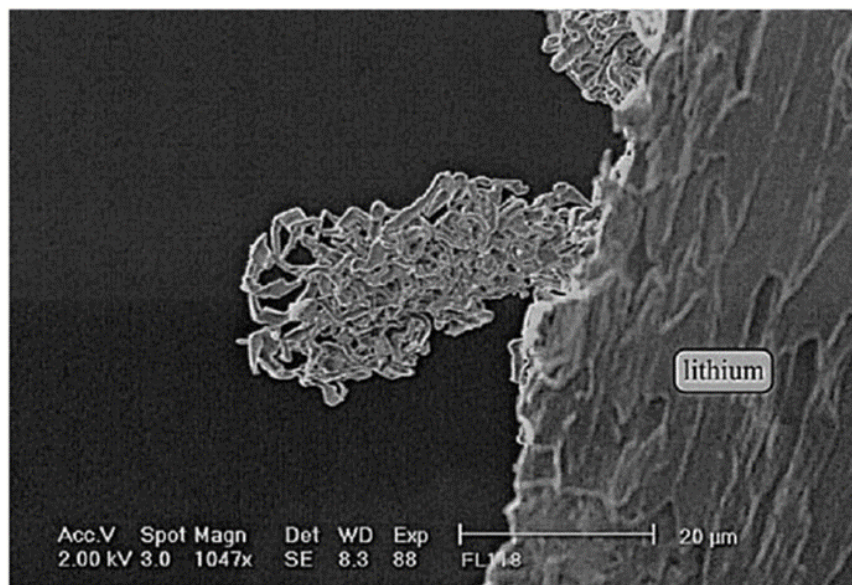
O modelima kinetičke analize biće više reči u poglavlju 3.2.6.3. Bitno je napraviti razliku između izotermalnih i neizotermalnih metoda analize i strogo voditi računa pri upoređivanju dobijenih kinetičkih parametara kao što je E_a^{des} .

Stoga, tema prvog dela ove doktorske disertacije obuhvata postupak mehaničkog mlevenja MgH₂ sa dodatkom VO₂(B), karakterizacije dobijenog praha, ispitivanja uticaja VO₂(B) na temperaturu desorpcije vodonika iz MgH₂, ispitivanje ciklirabilnosti praha kao i ispitivanje kinetike i uticaj aditiva na prividnu energiju aktivacije desorpcije vodonika iz MgH₂.

1.3. Li-JONSKE BATERIJE

U cilju zamene fosilnih goriva, pored vodonične energije, ozbiljan kandidat kao alternativni izvor energije su sistemi za elektrohemijско skladištenje energije, odnosno baterije. U baterijama se odvijaju procesi na faznim granicama između elektroda i elektrolita pri čemu se energija oslobađa kao posledica usmerenog kretanja elektrona kroz spoljašnje električno kolo, odnosno jona kroz elektrolit. Baterije delimo na primarne i sekundarne zavisno da li je moguće posle procesa pražnjenja povezivanjem na izvor električne energije povratiti kapacitet baterije za ponovno korišćenje. Ovo je moguće samo kod sekundarnih tzv. punjivih baterija [87]. Primarne baterije nisu

predmet interesovanja ove teze, pa će u nastavku biti više reči o sekundarnim baterijama i to o litijum-jonskim baterijama kao i o materijalima koji se koriste kao katodni i anodni materijali u njima. Kod litijum-jonskih baterija, kao što i sam naziv kaže, joni litijuma su ti koji se kreću kroz elektrolit, a zatim se interkaliraju u kristalnu rešetku elektrode pri čemu ne dolazi do hemijske reakcije već samo do fizičkog ulaz jona u kristalnu rešetku elektrodnih materijala.

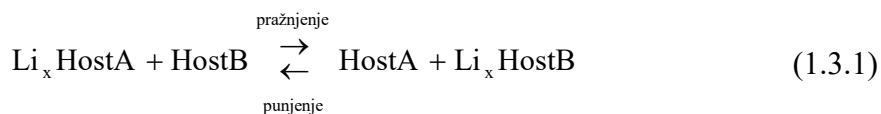


Slika 6. SEM mikrografija formiranog dendrita u litijumskoj bateriji nakon punjenja [88].

*Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a
(Copyright (2015), with permission from Elsevier)*

U prvim komercijalnim Li-jonskim baterijama koristio se metalni litijum kao anodni materijal čime se sigurnost korisnika dovodila u pitanje jer se neretko dešavalo da dođe do paljenja ovih baterija. Najčešći razlog paljenja baterija je kratak spoj izazvan rastom dendrita litijuma na Li^0 -anodi [88]. SEM fotografija dendrita litijuma na metalnoj Li-anodi prikazana je na slici 6. Pojava dendrita je rezultat nemogućnosti organskog elektrolita sa niskom provodljivošću da obezbedi dovoljno litijumovih katjona [89]. Pojava dendrita je takođe odgovorna i za pad kapaciteta tokom cikliranja. Dalja istraživanja su išla u smeru zamene metalnog litijuma njegovim jedinjenjima iz kojih se samo Li-joni oslobađaju i interkaliraju u elektrodni materijal.

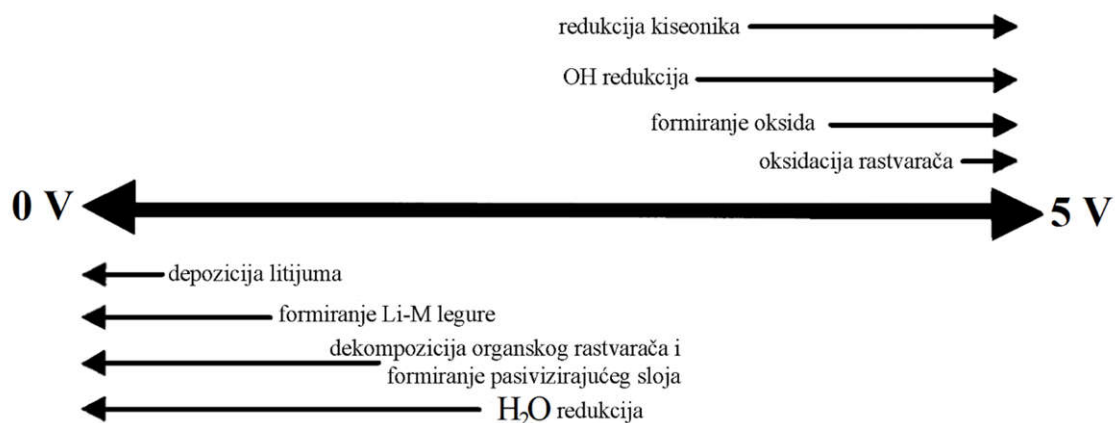
U Li-jonskim baterijama, dakle, imamo dva interkalatna materijala pa se tokom punjenja tj. pražnjenja baterije odigrava reakcija data jednačinom [90]:



u kojoj HostA označava negativnu, a HostB pozitivnu elektrodu. Tokom pražnjenja x Li jona se oslobađa (deinterkalira) iz strukture negativne elektrode uz njenu oksidaciju i umeće se (interkalira) u strukturu pozitivne elektrode koja se redukuje. Tokom pražnjenja proces je obrnut. Host A i Host B su jedinjenja slojevite strukture koja mogu da otpuštaju i primaju jone litijuma, a da im se pri tome struktura bitno ne menja. Sve vreme dok se odigrava interkalacija Li-jona, nastali elektroni $\text{Li} = \text{Li}^+ + \text{e}^-$ se kreću spoljašnjim provodnim komponentama. Iako su Li-jonske baterije danas u širokoj upotrebi u gotovo svim prenosivim električnim uređajima (mobilni telefoni, laptop i tablet računari, fotoaparati, mp3 plejeri i dr.), istraživanja u ovoj oblasti nisu stala. Naprotiv, ispituju se materijali koji bi potencijalno mogli biti korišćeni kao elektrodni materijal, ali i druge vrste elektrolita o čemu će biti reči u drugom delu disertacije. Li-jonske baterije imaju široku primenu kako u slučaju prenosivih uređaja, tako i u slučaju primene kod električnih i hibridnih vozila [91–93].

1.3.1. Elektrolitički rastvori u Li-jonskim baterijama

Elektrolitički rastvor ili elektrolit je medijum koji obezbeđuje jonsku provodljivost između katode i anode u ćeliji. Često je separator, natopljen elektrolitičkim rastvorom, taj koji obezbeđuje fizičku barijeru između elektroda (da ne bi došlo do kratkog spoja), a pritom je inertan i potpuno propustljiv za jone u bateriji. Elektrolitičke rastvore delimo na organske (ne-vodene) i vodene. U slučaju primene organskih elektrolita, broj mogućih kombinacija interkalatnih materijala je daleko veći jer je stabilnost većine organskih elektrolita do 5V. To su rastvori soli litijuma (LiClO_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 itd.) u organskim karbonatima visoke čistoće: alkil karbonati, estri, etri [94]. Na slici 7 je prikazana šema različitih elektrohemijskih reakcija i vrednosti napona njihovih dešavanja.



Slika 7. Šematski prikaz elektrohemijskih reakcija i oblasti napona njihovog dešavanja. [94]

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Springer-a (with kind permission from Springer Science and Business Media)

U slučaju korišćenja vodenog elektrolita zbog uske oblasti potencijala u kojoj je stabilan, manji broj materijala se može kombinovati. Glavni problem je upravo i naći elektrodni par u koji se joni litijuma mogu interkalirati/deinterkalirati u oblasti potencijala u kojoj ne dolazi do elektrolize vode; izdvajanje vodonika na većini materijala je oko -1 V, a izdvajanje kiseonika na oko 1.5 V pa se ne može ni očekivati da ovakav tip baterije ima visok napon. Međutim, treba imati na umu da vodeni elektroliti imaju jonsku provodljivost za dva reda veličine veću nego što imaju nevodeni elektroliti, a značajna je i prednost rukovanja ovim tipom elektrolita. Naime, za komercijalne baterije sa organskim elektrolitom neophodno je sklapanje u inertnoj atmosferi sa što manjim, odnosno sa potpunim odsustvom vlage, dok se sklapanje baterija sa vodenom elektrolitom može vršiti u atmosferi vazduha na otvorenom, bez ikakve dodatne opreme i zaštite, vodeni elektrolit je povoljniji za životnu sredinu i jeftiniji što sveukupno snižava cenu proizvodnje baterija. Upravo zbog ovih razloga, pri izradi ove disertacije prednost je data ispitivanjima u vodenom elektrolitu.

Od vodenih elektrolita, najčešće su korišćeni vodeni rastvori soli: 1.5–2M Li₂SO₄ [95–98], 5–6M LiNO₃ [99–102], LIB (LiNO₃ sa dodatkom LiOH) [103,104], LiNO₃ sa dodatkom vinil-karbonata [105]. Ove dve soli (LiNO₃ i Li₂SO₄) pokazuju vrlo sličnu elektrolitičku stabilnost: pri gustini struje od 10μA/cm² između dve elektrode od platine, u 5M rastvoru LiNO₃ (kao i u 2M Li₂SO₄) može se postići napon

od 2.0V, dok se pri propuštenoj struji od $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ može dostići i napon od 2.3V bez izdvajanja kiseonika [98]. LiNO_3 je stabilna u širokom opsegu pH vrednosti 4–12 što je takođe velika prednost ovog rastvora [106,107]. Zbog ovih karakteristika, pri izradi ove disertacije korišćen je zasićen vodeni rastvor LiNO_3 .

1.3.2. Pozitivni i negativni elektrodni materijali u Li-jonskim baterijama

Prve sigurne Li-jonska baterije u kojima je litijum bio prisutan samo u obliku jona, sastojale su se od ugljenika kao anode, a kao katodni materijal se koristio $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ [46] ili LiCoO_2 [47] i korišćeni su organski elektroliti. Danas se u visokoenergetskim litijum-jonskim baterijama (do 4V) kao oksidni katodni materijali koriste: LiNiO_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , ali pri povećanju lokalne temperature iz njih se oslobađa kiseonik koji može dovesti do paljenja elektrolita. Najstabilniji visokonaponski katodni materijal je LiMn_2O_4 jer je izdvajanje kiseonika najsporije, a temperatura na kojoj počinje izdvajanje je viša nego kod druga dva [94,108]. Pored visokonaponskih, u komercijalne svrhe proizvode se i Li-jonske baterije (do 3V) u kojima se kao katodni materijali koriste LiFePO_4 , V_2O_5 , LiV_3O_8 , V_6O_{13} i TiS_2 [94]. Dok visokoenergetski materijali sa slojevitom strukturom imaju mogućnost skladištenja velike količine energije, LiFePO_4 ima mnogo nižu cenu što uopšte nije zanemariva činjenica kad se govori o masovnoj komercijalnoj proizvodnji. Takođe, uvek je na prvom mestu bezbednost korišćenja baterija gde se stabilizacija slojevite strukture pomoću katjonskih supstituenata pokazala kao jako uspešna metoda [109]. Tako je kompromis pronađen upotrebom netoksičnog i lako dostupnog LiMn_2O_4 koji ima oko 10% nižu vrednost kapaciteta u odnosu na LiCoO_2 ali i nižu cenu, pa je katjonskom supstitucijom hromom dobijena stabilnija struktura: $\text{LiCr}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ [110] sa odličnim elektrohemijским performansama kako u organskim tako i u vodenim elektrolitima [105,111].

Metalni litijum sa najvećom elektrodnom negativnošću (-3.04V u odnosu na standardu vodoničnu skalu) je prvi korišćen anodni materijal koji je stabilan samo u nevodenim elektrolitima čime su postavljena velika ograničenja čak i pri korišćenju organskih elektrolita – iz organskih elektrolita se moraju ukloniti i najmanje količine vode što je često problem [112]. Takođe, samo čuvanje i rukovanje sa metalnim litijumom zahteva u najmanju ruku komoru sa rukavicama (eng. Glove box) ili suhu sobu sa inertnom atmosferom bez vlage. Litijum je zamenjivan raznim ugljeničnim

materijalima, a zatim legurama metala i litijuma, ali glavni problem (kao i sa metalnim litijumom) je njihova nestabilnost i građenje dendrita tokom cikliranja [94]. Ipak, korišćenjem litijumovih soli, redukovani su sigurnosni problemi, a smanjena je i cena baterija. Treba naglasiti da jedan isti materijal može biti katodni materijal u jednom, a anodni materijal u drugim Li-jonskim baterijama što će zavisi od elektro-negativnosti materijala sa kojim se spreže (kontra-elektrode) kao što će se videti kod vodenih baterija u slučaju V_2O_5 gde se koristi kao anodni, dok je u organskim baterijama korišćen kao katodni materijal [94].

U vodenim baterijama sa Li_2SO_4 kao elektrolitičkim rastvorom, $LiMn_2O_4$ je korišćen kao pozitivna, LiV_3O_8 kao negativna elektroda [95], a napon ove ćelije je $\sim 1V$. U istom elektrolitu je testiran i $LiMn_2O_4$ kao katodni, $LiTi_2(PO_4)_3$ kao anodni materijal [96,98], a napon ćelije u oba slučaja je bio 1.5V. Još jedan primer gde je $LiMn_2O_4$ korišćen kao anodni materijal je ćelija u kojoj je korišćen $PbSO_4$ kao katodni materijal, a srednji napon ove ćelije iznosi 1.3V [97].

U vodenim baterijama gde je kao elektrolit korišćen zasićeni vodeni rastvor $LiNO_3$, $LiMn_2O_4$ je zbog svoje stabilnosti najčešće korišćen katodni materijal:

- kserogel V_2O_5 kao anodni, a $LiMn_2O_4$ kao katodni materijal [100],
- sintetički paramontroseit VO_2 sa $LiMn_2O_4$ [103],
- $Li_2Mn_4O_9$ kao anodni, $LiMn_2O_4$ kao katodni [104],
- $Li_4Mn_5O_{12}$ kao anodni, $LiMn_2O_4$ kao katodni materijal [104].

Katjonskom izmenom mangana hromom, glicin-nitratnim postupkom od $LiMn_2O_4$ dobijen je $LiCr_{0.15}Mn_{1.85}O_4$ [110]. Zatim je uporednim testiranjem pokazano da je stabilnost $LiCr_{0.15}Mn_{1.85}O_4$ veća od $LiMn_2O_4$, ali je početni kapacitet nešto niži: 115 u odnosu na 127mAh/g [111]. Istim postupkom sintetisan je $Li_{1.05}Cr_{0.10}Mn_{1.85}O_4$, a zatim korišćen u ćeliji kao katodni materijal, kao anodni materijal korišćen je kristalni V_2O_5 , dok je zasićen vodeni rastvor $LiNO_3$ korišćen kao elektrolit [105].

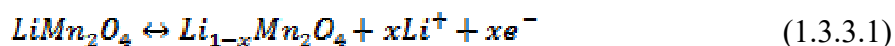
Jedinjenja vanadijuma su često korišćena kao elektrodni materijal [94,95,100,105], a među njima je i vanadijum dioksid kome će biti posvećena posebna pažnja u sledećem poglavlju.

1.3.3. Vanadijum-dioksid u vodenim Li-jonskim baterijama

U drugom delu disertacije VO₂(B), za koji je već pokazano da je odličan katodni materijal u organskim Li-jonskim baterijama [113–115], će biti korišćen kao anodni materijal u vodenim Li-jonskim baterijama sa zasićenim rastvorom LiNO₃ kao elektrolitom.

U prvim istraživanjima koja su se bavila vodenim baterijama, ćelija se sastojala upravo od VO₂(B) polimorfa kao anode i LiMn₂O₄ kao katodnog materijala u 5M vodenom rastvoru LiNO₃ sa dodatkom 0.001MLiOH [46] i ubrzo za ovim člankom objavljeno je da se vodene litijum-jonske baterije mogu naći i u automobilima na električni pogon [116].

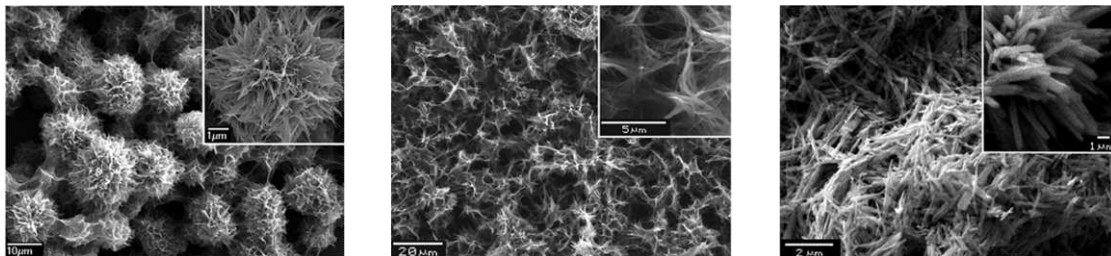
Reakcije koje se odvijaju prilikom interkalacije Li-jona u VO₂(B) (odnosno, prilikom punjenja baterije) su:



Dodatak elektrolitu 0.001M LiOH služi da se poveća opseg napona (očekivan 1.5V za 5M vodeni rastvor LiNO₃), odnosno da se pomeri izdvajanje H₂ i O₂ za oko 0.175V. Ova baterija je pokazala odličnu reverzibilnost pri naponu od 1.5V i kapacitet od 10mAh (mada autor Li i saradnici (*Li et al.*) [46], nisu prikazali kapacitet po gramu aktivne mase). Izračunata gustina energije je iznosila 75Wh/kg. Teorijska gustina energije za ovu ćeliju iznosi 112Wh/kg ako se pretpostavi da se interkalira 0.5 Li-jona (tj. da je x=0,5) i da je srednji napon ćelije 1.5V. Ipak, ovi autori su tvrdili (1994. godine) da, iako ovaj elektrodni par nije optimalan za vodene baterije, ovakva ćelija može efektivno da zameni Ni–Cd i olovne baterije jer je jeftinija, sigurnija, ekološka i ima dobre performanse [46].

Nakon ovih ispitivanja VO₂(B) je potpuno zanemaren kao elektrodni materijal za baterije sa vodenim elektrolitima, što i nije čudno jer su primat u ispitivanjima preuzele organske baterije. Ovo je bilo uslovljeno potrebama tržišta i razvojem organskih Li-jonskih baterija sa velikom gustinom energije. Tek nakon deceniju i po od objavljivanja prvog rada, ponovo se javlja interesovanje za elektrohemijske osobine VO₂(B) u vodenom elektrolitu. Jiang sa saradnicima (*Jiang et al.*) [117] je ispitivao uticaj morfologije nano-oblika (slika 8): ježića, (eng. *urchin-like*) pčelinjeg saća (eng.

honeycombs) nano-štipića (eng. *nanorods*) VO₂(B) na njegove elektrohemijske osobine, i pokazali su da se anodna oksidacija (deinterkalacija Li-jona) i katodna redukcija (interkalacija Li-jona), dešavaju u jednom stepenu pri brzini od 10mV/s.



Ježići

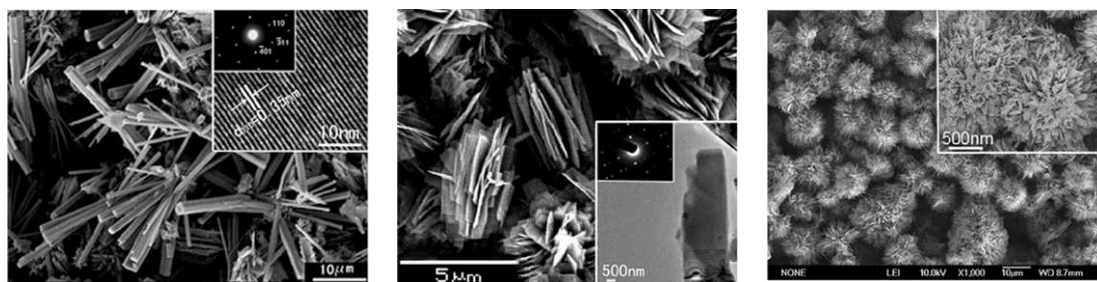
Pčelinje saće

Nano-štipići

Slika 8. SEM mikrografije tri različite morfologije VO₂(B): ježića, pčelinjeg saća i nano-štipića, dobijene variranjem uslova HT sinteze [117].

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a (Copyright (2015), with permission from Elsevier)

Kapaciteti pražnjenja VO₂(B) sa morfologijom nano-ježića, pčelinjeg saća i nano-štipića VO₂(B) pokazali su kapacitete od 172, 154 i 150mAh/g redom, a nakon 50 ciklusa kapaciteti su pali na 38.5%, 30% i na 24.5% od početne vrednosti. Cikliranje je vršeno u odnosu na Ag/AgCl standardnu elektrodu, u 2,5M LiNO₃ sa dodatim 0.01M LiOH pri gustini struje od 10mA/g i u oblasti potencijala 1.4–0.4V [117].



nano-štipići

nano-ljuspice

nano-cvetići

Slika 9. SEM mikrografije tri različite morfologije VO₂(B): nano-štipića, nano-ljuspica i nano-cvetića, dobijene variranjem uslova HT sinteze [45].

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a (Copyright (2015), with permission from Elsevier)

Ni i saradnici (*Ni et al.*) [45] su sintetisali VO₂(B) u obliku: nano-štipića, nano-ljuspica (eng. *nanoflakes*) i nano-cvetića (eng. *nanoflowers*) (ponovo variranjem parametara hidrotermalne sinteze) i pokazali da VO₂(B) u obliku nano-ljuspica ima

jednostepenu interkalaciju i jednostepenu deinterkalaciju, dok se kod VO₂(B) u druga dva oblika javlja višestepena interkalacija/deinterkalacija Li-jona u 2,5M LiNO₃ sa dodatim 0.01M LiOH. SEM mikrografije pomenutih oblika VO₂(B) prikazani su na slici 9.

S druge strane, VO₂(B) u obliku nano-ljuspica ima najmanji difuzioni koeficijent, a VO₂(B) u obliku nano-cvetića 9 puta veći, pa su autori uporedili elektrohemijske osobine dva monoklinična polimorfa VO₂(B) i VO₂(M) sintetisanih u obliku nano-cvetića, i pokazali da je kapacitet VO₂(B) u prvom ciklusu pražnjenja 180mAh/g, a u 50-tom 95mAh/g (gustina struje 10mA/g, napon 0.4–2V u odnosu na Ag/AgCl standardnu elektrodu, u 2.5M LiNO₃ sa dodatim 0.01M LiOH) i da je polimorf B obećavajući elektrodni materijal za vodene Li-jonske baterije [118].

Pošto VO₂(B) ima sličnu strukturu kao V₆O₁₃ [22,27,48,49], o čemu je već bilo reči u poglavlju 1.1.3, neophodno je pokazati njihove razlike u elektrohemijском ponašanju. Hidrotermalnom sintezom variranjem temperatura (160, 180°) sintetisani su V₆O₁₃ i VO₂(B), i testirani kao katodni materijali pri gustini struje od 42mA/g (0.1C), između 3.5 i 1.5V u organskom elektrolitu [119]. Kapacitet pražnjenja V₆O₁₃ u prvom ciklusu iznosio je 330mAh/g, a pad kapaciteta nakon 20 ciklusa iznosio je ~20%. Kapacitet pražnjenja VO₂(B) u prvom ciklusu dostigao je svoju teorijsku vrednost od 323mAh/g i posle 20 ciklusa je pao na oko 160mAh/g, nakon čega je došlo do stabilizacije materijala i nakon 50 ciklusa kapacitet iznosi oko 150mAh/g. Ciklovoltamogrami V₆O₁₃ pokazuju dvostepenu interkalaciju i deinterkalaciju Li-jona u ovu kristalnu strukturu u oblasti 1.5 – 3.5V [119].

Ciklovoltamogrami VO₂(B) sintetisanog solvotermalnom metodom [16] pokazali su jednostepenu interkalaciju/deinterkalaciju Li-jona u zasićenom rastvoru LiNO₃, snimani pri brzini od 10mV/s. Izračunati kapacitet pražnjenja iznosi 184mAh/g u odnosu na standardnu kalomelsku elektrodu. Morfologija ovog sintetisanog VO₂(B) je mešovita i sastoji se od nano-dimenzionih štapića, ljuspica i slepljenih aglomerata nepravilnih oblika koji su mikrometarskih dimenzija. Testiran u organskom elektrolitu, solvotermalno sintetisan VO₂(B) je pokazao odličnu stabilnost nakon 50 ciklusa (sa padom kapaciteta od svega 12%) [115] pa je zbog visoke vrednosti kapaciteta i zbog odlične stabilnosti u vodenom elektrolitu, sklopljena i testirana ćelija sa vodenim elektrolitom o čemu će biti reči u drugom delu ove doktorske disertacije.

2. CILJ RADA

Cilj ove disertacije je ispitivanje mogućnosti primene solvotermalno sintetisanog VO₂(B) [16] u dve svrhe:

- a) kao aditiv magnezijum hidridu u cilju snižavanja temperature desorpcije, poboljšanja reverzibilnosti procesa sorpcije i smanjenja energije aktivacije odnosno, ubrzavanja sorpcije vodonika u/iz MgH₂
- b) kao potencijalni anodni materijal u Li-jonskim baterijama sa vodenim elektrolitom koje predstavljaju nov tip Li-jonskih baterija i koje imaju prednost u odnosu na organske baterije zbog cene, jednostavnosti sklapanja, ekološke prednosti i sigurnosti.

Dosadašnji naponi u prevazilaženju ograničenja MgH₂ doveli su do bitnih saznanja o mehanizmima desorpcije/apsorpcije vodonika iz/u MgH₂ [53,55–59] i o oksidima prelaznih metala kao vrsti aditiva koji su dali do sad najbolje rezultate [37,60,72,78,81] u kombinaciji sa metodom mehaničkog mlevenja. Mehaničkim mlevenjem u visokoenergetskom mlinu sa kuglicama moguće je smanjiti veličinu čestica praha MgH₂ na nano dimenzije [33,56,64,71,72] čime se temperatura desorpcije smanjuje za par desetina stepeni (najniža ostvarena temperatura desorpcije: sa ~415°C na ~362°C [59]). Mehaničkim mlevenjem MgH₂ sa dodatkom oksidnih aditiva [35,41,60,72,77] postignuto je najveće smanjenje temperature desorpcije (sa 414°C na 264°C [60] sa dodatkom 17mas.% Nb₂O₅, mada je ovaj efekat postignut tek nakon 200h mlevenja). S obzirom na katalitičke osobine VO₂(B) i pozitivan efekat na desorpciju vodonika iz MgH₂ [38], cilj prvog dela disertacije je da se podobnije ispita i objasni uticaj različitih masenih udela ovog oksida na temperaturu desorpcije, ciklirabilnost MgH₂ kao i na prividnu energiju aktivacije za desorpciju vodonika. Takođe, da se ispita uticaj različitih vremena mlevenja i pokaže razlika između desorpcionih osobina materijala mlevenih u mlinovima različite snage i predloži moguć mehanizam reakcije.

Sa druge strane, s obzirom da se sve veća pažnja posvećuje ispitivanju vodenih baterija [95,96,98,100] koje potencijalno mogu zameniti skupu i komplikovanu proizvodnju današnjih organskih baterija, cilj drugog dela disertacije je da se ispita mogućnost korišćenja sintetisanog VO₂(B) kao anodnog materijala za baterije sa

vodenim elektrolitom. $\text{VO}_2(\text{B})$ ima slojevitú strukturu [22] što je odlika dobrih elektrodnih materijala [90,112]. Zavisno od morfologije, kapacitet i stabilnost pri cikliranju ovog materijala može znatno da se razlikuje [45,117], a pokazano je da morfologija ovog oksida ima bitan uticaj na kapacitet [50]. Morfologija solvotermalno sintetisanog $\text{VO}_2(\text{B})$ je mešovita i sastoji se od nano-dimenzionih štapića, ljuspica i spleljenih aglomerata nepravilnih oblika koji su mikrometarskih dimenzija, a ciklična voltometrija je pokazala stabilan kapacitet pri interkalaciji/deinterkalaciji Li-jona [16]. Stoga, cilj drugog dela teze je ispitivanje kapaciteta ovog materijala u vodenom elektrolitu kao i stabilnost njegovog kapaciteta pri cikliranju na različitim gustinama struje.

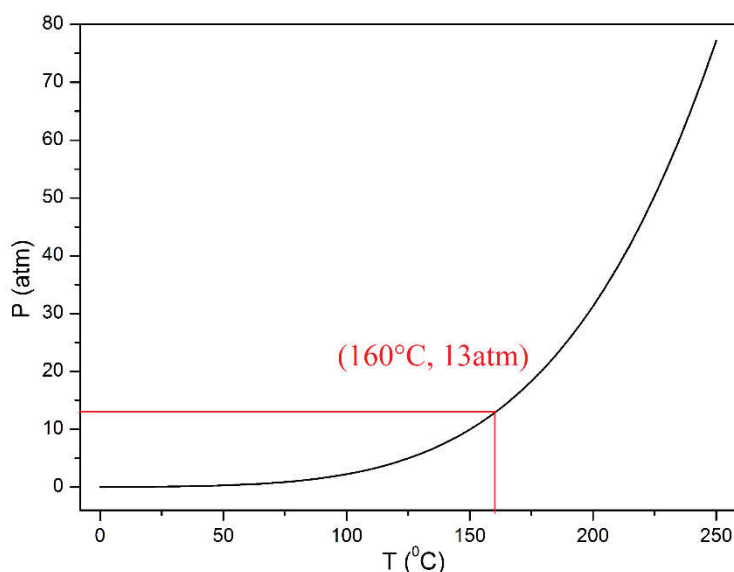
3. EKSPERIMENTALNE METODE

3.1. SINTEZA MATERIJALA

3.1.1. Solvotermalna sinteza VO₂(B)

Vanadijum dioksid je sintetisan solvotermalnom metodom [16,115]. Vrsta solvotermalne sinteze u kojoj se kao rastvarač koristi voda naziva se hidrotermalna metoda sinteze.

Solvotermalno procesuiranje je urađeno u opsegu autogenog pritiska, odnosno pritisak procesa je posledica postojanja ravnoteže parne faze. Pritisak zatvorenog sistema je određen temperaturom iz ravnotežne linije tečnost-gas u faznom dijagramu rastvarača. Sinteza VO₂(B) vršena je iz etanola (*Merck* 96%) i V₂O₅ (*Merck* 99,99%) na temperaturi od 160°C u trajanju od 24 sata. Vrednost autogenog pritiska koji se tom prilikom razvio u autoklavu iznosi 13atm, a dobijena je grafičkom metodom iz zavisnosti $p = f(t)$.



Slika 10. Grafički prikaz zavisnosti $p = f(T)$ u zatvorenom sistemu (autoklavu) za etanol

Grafik zavisnosti $p = f(t)$, prikazan na slici 10, dobijen je pomoću programa profesora Ohe (Shuzo Ohe) [120] koji za računanje pritiska pare koristi Antoanovu (*Antoine*) jednačinu [121]:

$$\ln p_{\text{sat}} = A_1 - \frac{A_2}{T + A_3} \quad (3.1.1.1.)$$

derivaciju Klauzijus-Klapejronove (*Clausius-Clapeyron*) jednačine.

Nakon sinteze, precipitat je centrifugiran i ispiran etanolom i na kraju osušen da bi se dobio suv prah teget boje.

3.1.2. Metoda mehaničkog mlevenja

Prah MgH₂ (98% *Alfa Aesar*) je mleven sa dodatkom različitih masenih udela VO₂(B) (5, 10 i 15mas.%) i različitim dužinama mlevenja kako bi se uočio uticaj aditiva i vremena mlevenja na desorpcione osobine materijala. Mlevenje je vršeno u dva različita mlina (vibracioni tip mlinova) sa kuglicama:

1. *MixerMill Turbula Type T2C* i
2. *Spex 8000 Mixer Mill*

u inertnoj atmosferi argona da bi se izbeglo potencijalno stvaranje hidroksida zbog prisustva vlage u vazduhu. Odnos mase kuglica i mase materijala je držan konstantnim na 10:1.

Razlika između ova dva mlina je u broju obrtaja u minuti: u *Turbula* mlinu, zavisno od postavke stepena prenosa, može iznositi od 20/30/42/62/90 obrtaja u minuti [122]. Broj obrtaja u minuti kod mlina *Spex 8000* može iznositi 1725 ili 1425 [123] zbog čega se ovaj mlin naziva visoko-energetskim mlinom.

3.2. METODE KARAKTERIZACIJE

3.2.1. Rendgenostruktorna analiza prahova

Metoda rendgenostruktorne analize (RSA) prahova je nezaobilazna metoda u nauci o materijalima, za karakterizaciju prahova. Instrument korišćen za analizu uzoraka je *PANalytical X'Pert³ Powder* [124] sa Cu-K_α zračenjem karakteristične talasne dužine (λ) od 1.5418 Å. Rendgensko zračenje se dobija iz Cu-anode pod naponom od 40kV i pri jačini struje od 40mA. Ovaj instrument je opremljen θ-θ goniometrom, što znači da je postolje sa uzorkom fiksirano, izvor zračenja se rotira brzinom -θ°/min i detektor rotira brzinom θ°/min. Kod standardno korišćenih instrumenata sa θ-2θ goniometrom (npr. Rigaku), izvor zračenja je fiksiran, postolje za uzorak rotira brzinom

θ°/min dok detektor rotira brzinom $2\theta^\circ/\text{min}$. *PANalytical X'Pert³ Powder* instrument je dodatno opremljen *X'Celerator* [125] detektorom kojim je moguće meriti 100 puta brže nego tradicionalnim tačkastim detektorom. Instrument i detektor prikazani su na slici 11.



Slika 11. Fotografija instrumenta PANalytical X'Pert³ Powder (levo) i fotografija goniometra sa X'Celerator detektorom (desno).

3.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) predstavlja analitičku metodu za ispitivanje morfologije, topologije i hemijskog sastava površinskog sloja materijala. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom ispraćena je promena morfologije čestica sa mlevenjem, kao i distribucija dodatog aditiva. Korišćen je *JEOL JSM 6460LV* skenirajući elektronski mikroskop, opremljen EDS (energetski disperzivna spektroskopija) detektorom. Analiza emitovanih X-zraka vrši se detekcijom energije ili talasne dužine u spektrometru (EDS). Ova tehnika je korišćena za utvrđivanje stepena disperzije aditiva u MgH_2 . Svi uzorci su pripremljeni tako što su prethodno napareni tankim slojem zlata zbog provodljivosti [126].

3.2.3. Lasersko određivanje raspodele veličine čestica

Difrakcijom laserskog snopa svetlosti određena je raspodela veličine čestica (RVČ). Princip ove metode se slikovito objašnjava efektom koji izaziva kamen pri vertikalnom padu u vodu: prilikom udara o površinu vode, stvaraju se koncentrični prstenovi talasa oko kamena. Što je kamen veći talasi će biti veći, intenzivniji i jasno odvojeni [127]. Prostorni raspored rasejane svetlosti sa čestica (mapa rasejanja) zavisi od veličine čestica i talasne dužine upadne svetlosti, a matematičkim aproksimacijama se kao rezultat dobija raspodela veličine čestica po zapremini ili po broju čestica. Treba imati na umu da sve aproksimacije posmatraju česticu kao da je sfernog oblika. U slučaju štapićastih čestica raspodela će biti bimodalna gde jedna raspodela odgovara projekciji najmanje dimenzije čestica, a druga najvećim tj. dužini i zato je ovu metodu neophodno kombinovati sa mikroskopijom da bi se stekao tačan uvid u morfologiju i veličinu čestica. Uređaj koji je korišćen za analizu RVČ je *Mastersizer 2000, Malvern Instruments* sa He-Ne laserskim izvorom svetlosti ($\lambda=633\text{nm}$). Uzorci su pripremljeni tako što su dispergovani u izo-propanolu (da ne bi došlo do rastvaranja) i tretirani ultrazvukom da bi se razbili nagrađeni aglomerati.

3.2.4. FTIC – Prigušena totalna refleksija

Infracrvena spektroskopija (IC) je jedna od najstarijih i najzastupljenijih tehnika za karakterizaciju površine. IC spektroskopija je osetljiva na funkcionalne grupe, dok su druge tehnike za karakterizaciju površine većinom osetljive na hemijske elemente. Ovo je nedestruktivna kvantitativna metoda. Infracrveni spektrofotometar sa Furijeovom transformacijom (FTIC) je opremljen interferometrom zahvaljujući kome se detektuju sve talasne dužine istovremeno i dobija interferogram. Obradom interferograma algoritmom Furijeove transformacije dobija se FTIC spektar. Prigušena totalna refleksija (PTR) je tehnika koja omogućava stvaranje mape i dubinsko profilisanje funkcionalnih grupa. Za ovu tehniku nije potrebna posebna priprema uzorka (kao što je tabletiranje tj. KBr pastila). Praškasti uzorak se stavlja u bliski kontakt s prizmom materijala (dijamant, Ge, silicijum), a infracrveno zračenje se reflektuje od međupovršine prizma/uzorak. Na talasnoj dužini na kojoj uzorak apsorbuje, reflektivnost će biti prigušena. Na ovaj način dobija se adsorpcijski PTR spektar koji je

sličan transmisijskom FTIC spektru [128]. Za analizu uzoraka korišćen je *Thermo Scientific Nicolet iS50* FTIC – PTR uređaj koji je prikazan na slici 12.



Slika 12. Fotografija FTIC–PTR instrumenta

3.2.5. Ramanska spektroskopija

Zajedno sa IC apsorpcijom, ramansko rasejanje se koristi za dobijanje informacija o strukturi i osobinama molekula iz njihovih vibracionih prelaza. Za razliku od IC (apsorpcionog) spektra koji potiče od fotona iz IC oblasti apsorbovanih prelazom između dva vibraciona nivoa u osnovnom elektronskom stanju molekula, ramanska spektroskopija potiče od elektronske polarizacije izazvane UV, VIS i bliskim IC zračenjem. Ramanski spektar se smatra metodom identifikacija „otisak prsta“. Međutim, kada se radi o molekulima i jonima u kristalima, neophodno je razmotriti dodatne operacije simetrije koje karakterišu translacione simetrije unutar rešetke. Zbog intermolekularnih interakcija, simetrija molekula je generalno manja u kristalima nego u gasovitom (izolovanom) stanju. Ove razlike u simetriji mogu da rezultiraju razdvajanjem degenerisanih vibracija i/ili da aktiviraju neaktivne vibracije. Zatim, intermolekularne (interjonske) interakcije u kristalnoj rešetki izazivaju pomeraj frekvencija u odnosu na gasovito stanje. Konačno, spektri kristalnog stanja imaju *modove rešetke* tj. vibracije usled traslatornih i rotacionih pomeranja molekula u kristalnoj rešetki (obično su ispod 300 cm^{-1} ali ne isključivo) [129]. Takođe, male razlike u spektru mogu ukazivati na razlike u molekulskoj strukturi, kao što su: polimorfna jedinjenja, stepen uređenosti (kristalno ili amorfno) i naprezanje unutar

materijala. Razlika između ramanskog spektra kristalnog i amornog materijala je u slabijem intenzitetu spektralnih linija, pojavi novih i/ili u širenju spektralnih linija [130]. Za analizu uzoraka korišćen je instrument *Jobin Yvon model T64000* sa CCD detektorom.

3.2.6. Termalna analiza

3.2.6.1. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Desorpcione osobine uzoraka su ispitivane pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSK). DSK metodom mogu se ispitivati sve temperaturske promene u sistemu, kao što su: fazne promene, inverzije kristalne strukture, stapanje, ključanje, sublimacija i isparavanje, dehidratacija, reakcije disocijacije i dekompozicije, reakcije oksidacije i redukcije, razaranje kristalne rešetke a sve to preko endotermne i egzotermne promene entalpije sistema. Temperaturne promene tokom hemijske ili fizičke transformacije sistema detektuju se diferencijalnom metodom upoređivanja temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka [131]. *TA Instrument DSC Q10P* je korišćen za dobijanje temperature desorpcije vodonika u analiziranim uzorcima. Merenja su vršena u protočnoj atmosferi H₂ sa korakom od 10K/min.

3.2.6.2. Sivertova volumetrijska metoda analize sorpcije vodonika

Volumetrijska, Sivertova (*Sievert*) metoda se koristi za ispitivanje sorptivnosti (apsorpcija/desorpcija) materijala u termodinamičkoj ravnoteži. Rezultat ravnotežnih merenja sorpcije vodonika prikazuje se pritisak–koncentracija izotermama.

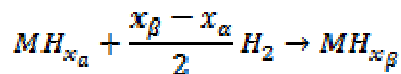
Termodinamika hidriranja zasnovana je na Van Hofovoj (*Van't Hoff*) jednačini.

Slobodna
energija

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0 = -RT \ln K^0$$

$$K^0 = \prod_i^{\text{čvrsto}} (a_i)^{\nu_j} \prod_r^{\text{gas}} (p_r^{\text{eq}}/p^0)^{\nu_r} \quad \nu_{j,r}: \text{stehiometrijski koeficijenti}$$

Za reakciju formiranja čvrstog hidrida MgH_2 :



biće:

$$\frac{x_\beta - x_\alpha}{2} \ln \left(\frac{p_{H_2}^{eq}}{p^0} \right) = \frac{\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}^0}{RT} - \frac{\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta}^0}{R}$$

(gde su $\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}^0$ i $\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta}^0$ entalpija i entropija reakcije)

što normirano na broj molova H_2 daje Van Hofovu jednačinu primenjenu na formiranje hidrida MgH_2 :

$$\ln \left(\frac{p_{H_2}^{eq}}{p^0} \right) = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^0}{RT} - \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^0}{R} \quad 3.2.6.2.1.$$

($\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^0$ i $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^0$ predstavljaju entalpiju i entropiju po molu H_2)

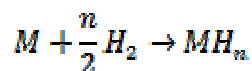
koja se koristi za računanje ravnotežnog pritiska i temperature formiranja MgH_2 . Nagib Van Hofove izoterme je: $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^0 / R$, a presek sa y-osom daje $-\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^0 / R$.

Entropija i entalpija se mogu izračunati pomoću formula:

$$\Delta H_R^0 = R \frac{(\ln K_1 - \ln K_2)}{(1/T_2 - 1/T_1)}$$

$$\Delta S_R^0 = \frac{(\Delta H_R^0 + RT \ln K^0)}{T}$$

U slučaju formiranja hidrida u opštem slučaju (metal-gas), reakcija glasi:



Entalpija i entropija ove reakcije (normirano po molu H_2) glasiće:

$$\Delta H_R^0 = \Delta H^0(MH_n) = \frac{2}{n} \Delta H_{f,H} \quad 3.2.6.2.2.$$

$$\Delta S_R^0 = \frac{2}{n} \left[S^0(MH_n) - S^0(M) - \frac{n}{2} S^0(H_2) \right] \quad 3.2.6.2.3.$$

Kako su standardne entropije metala i hidrida gotovo iste, sledi:

$$\Delta S^0 \approx -S^0(H_2) \approx -130 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Zbog ovoga, većina metalnih hidrida leži na pravoj koja predstavlja zavisnost entalpije formiranja hidrida u funkciji temperature na kojoj se formira plato [132].

Ispitivanja su vršena u instrumentu za analizu sorpcije H₂ (HSA) koji je prikazan na slici 13.

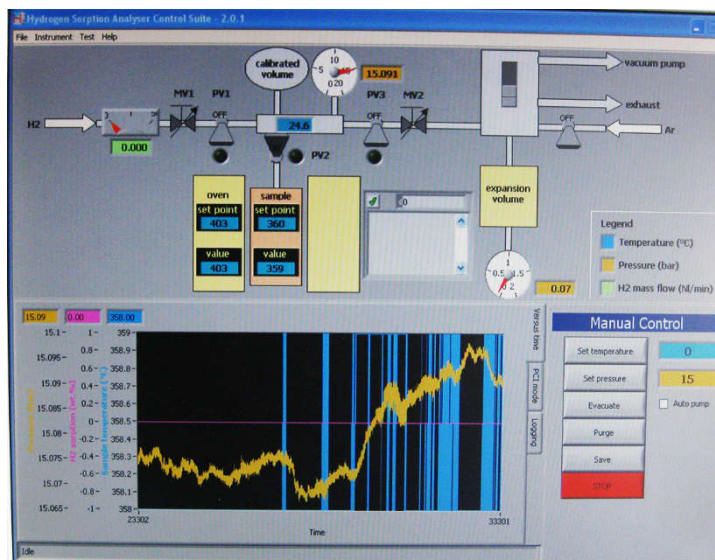


Slika 13. Fotografija HSA instrumenta

Instrument je konstruisan tako da meri promene pritiska gasa u poznatoj zapremini posudice sa uzorkom. Instrument nije opremljen vagom, pa je neophodno prethodno izmeriti masu uzorka na osnovu koje program vrši normiranje. Masa uzorka koji se stavlja je do 50mg. Uzorak se zatim stavlja u posudicu sa poklopcem, pa na nosáč (sa kapilarom za dovod vodonika) koji se hermetički zatvara. Na nosáč se postavlja termopar i oko njega se podiže peć tako da se posudica sa uzorkom nalazi tačno na sredini peći. Pre puštanja samog merenja, neophodno je nekoliko puta izvakuirati i

„isprati“ sistem gasom (mešavina vodonika i argona) da bi se iz instrumenta izbacio vazduh. Pošto se izvrši priprema i provera vakuuma, unose se vrednosti željene temperature i pritiska na kojima će se vršiti desorpcija i apsorpcija vodonika [133].

Program kojim se upravlja instrumentom prikazan je na slici 14.



Slika 14. Grafički prikaz programa za kontrolu HSA instrumenta

Desorpcija vodonika iz uzoraka je vršena u opsegu temperatura 280–380°C i pritiscima od 0.4–1 bar (odnosno 8–15 bar pri apsorpciji). Prilikom određivanja pritiska treba se voditi računa o održavanju konstantne vučne sile, pa su odgovarajući pritisci računati za svaku apsorpcionu odnosno, desorpcionu temperaturu pomoću Rudmanovih (*Rudman*) [134] formula:

$$T[1 - (P_d/P)^{1/2}] \text{ hidriranje} \quad T[1 - (P/P_d)^{1/2}] \text{ dehidriranje} \quad 3.2.6.2.4.$$

($P_d =$ *pritisak disocijacije*)

jer samo pri istoj vučnoj sili ima smisla porediti rezultate i kinetičke parametre.

Na svakoj temperaturi vršeno je po bar dva ciklusa sorpcije a vreme desorpcije/apsorpcije je podešeno na 5000 sekundi.

Kinetičke krive su analizirane najčešće korišćenim kinetičkim modelima za kinetiku čvrstog stanja (modeli nukleacionog rasta Džonson-Mel-Avramija (JMA), difuzioni modeli i kontrakcioni geometrijski modeli) o čemu će biti više reči u sledećem poglavlju.

3.2.6.3. Kinetički parametri i modeli

Za komercijalnu primenu prvi ciklus (ma koliko niska T_{des} bila) je najmanje bitan – u procesima cikliranja, najbitniji su održivost kapaciteta i brzina sorpcije materijala, dok je T_{des} koja zavisi od karakteristika konkretnog materijala određena i primenjenim pritiskom.

Brzinu reakcije određuje proizvod konstante brzine i funkcije koncentracije reaktanata. Konstanta brzine je sa druge strane data Arenijusovom jednačinom:

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad 3.2.6.3.1.$$

gde energija aktivacije, E_a predstavlja energetska barijeru koju reaktanti moraju da savladaju da bi se formirao produkt reakcije [135]. Crtanjem grafika $\ln k$ u funkciji $1/T$ dobija se prava linija sa nagibom $-E_a / RT$ i odsečkom $\ln A$. Ova interpretacija konstante brzine se bazira na ideji da je prelazno stanje određeno Boltzmanovom distribucijom. Ipak, treba imati na umu da kod reakcija u čvrstom stanju, prelazno stanje ne mora podrazumevati izmenjene molekule, i energija barijere može biti u vezi sa difuzijom ili sa napredovanjem produkata. Zapravo, kod reakcija u čvrstom stanju E_a ne može se tumačiti preko kidanja i stvaranja veza kao što je slučaj kod reakcija u gasovitim sistemima i rastvorima. Najčešće se E_a povezuje sa nekim drugim procesima koji su najčešće fizičke prirode [135]. U slučaju reakcija čvrsto–gas, koeficijent difuzije gasa kroz sloj produkta reakcije određuje brzinu reakcije, pa što sloj produkta postaje deblji, to brzina reakcije opada. Međutim, u realnim sistemima, brzinu reakcije ne određuje samo jedan spori stupanj već je to vrlo često skup više njih, kao što je već navedeno u poglavlju 1.2.

Najčešće korišćene eksperimentalne tehnike za ispitivanje neizotermalnih metoda kinetike su termo-gravimetrijska analiza i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSK). Ovim tehnikama se određuju osobine celokupnog sistema, termalna stabilnost, a pre svega ovo su moćne tehnike za ispitivanje kinetike reakcija u čvrstom stanju [135]. Kinetička analiza (izotermalna ili neizotermalna) može biti urađena fitovanjem pomoću poznatih modela ili „bez-modelnim“ (izokonverzionim) metodama. Izokonverziona metode dobijaju na popularnosti u poslednje vreme jer je

moguće izračunati E_a bez prethodne pretpostavka o tome koji bi model najbolje odgovarao konkretnom sistemu [136]. Klasifikacija modela se vrši na osnovu grafičkog izgleda njihovih izotermalnih krivih ($\alpha=f(t)$) i tako razlikujemo: ubrzavajuće, usporavajuće, linearne i sigmoidalne modele [136]. Modeli zapravo predstavljaju teorijski, matematički „opis“ dešavanja u eksperimentu. U tabeli 5 predstavljeni su modeli za kinetičku analizu reakcija u čvrstom stanju, od kojih su većina zasnovani na teorijskim pretpostavkama, ali ima i onih koji imaju empirijsku osnovu [68,136,137].

Tabela 5. Reakcioni modeli za kinetičku analizu reakcija u čvrstom stanju

Model		$f(a) = 1/k \frac{da}{dt}$ diferencijalni oblik	$g(a) = kt$ integralni oblik
Nukleacioni modeli			
Modeli zakona energije (Power law)	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/4}$
	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/2}$
Avrami Erofejev (sigmoidalne krive)	A2	$2(1-\alpha)[\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
	A3	$3(1-\alpha)[\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
	A4	$4(1-\alpha)[\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Difuzioni modeli			
Jedno-dimenziona difuzija D1		$(1/2)\alpha^{-1}$	α^2
Difuziona kontrola (Janders) D3		$2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Difuziona kontrola (Crank) D4		$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$1-2/3\alpha(1-\alpha)^{2/3}$
Red reakcije i modeli geometrijske kontrakcije			
Mampel (r-je prvog reda)		$(1-\alpha)$	$\ln(1-\alpha)$
R-je drugog reda		$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
R-je trećeg reda		$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2}-1]$
Modeli kontrahujuće geometrije			
Kontrahujuća površina (cilindar)		$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Kontrahujuća zapremina (sfera/kocka)		$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$

Navedeni modeli (tabela 5) daju odlična uklapanja (fitove) sa eksperimentalno dobijenim krivama. Međutim, dobijeni Arenijusovi parametri ovim modelima skoro da ne mogu da se primene na neizotermalne podatke jer temperatura i stepen konverzije nisu nezavisni parametri.

Upravo tu leže dva glavna uzroka neslaganja:

1. Modeli ne mogu jasno da razdvoje zavisnost između temperaturne zavisnosti $k(T)$, i reakcionog modela $f(\alpha)$ koji zajedno određuju brzinu reakcije

$$d\alpha/dt = k(T) f(\alpha) \quad 3.2.6.3.2.$$

2. Temperaturna zavisnost brzine reakcije zavisi od stepena konverzije u produkte reakcije što je određeno nehomogenom prirodom reakcija čvrstog stanja; većina reakcija prati kompleksne mehanizme koji uključuju paralelne korake sa različitim aktivacionim energijama. Modeli daju vrednosti Arenijusovih parametara ukupnog procesa i ne razmatraju ovu kompleksnost u izrazima za brzinu.

Zbog toga, upoređivanje rezultata fitovanja dobijenih iz izotermalnih i neizotermalnih eksperimenata, praktično nema smisla, iako između izotermalne i neizotermalne kinetike sistema nema suštinske razlike. Nasuprot ovim modelima, izokonverzioni metod kinetičke analize daje sličnu zavisnost energije aktivacije od stepena konverzije za izotermalne i neizotermalne eksperimente [137].

Kisindžerova metoda (eng. *Kissinger*) se često svrstava u izokonverzione metode, međutim Vjazovkin i saradnici (*Vyazovkin et al.*) [137] smatraju da to nije opravdano jer vrednost T_m odgovara stepenu konverzije koji zavisi od brzine zagrevanja. Radi podsećanja, Kisindžerova formula [138] glasi:

$$E/RT_m^2 = A/\beta e^{-E/RT_m} \quad 3.2.6.3.3.$$

gde T_m predstavlja temperaturu na kojoj se dešava promena (otklon) diferencijalne termalne analize, odnosno na kojoj je stepen transformacije na svom maksimumu a β je brzina zagrevanja. Kisindžerova metoda se stoga, svrstava u metode neizotermalne analize, zajedno sa Ozavinom (eng. *Ozawa*) i Borčard-Danielisovom (eng. *Borchardt and Danielis*) metodom.

Izokonverzione metode analize predložili su Fridman (*Friedman*), Ozava-Flyn-Vol (*Ozawa-Flynn-Wall*), i Vjazovkin-Vajt (*Vyazovkin-Wight*) [139]. Vjazovkin [137,139] razmatra sistem pod pretpostavkom da se u njemu odvijaju dva paralelna procesa i da podjednako doprinose ukupnom α :

$$d\alpha/dt = d\alpha_1/dt + d\alpha_2/dt = 1/2 [k_1(T)(1-\alpha_1) + k_2(T)(1-\alpha_2)] \quad 3.2.6.3.4.$$

U nekim slučajevima, moguće je izbeći ovako komplikovane jednačine za računanje E_a i eksperimentalnom manipulacijom moguće je dobiti približne vrednosti za izotermalnu i neizotermalnu zavisnost E_a od α . Ovo je moguće učiniti ukoliko se eksperimenti vrše na sporim brzinama zagrevanja (<10K/min) i u razumljivoj temperaturnoj oblasti [137].

Kada se odredi E_a odgovarajućom metodom, potrebno je upotpuniti kinetički triplet (koji čine: $f(\alpha)$, E_a , $\ln A$) da bi kinetička analiza bila potpuna [139]. Autor Macijevski (*Maciejewski*) predlaže korišćenje Vjazovkinove formule 3.2.6.3.4. i naglašava da kinetički triplet nema smisla ukoliko se ne napišu uslovi pod kojima je analiza rađena [140].

Fazne transformacije čvrstog stanja su generalno rezultat dva, najčešće paralelna, mehanizma: nukleacija i rast nukleusa, i to nezavisno da li je zagrevanje sistema vršeno u izotermalnom ili neizotermalnom postupku. Za analizu ovih reakcija vrlo često se koristi dobro poznata Džonson-Mel-Avramijeva (*Johnson-Mehl-Avrami*, JMA) jednačina ili njene derivacije:

$$f(\alpha) = 1 - \exp(- (kt)^n) \quad 3.2.6.3.5.$$

Jednačinu su izveli Džonson i Mel [141] za slučaj izotermalne transformacije sa kontinualnom nukleacijom, i Avrami [142–144] za izotermalnu transformaciju sa kontinualnom nukleacijom i mestima saturacije, odakle potiče naziv JMA sa JMA eksponentom n . Nukleacija je zapravo formiranje nove faze (produkt) na nukleacionim mestima. Nukleaciona mesta mogu biti: nečistoće, dislokacije, pukotine, tačkasti defekti, površine, ivice, i drugi defekti. Ovo su pogodna mesta za nukleaciju jer je reakciona aktivaciona energija minimalizovana u ovim tačkama [136]. Pokazano je da je JMA jednačina odlična metoda za analizu krivih sigmoidalnog oblika koja je karakteristična za gotovo sve procese u čvrstom stanju [145]. Ovom jednačinom fitovane su izotermalne krive i izračunate su vrednosti desorpcione E_a navedene u tabeli 5 [84,86] ali i neizotermalno dobijene krive [83] što pokazuje da je JMA jednačina primenljiva na veliki broj sistema.

3.2.7. Elektrohemijska merenja

3.2.7.1. Specifična električna provodljivost

Sposobnost materijala da provodi struju izražava se specifičnom električnom provodljivošću ili konduktivnošću [146]. Izražava se kao recipročna vrednost specifičnog otpora:

$$\kappa = 1/\rho = G \cdot d/S \quad 3.2.7.1.1.$$

gde je S površina tablete, a d debljina.

Specifična električna provodljivost metala se smanjuje sa porastom temperature, dok kod poluprovodnika raste sa porastom temperature. Ispitivanje specifične električne provodljivosti je vršeno jer je to bitna osobina elektrodnih materijala u baterijama zbog brzog transporta elektrona, i kako bi se potvrdila razlika između VO₂(B) i drugog monokliničnog polimorfa VO₂(M) za koji je poznato poseduje MIT na 68°C [22].

3.2.7.2. Ciklična voltametrij

Ciklovoltametrij (CV) je najčešće korišćena metoda elektrohemijske analize za početna ispitivanja novih elektrohemijskih sistema, kao i za proučavanje složenih elektrodnih procesa sa višestepenom izmenom elektrona. CV merenja se vrše u troelektrodnoj ćeliji koja se sastoji od radne elektrode sa materijalom koji se testira, Pt-folije kao pomoćne elektrode i zasićene kalomelske elektrode (ZKE) kao referentne elektrode. Metoda podrazumeva polarizaciju radne elektrode stalnom brzinom do zadatog krajnjeg potencijala i onda se nastavlja u suprotnom smeru, odnosno vrši se povratna (reversna) polarizacija. Za reverzibilni proces rastojanje pikova po osi potencijala iznosi 57mV i nezavisno je od brzine polarizacije. Pri malim brzinama polarizacije prenos elektrona je brži od masenog transporta elektrodne vrste i proces se može ispoljiti kao reverzibilan. Sa povećanjem brzine polarizacije nastaju veći koncentracioni gradijenti i dolazi do remećenja ravnoteže na elektrodnoj površini što se ispoljava povećanjem razlike potencijala i proces se smatra ireverzibilnim. Međutim, do veće razlike između potencijala može da dođe i ako se proizvod oksidacije, osim difuzijom, dodatno troši nekom spregnutom hemijskom reakcijom, tj. zbog procesa sa mešovitom kinetikom – kvazireverzibilan proces, što je najčešći slučaj u praksi.

Promenom brzine polarizacije neki procesi mogu da se ispolje, a neki prikriju [146] što ciklovoltometriju čini vrlo pogodnom metodom za proučavanje složenih elektrodnih procesa.

CV merenja su vršena u troelektrodnoj ćeliji u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 pomoću uređaja *Gamry PCI4/300 Potentiostat/ Galvanostat/ZRA*.

3.2.7.3. Galvanostatsko cikliranje

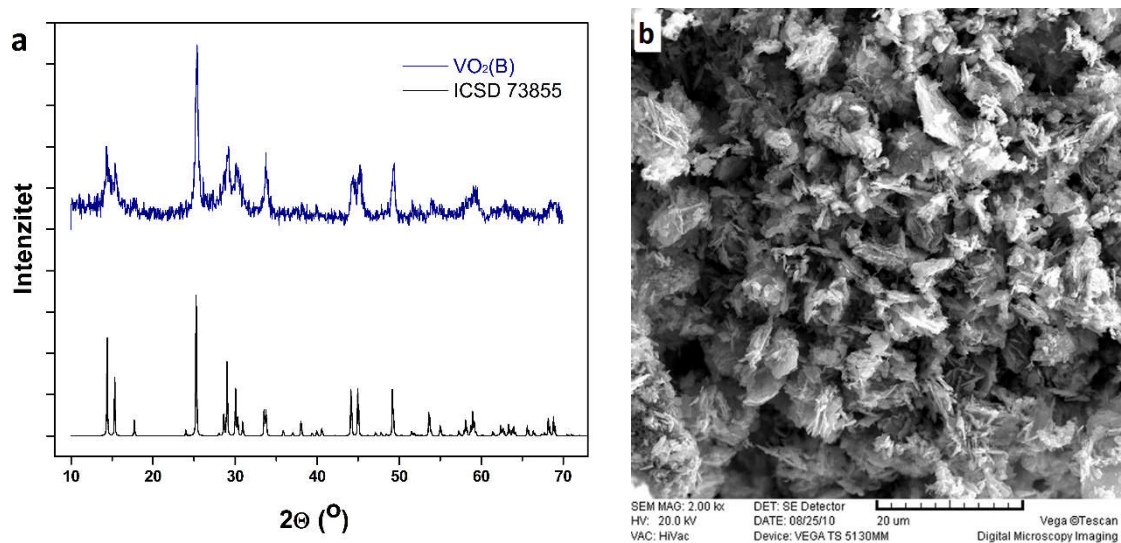
Galvanostatska merenja, kao što samo ime kaže, se vrše pri konstantnoj struji. Cikliranje baterije je vršeno na instrumentu *Arbin BT-2042* u dvoelektrodnoj ćeliji u naponskom opsegu 0.5–1.65V. U cilju zamene metalnog litijuma, kao katodni materijal i izvor Li-jona, korišćen je $\text{LiCr}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ materijal sintetisan glicin-nitratnim postupkom [110] a separator je natopljen zasićenim vodenim rastvorom LiNO_3 (elektrolitom).

Radi poređenja i provere stabilnosti $\text{VO}_2(\text{B})$, sklopljena je ćelija sa organskim elektrolitom i kompozitom olivina sa ugljenikom LiPO_4/C sintetisanim glicin-nitratnim postupkom [147] kao katodnim materijalom.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. MORFOLOŠKA I MIKROSTRUKTURNA ANALIZA VO₂(B)

Rendgenskom analizom (RSA) je potvrđeno da je dobijen VO₂(B) koji se poklapa sa karticom broj 73855, a difraktogrami su prikazani na slici 15a. Na slici 15b prikazana je i SEM mikrografija uzorka na kojoj se vide aglomerati sačinjeni od pločastih čestica, kao i značajna količina izduženih čestica trakastog oblika dužine oko 1 μm [16,115].



Slika 15. Difraktogram (a) i SEM mikrografija (b) solvotermalno sintetisanog VO₂(B).

4.2. MgH₂-VO₂(B) MATERIJAL ZA SKLADIŠTENJE VODONIKA

Kao što je već rečeno u poglavlju 2 (CILJ RADA), u prvom delu ove disertacije je ispitivan je uticaj VO₂(B) na desorpciju vodonika iz MgH₂. Za ispitivanja u ovu svrhu pripremljene su dve serije uzoraka.

Prva serija je pripremljena u *Turbula Mixer* mlinu, sa različitim količinama dodatka VO₂(B) (5, 10 i 15mas.%). Uzorci su mleveni po 10 sati sa odnosom mase praha prema masi kuglica 1:10. Nomenklatura ovih uzoraka počinje velikim slovom T i data je u tabeli 6.

Druga serija uzoraka pripremljena je mlevenjem u visoko-energetskom mlinu (*Spex Mill 8000*). Vreme mlevenja uzoraka sa dodatkom 5 i 15 mas.% VO₂(B) trajalo je po 2 sata, a uzorak sa dodatkom 10 mas.% VO₂(B) mleven je 10 sati. Odnos mase praha prema masi kuglica je i u ovom mlinu ostao isti, odnosno 1:10. Nomenklatura ovih uzoraka počinje velikim slovom S i data je takođe u tabeli 6.

Tabela 6. Nomenklatura uzoraka, količine aditiva i parametri mlevenja

nomenklatura parametri	TV5	TV10	TV15	SV5	SV15	SV10_10
Maseni % MgH ₂ :VO ₂ (B)	95:5	90:10	85:15	95:5	85:15	90:10
Mlin, vreme mlevenja, m (prah) : m (kuglice)	<i>Turbula</i> mlin, 10h, 1:10			<i>Spex</i> mlin, 2h, 1:10		<i>Spex</i> mlin, 10h, 1:10

Oba mlina su istog tipa (vibracioni mlinovi) pa je rezultat mlevenja kombinacija efekata udaraca i efekata smicanja (eng. *shock and shear effects*) u materijalima, odnosno efekti sabijanja i smicanja kristalne rešetke [148]. Radi izbegavanja stvaranja hidroksida u reakciji uzoraka sa vlagom iz vazduha, sva mlevenja su vršena u inertnoj atmosferi argona u hermetički zatvorenom mlinu sa čeličnim kuglicama.

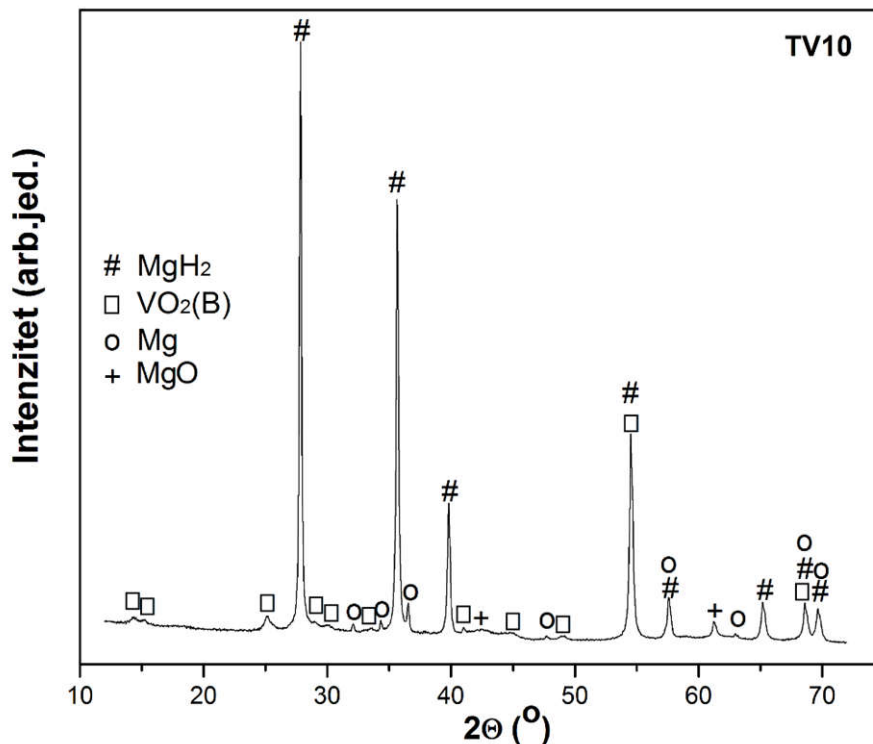
4.2.1. Morfološka i mikrostrukturalna analiza MgH₂-VO₂(B)

Uzorci su nakon mlevenja karakterisani RSA, SEM i laserskom analizom za dobijanje raspodele veličina čestica (RVČ).

4.2.1.1. RSA analiza serije uzoraka pripremljenih u *TURBULA* mlinu

Kao što je već navedeno u poglavlju 3.2.1, RSA analiza je urađena na *PANalytical X'Pert³ Powder* instrumentu. Podaci su snimani u opsegu 10–75° sa korakom 0,03° i brzinom snimanja od 0,035s/koraku.

Difraktogram uzorka TV10 kao reprezentativnog iz serije uzoraka mlevenih u *TURBULA* mlinu, prikazan je na slici 16.



Slika 16. Difraktogram uzorka TV10, mlevenog u TURBULA mlinu.

Difraktogram uzorka TV10 pokazuje tipične pikove za tetragonalnu MgH_2 fazu, kao i prisustvo Mg (u komercijalnom uzorku MgH_2 , Alfa Aesar čistoće 98% uvek je prisutna i manja količina Mg). Takođe se uočavaju difrakcioni maksimumi koji potiču od $\text{VO}_2(\text{B})$, ali i od MgO nastalog u kontaktu sa vazduhom tokom rukovanja sa uzorkom. Prisustvo male količine MgO faze objašnjava se oksidacijom Mg faze pri izlaganju uzorka vazduhu tokom rukovanja uzorkom [64].

4.2.1.2. RSA analiza serije uzoraka pripremljenih u SPEX mlinu

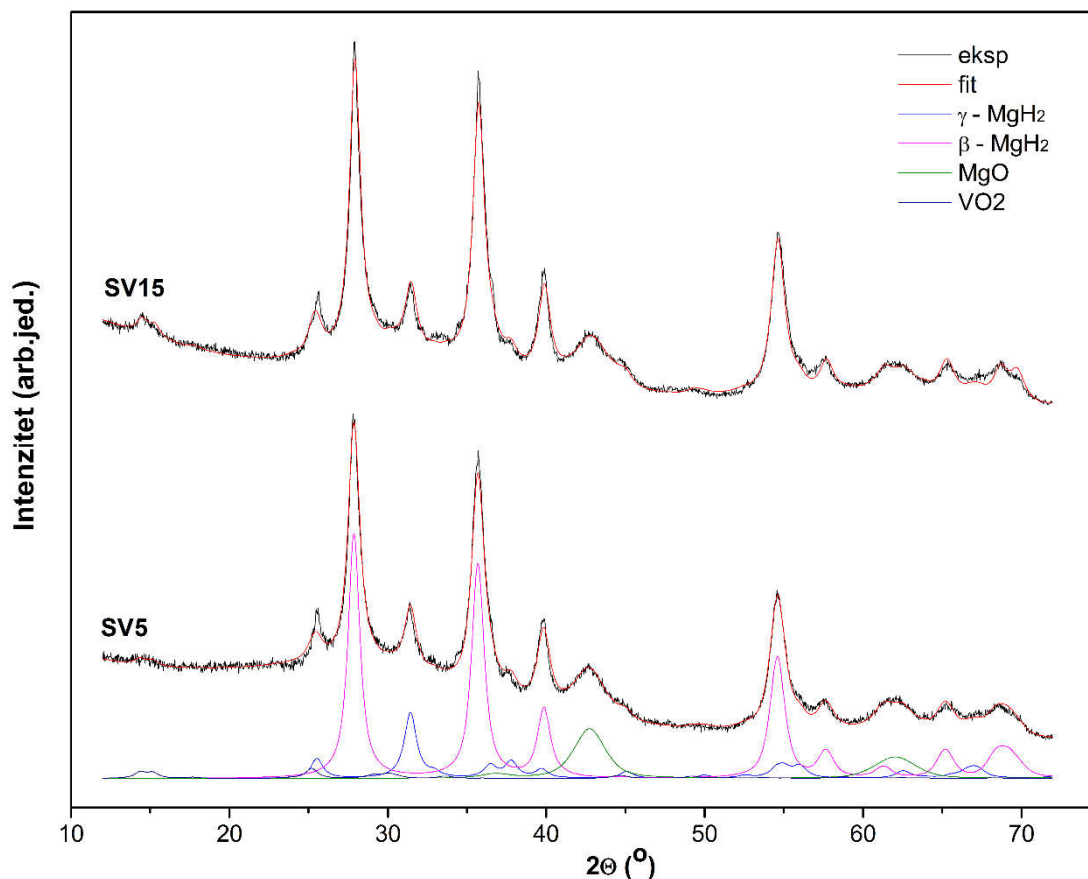
Na slici 17 prikazani su difraktogrami uzoraka SV5 i SV15, mlevenih po 2h u visoko-energetskom SPEX mlinu.

Za razliku od uzorka TV10, u uzorcima SV5 i SV15 je zbog visokoenergetskog mlevenja formirana i faza metastabilnog $\gamma\text{-MgH}_2$ koji, zavisno od količine, može znatno da utiče na izgled desorpcione krive kao i na desorpcionu temperaturu [53,59–61] o čemu je bilo reči u poglavlju 1.2. Da bi se odredila količina formirane faze $\gamma\text{-MgH}_2$ odnosno fazni sastav uzorka nakon mlevenja, parametri rešetke MgH_2 , i veličine kristalita, urađena je Ritveldova (*Rietveld*) analiza pomoću kompjuterskog programa

MAUD [149]. Rezultati Ritveldove analize prikazani su na slici 17 (crvenom bojom) a vrednosti su izlistane u tabeli 7. Odnos faza ova dva uzorka iznosi:

(SV15) β -MgH₂: γ -MgH₂: MgO = 57:13:21 mas.%

(SV5) β -MgH₂: γ -MgH₂: MgO = 57:15:21 mas.%



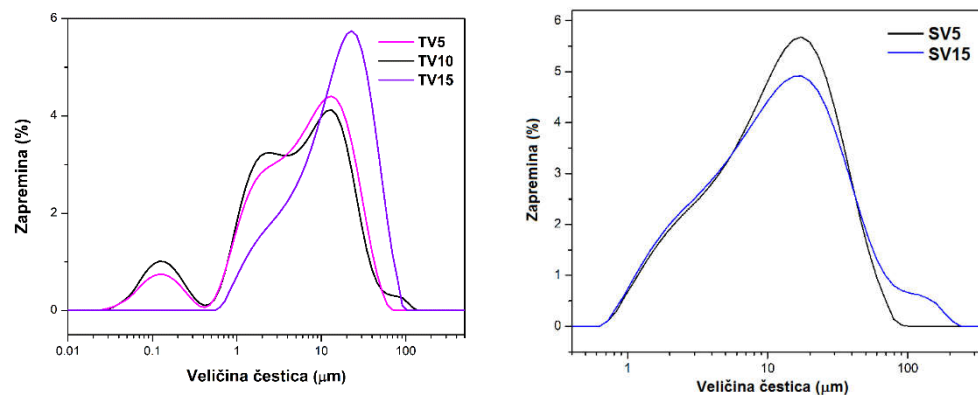
Slika 17. Difraktogrami uzoraka SV5 i SV15, mlevenih u SPEX mlinu sa urađenom Ritveldovom analizom i prikazom svih prisutnih faza.

Odnosi nastalog MgO u oba uzorka je isti što ukazuje da nastanak oksida ne zavisi od količine unetog VO₂(B). Iako je metastabilna γ -MgH₂ faza prisutna u 4 puta manjoj količini od β -MgH₂, to je svakako dovoljna količina formirane metastabilne faze da utiče na desorpcioni ciklus uzoraka (o čemu će biti reči u poglavlju o desorpciji 4.2.2.). Niske vrednosti od par procenata Rw faktora^b (4.1 i 5.3%) potvrđuju dobro uklapanje eksperimentalnih i fitovanih krivih.

^b Rezultat uklapanja (fitovanja) se ocenjuje R faktorom (Rw ili Rwp) koji predstavlja dobrotu fita. Vrednost Rw faktora od 10% i više je visoka vrednost i uklapanje se ne bi smatralo dobrim [203].

Tabela 7. Fazni sastav (mas.%), veličina kristalita (nm), parametri rešetke (Å) dobijeni Ritveldovom analizom difraktograma mlevenih uzoraka (SV5 i SV15)

uzorak	β -MgH ₂ (mas.%)	β -MgH ₂ (nm)	β -MgH ₂ parametri rešetke (Å)		γ -MgH ₂ (mas.%)	γ -MgH ₂ (nm)	MgO (mas.%)	MgO (nm)	Mg (mas.%)	Mg (nm)	VO ₂ (B) (mas.%)	Rw (%)
			a	c								
SV15	57±2	13±1	4.5199(4)	3.0239(4)	13±2	12±1	21±2	5.6±0.2	0	-	13±1	5.3
SV5	57±2	13±1	4.5146(8)	3.0198(5)	15±2	12±1	21±2	7.0±0.3	0	-	6±1	4.1



Slika 18. Raspodela veličina čestica po zapremini uzorka TV10 (levo) i uzoraka SV5 i SV15 (desno)

Kao što se vidi iz tabele 7, sa povećanjem dužine mlevenja u ovom slučaju dolazi do smanjenja parametara rešetke $a=4.5199(4)\rightarrow 4.5146(8)\text{Å}$ i $b=3.0239(4)\rightarrow 3.0198(5)\text{Å}$ što je već primećeno ranije [59] kod komercijalnog praha MgH_2 i objašnjeno njegovom karakteristikom da se opire daljem usitnjavanju, dok se ne prevaziđe ova granica.

Svakako su vrednosti parametara smanjeni u odnosu na parametre komercijalnog praha MgH_2 koji iznose $a=4.5168$ i $c=3.0205\text{Å}$ [51] dok su veličine kristalita smanjene višestruko: 83nm komercijalni $\text{MgH}_2 \rightarrow 13\text{nm}$ oba uzorka: SV5 i SV15 (tabela 7).

Iz tabele 7 takođe vidimo da nakon mlevenja nema više faze metalnog Mg što je očekivano nakon oksidacije uzorka (zbog velikog afiniteta metalnog Mg ka kiseoniku), a da se maseni procenti $\text{VO}_2(\text{B})$ slažu sa unetim količinama pre mlevenja.

Zaključak RSA analize je pokazala da se nakon mlevenja u *SPEX* mlinu, pored očekivanih MgO , $\text{VO}_2(\text{B})$ i stabilne $\beta\text{-MgH}_2$ faze, formira i metastabilna $\gamma\text{-MgH}_2$ faza koja se ne formira mlevenjem u *TURBULA* mlinu.

4.2.1.3. Analiza RVČ za seriju uzoraka pripremljenih u *TURBULA* mlinu

Kao što je navedeno u poglavlju 3.2.3, raspodela veličina čestica uzorka po zapremini, određena je pomoću *Mastersizer 2000* instrumenta. Rezultati dobijeni analizom uzoraka mlevenih u *TURBULA* mlinu su prikazani na slici 18. Uzorci TV5, TV10 i TV15 pokazuju polimodalnu raspodelu veličina čestica. Distribucija veličine čestica u uzorku TV10 je raspoređena na sledeći način: oko 9% uzorka su čestice veličine 120nm, 37% čestica ima prosečnu veličinu oko $5\mu\text{m}$ dok, 48% čestica ima prosečnu veličinu od $13\mu\text{m}$. Čestice preko $60\mu\text{m}$ imaju udeo od svega 6%. Srednji maseni prečnik zapreminske raspodele $d(0.5)$ iznosi $6,5\mu\text{m}$ a specifična površina i iznosi $4,33\text{m}^2/\text{g}$ za TV10.

Srednji maseni prečnik zapreminske raspodele i specifična površina druga dva uzorka iznose:

TV5: $d(0.5) = 6,7\mu\text{m}$, specifična površina je $4,06\text{m}^2/\text{g}$

TV15: $d(0.5) = 15,9\mu\text{m}$, specifična površina je $0,578\text{m}^2/\text{g}$.

Odstupanje kod oba parametra je primećeno za uzorak sa 15% dodatog $\text{VO}_2(\text{B})$.

Treba napomenuti da je ovde izračunata specifična površina parametar koji je dobijen matematičkim aproksimacijama pomoću programa u sklopu *Mastersizer* instrumenta i nije korektno upoređivati ga sa vrednostima specifične površine dobijene drugim analizama (npr. *BET*). Ovako dobijene vrednosti specifične površine mogu se koristiti samo za međusobna upoređivanja i utvrđivanja razlika između uzoraka. Pošto su svi uzorci mleveni pod istim uslovima i istom dužinom mlevenja, veće čestice se u ovom slučaju ne mogu pripisati aglomeraciji. Odstupanje se može pripisati većem prisustvu nesamlevenih čestica $\text{VO}_2(\text{B})$ jer je tvrdoća ovog materijala (oksidi vanadijuma imaju vrednost 7–8 na Mosovoj skali tvrdoće [150,151]) znatno veća od tvrdoće MgH_2 (vrednost 4 na Mosovoj skali [61]) i sam ne podleže mlevenju u *TURBULA* mlinu. S druge strane, doprinosi boljem mlevenju MgH_2 [61] pa se povećava specifična površina MgH_2 .

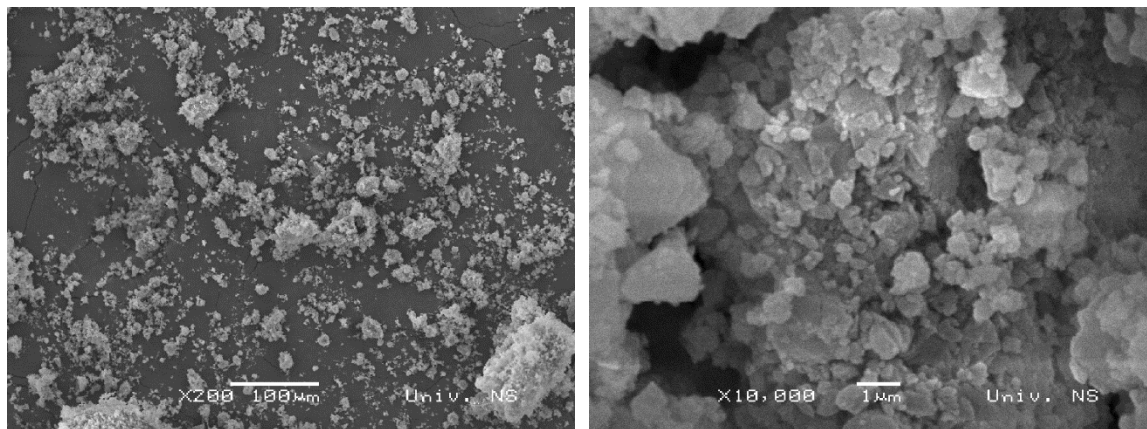
4.2.1.4. Analiza RVČ za seriju uzoraka pripremljenih u *SPEX* mlinu

U poređenju sa TV10 kao referentnim uzorkom iz serije uzoraka mlevenih u *TURBULA* mlinu, uzorci SV5 i SV15 imaju znatno uniformniju raspodelu zbog snažnijeg mlevenja. Upoređenjem rezultata dobijenih za uzorke SV5 i SV15, uočeno je da su raspodele veoma slične. Kod uzorka SV5, maksimum raspodele za 30% čestica je na $2.6\mu\text{m}$ a oko 70% čestica ima veličinu oko $17\mu\text{m}$. Sa druge strane, kod uzorka SV15, oko 27% je takođe $2.6\mu\text{m}$, oko 70% čestica ima veličinu oko $17\mu\text{m}$, a oko 3% čestica je dimenzija $115\mu\text{m}$. Srednji maseni prečnik zapreminske raspodele $d(0.5)$ iznosi $10\mu\text{m}$ za uzorak SV5 a $11\mu\text{m}$ za SV15 što je verovatno posledica primenjenog modela za izračunavanje zapreminske raspodele veličina čestica. Specifične površine su slične i iznose $0,723\text{m}^2/\text{g}$ i $0,778\text{m}^2/\text{g}$ za SV5 i SV15 redom.

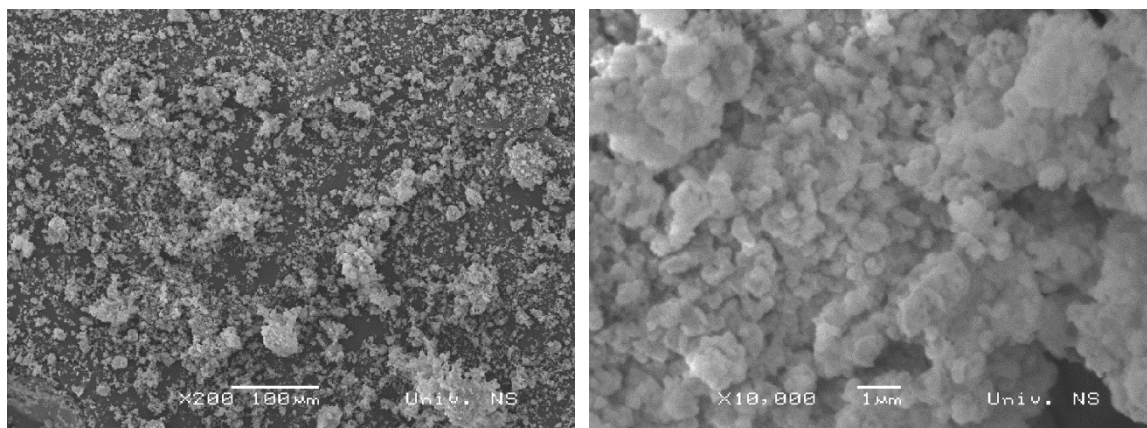
Treba sve vreme imati na umu da su podaci za $d(0.5)$, specifičnu površinu pa i za samu raspodelu veličine čestica, očitani sa dobijenih grafika i da se na njih ne može u potpunosti pouzdati, jer postoji niz problema koji mogu uticati i dovesti do pogrešne interpretacije rezultata. Prvi i osnovni izvor greške leži u samoj teoriji na kojoj počiva eksperiment na tzv. Miovoj teoriji, a koja pretpostavlja da su čestice idealne sfere što u praksi najčešće nije slučaj. Zatim Rejljevo rasejanje koje instrument registruje kao male čestice a zapravo se dešava kod čestica sa zašiljenim vrhovima. Zatim pretpostavka da su čestice okrenute stohastički pri laminarnom strujanju koja ne važi za vlakna i čestice

sa velikom anizotropijom itd. [127]. Zato se ova metoda gotovo uvek kombinuje sa metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM).

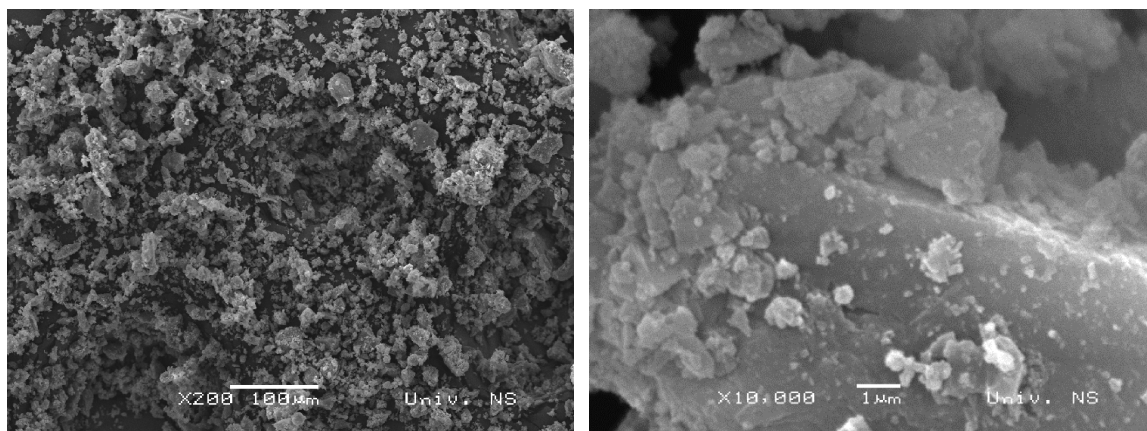
4.2.1.5. SEM analiza serije uzoraka pripremljenih u *TURBULA* mlinu



TV5



TV10

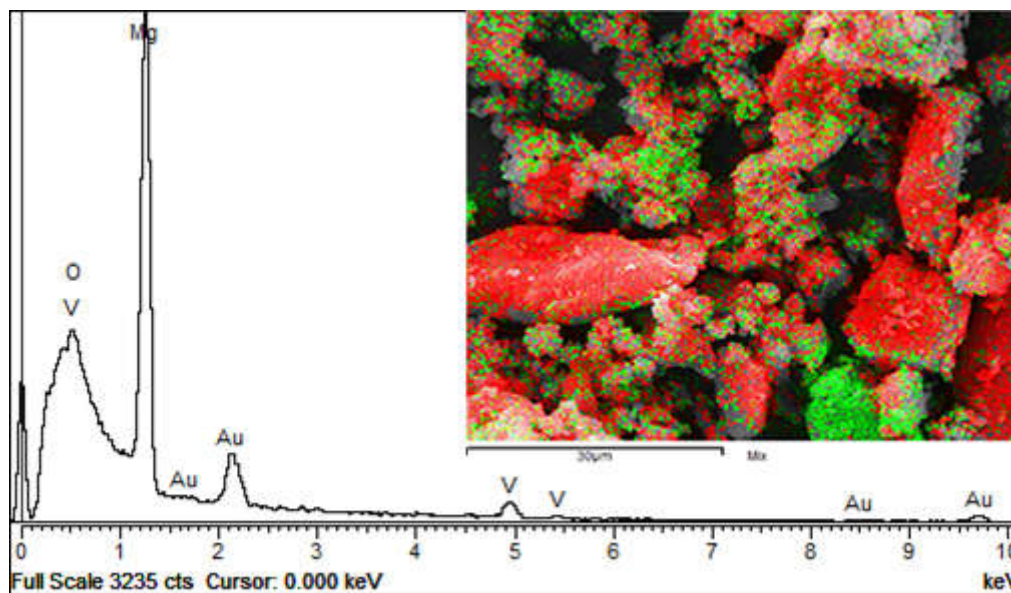


TV15

Slika 19. SEM mikrografije različitih uvećanja uzorka mlevenih u TURBULA mlinu.

Kao što je navedeno u poglavlju 3.2.2, urađena je morfološka analiza uzoraka i SEM mikrografije dva različita uvećanja serije uzorka mlevenih u *TURBULA* mlinu prikazane su na slici 19. U odnosu na komercijalni prah MgH_2 koji ima ljuspastu strukturu [65], kod uzoraka TV5, TV10 i TV15 je uočljiva promena strukture nakon mlevenja. Sferične čestice i prisutni aglomerati čestica nakon 10h mlevenja su vrlo slični već objavljenim rezultatima [74,152] dobijenim pod istim uslovima mlevenja. Zavisno od izabranog mesta snimanja, uočljivi su manje ili više prisutni aglomerati, ali i vrlo sitne čestice dimenzije reda par desetina mikrona.

Metodom energetski disperzivne spektroskopije (EDS), analiziran je sastav uzoraka a dobijena raspodela vanadijuma i magnezijuma je prikazana na slici 20. Zelenom bojom je obeležen vanadijum. U uzorku TV10 uočljiva je grupisana raspodela i vidljive su čestice aditiva koje nisu podlegle mlevenju zbog visoke tvrdoće. Crvenom bojom označen je magnezijum: takođe se vide nesamlevene čestice, ali pored njih, uočljiv je i deo uzorka koji je samleven i u kome postoji dobra raspodela vanadijuma u osnovi tj. u MgH_2 .



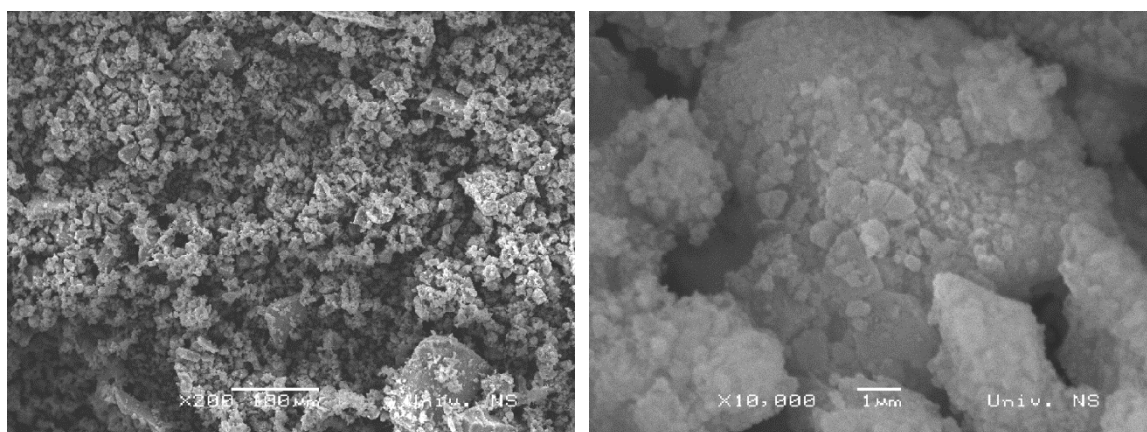
Slika 20. EDS analiza uzorka TV10 i mikrografija $K_{\alpha 1}$ povratnih elektrona sa prikazanom hemijskom mapom raspodele vanadijuma (zeleno) i magnezijuma (crveno).

Rezultati SEM i analize RVC uzorka TV10 se odlično slažu i potvrđena je heterogena raspodela veličine čestica u ovom uzorku, što ukazuje da 10 sati mlevenja u

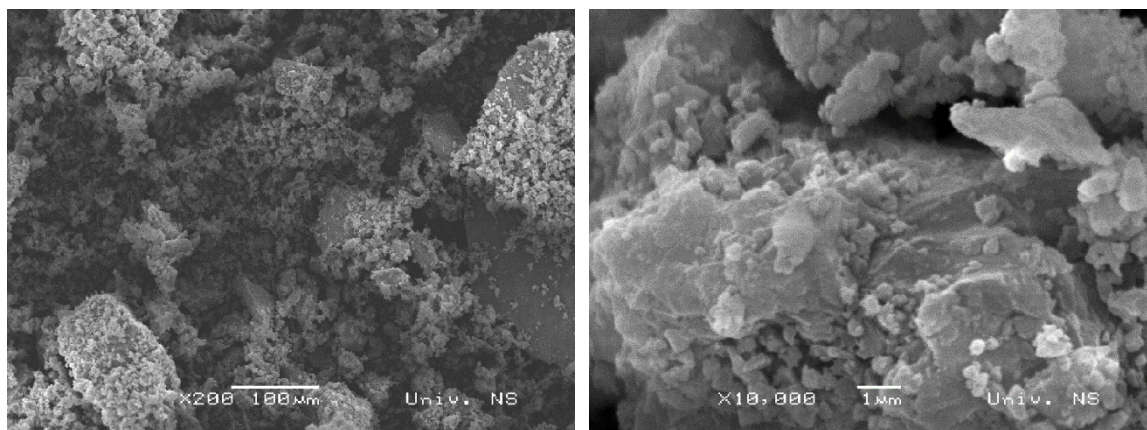
TURBULA mlinu (sa odnosom mase praha prema masi kuglica 1:10) nije dovoljno da se postigne potpuno mlevenje i bolja distribucija katalizatora u osnovni materijal MgH_2 .

4.2.1.6. SEM analiza serije uzoraka pripremljenih u *SPEX* mlinu

SEM mikrografije uzoraka SV5 i SV15, mlevenih u *SPEX* mlinu, prikazane su na slici 21.



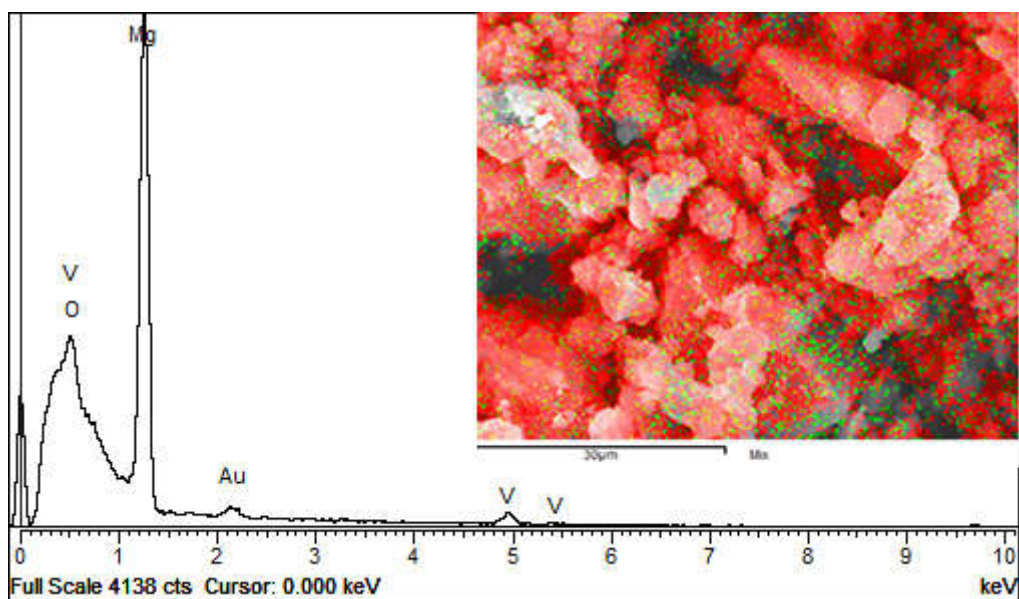
SV5



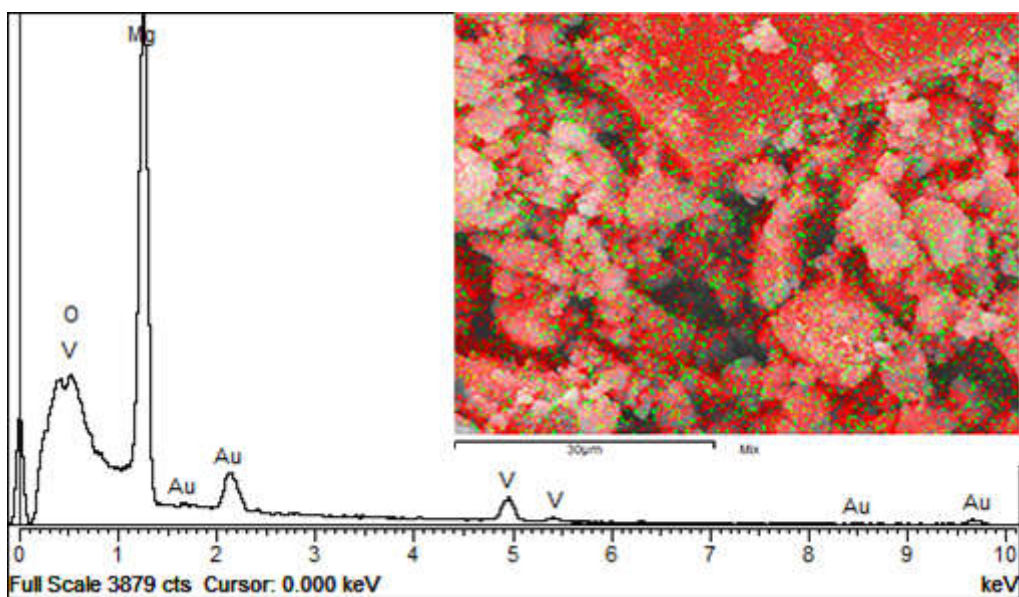
SV15

Slika 21. SEM mikrografije različitih uvećanja uzorka mlevenih u *SPEX* mlinu.

Pri velikim uvećanjima uzoraka SV5 i SV15 vidljive su čestice reda veličine 1 i 2 μm , kao i aglomerati čestica veličine oko 10 μm što je u saglasnosti sa rezultatima RVČ. Zbog snažnijeg mlevenja ovi uzorci su znatno homogeniji od uzorka TV10 i oba uzorka imaju sličnu morfologiju čestica. EDS analiza je izvršena za oba uzorka i rezultati su prikazani na slikama 22 i 23.



Slika 22. EDS analiza uzorka SV5 i mikrografija $K_{\alpha 1}$ povratnih elektrona sa prikazanom hemijskom mapom raspodele vanadijuma (zeleno) i magnezijuma (crveno).



Slika 23. EDS analiza uzorka SV15 i mikrografija $K_{\alpha 1}$ povratnih elektrona sa prikazanom hemijskom mapom raspodele vanadijuma (zeleno) i magnezijuma (crveno).

U ovim uzorcima uočljiva je homogena raspodela aditiva (zelenom bojom je označen vanadijum) u osnovni materijal (crvenom bojom je označen magnezijum) i jedina razlika između SV5 i SV15 je u količini dodatog aditiva što se jasno vidi na mikrografijama dobijenim EDS analizom.

EDS analiza je pokazala i prisustvo zlata u svim uzorcima što je posledica pripreme uzoraka koja podrazumeva napanavanje uzoraka zlatom u vakuumiranoj komori. Prisustvo kiseonika, pored VO₂(B), potiče i iz MgO koji je detektovan i RSA analizom.

Upoređivanjem rezultata SEM i EDS analize dve serije uzoraka, dobijenih mlevenjem u *TURBULA* mlinu i mlevenjem u *SPEX* mlinu, potvrđena je bolja efikasnost visokoenergetskog mlevenja čime su dobijene uniformnije i sitnije čestice kako osnovnog materijala MgH₂ tako i čestica dodatog katalizatora VO₂(B). Takođe, serija uzoraka iz *SPEX* mlina pokazuje znatno bolju raspodelu katalizatora u osnovni materijal.

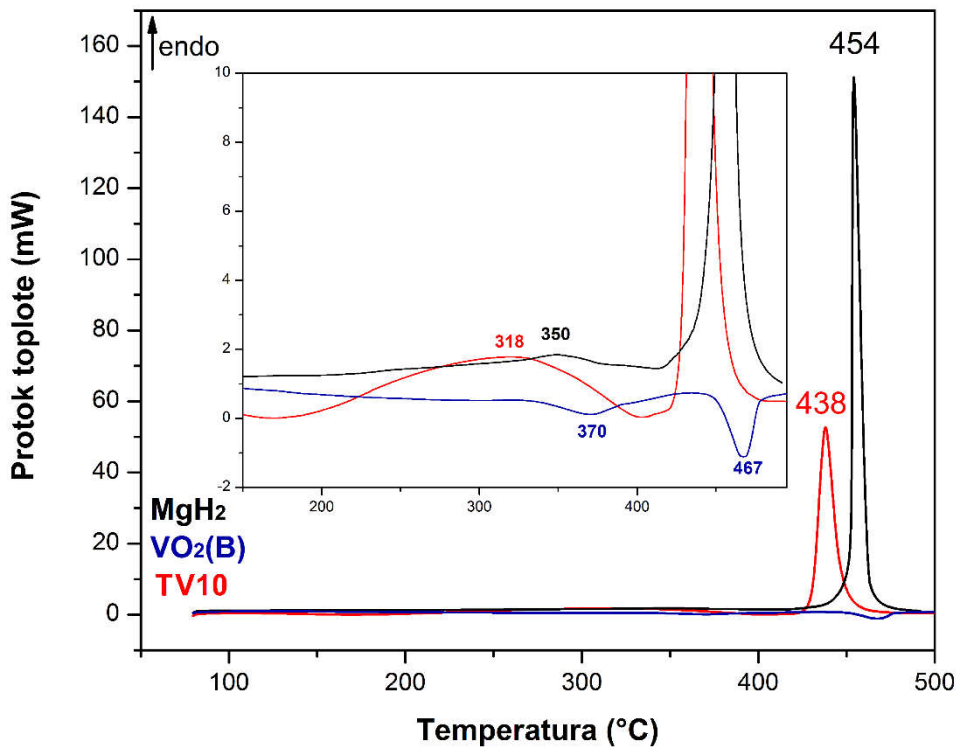
4.2.2. Desorpciono ponašanje MgH₂-VO₂(B)

U poglavlju 3.2.6.1 opisana je metoda termalne analize kojom su ispitivane desorpcione osobine. Korišćen je uređaj *TA Instrument DSC Q10P*, a merenja su vršena u protočnoj atmosferi vodonika pri brzini zagrevanja od 10°C/min.

4.2.2.1. DSK analiza uzoraka pripremljenih u *TURBULA* mlinu

DSK kriva komercijalnog praha MgH₂, prikazana na slici 24, pokazuje desorpcioni maksimum vodonika na 454°C slično kao u literaturi [51,65]. Endotermni DSK maksimum ne-aktiviranog MgH₂ je simetričan, uzak i velikog intenziteta [53].

Na uvećanoj slici vidi se da je prisutan i maksimum vrlo slabog intenziteta na oko 350°C što je takođe očekivano [51,65], a posledica je površinski vezanih OH grupa. Ukoliko je uzorak duže izložen atmosferi i oksidaciji moguće je pojavljivanje i trećeg, nisko-temperaturskog maksimuma [51,65] koji potiče od OH grupa i vode, ali u ovom slučaju nisko temperaturski maksimum nije prisutan.



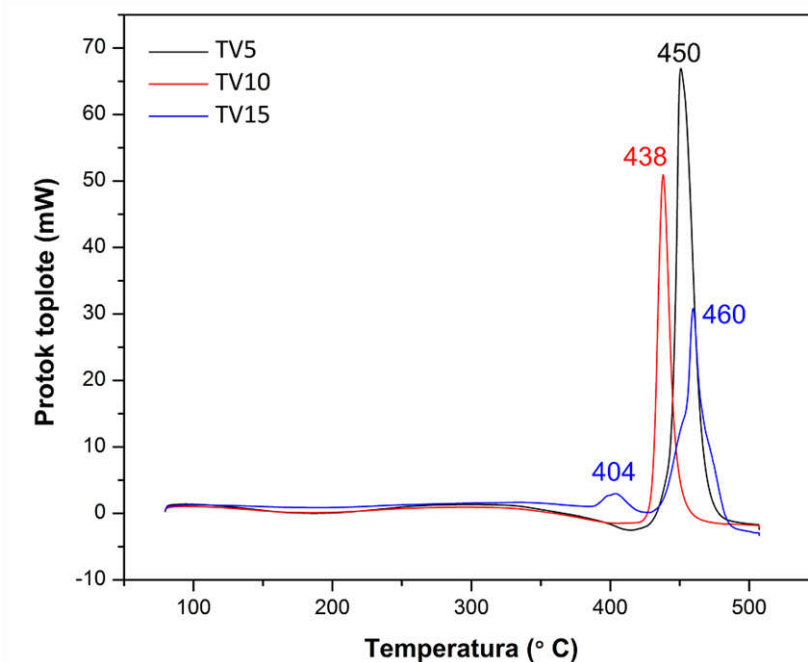
Slika 24. DSK kriva uzorka TV10 zajedno sa DSK krivama komercijalnog praha MgH₂ i solvotermalno sintetisanog praha VO₂(B). Insert predstavlja uvećan prikaz DSK krivih u intervalu: $t=150-500^{\circ}\text{C}$ i $Q= 5-10\text{mW}$

Na slici 24 takođe je prikazana i DSK kriva solvotermalno sintetisanog VO₂(B). Promene ovog uzorka su jasne tek na uvećanoj slici (insert na slici 24) gde se vide dva endotermna maksimuma na temperaturama oko 370 i 467°C. Valmalet i Gavari [27] su uočili promene VO₂(B) na sličnim temperaturama. Prvi endotermni maksimum na 410°C objasnili su preraspodelama između VO₂(B) oktaedara, a drugi egzotermalni maksimum na 450°C su pripisali progresivnom uređenju oktaedara i prelaskom VO₂(B) u VO₂(R) strukturu. Endotermni maksimum na 467°C, primećen u slučaju solvotermalno sintetisanog VO₂(B), može takođe biti posledica preuređivanja oktaedara. Ova promena je izvan opsega temperatura koja je od interesa za analizu materijala za skladištenje vodonika, pa se može reći da je do 350°C VO₂(B) apsolutno stabilan.

Radi poređenja, na istom grafiku je pored MgH₂ i VO₂(B) prikazana i DSK kriva uzorka TV10. Očigledno je pomeranje maksimuma desorpcije u odnosu na komercijalni MgH₂ sa 454 na 438°C, ali i pojavljivanje širokog desorpcionog maksimuma od 200 do 400°C koji se vidi na uvećanom grafiku, što je već poboljšanje

karakteristika materijala za skladištenje, iako je materijal „nedovoljno“ samleven i sadrži čestice različitih veličina.

Na slici 25 prikazane su DSK krive svih uzoraka mlevenih po 10 sati u *TURBULA* mlinu.

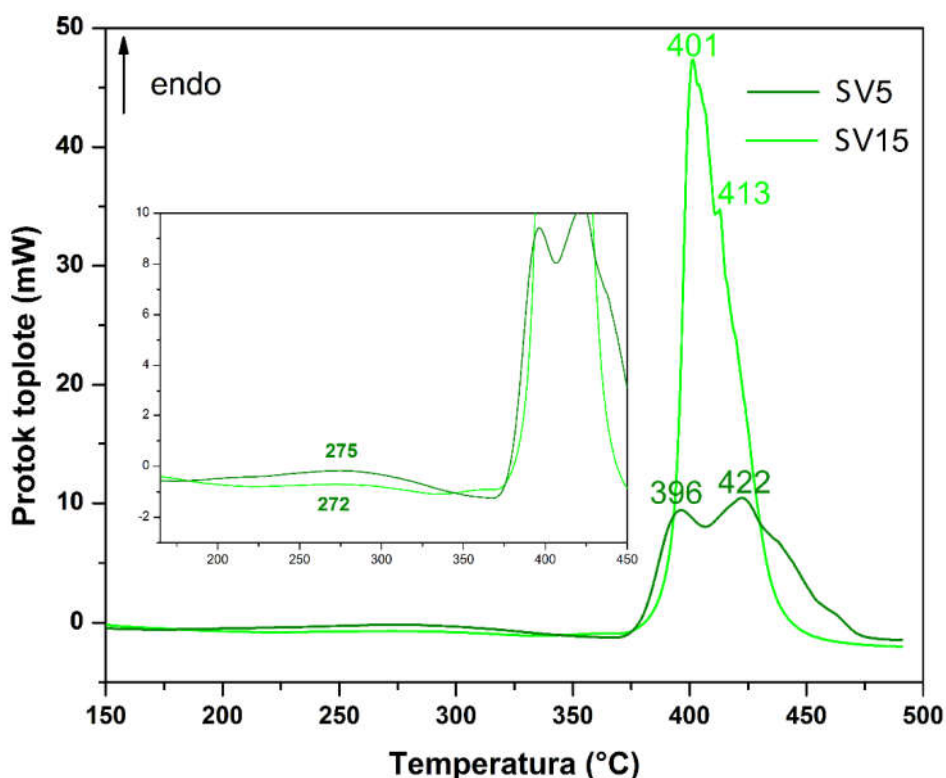


Slika 25. DSK krive uzoraka mlevenih u *TURBULA* mlinu.

Uzorak TV10 ima nižu desorpcionu temperaturu (438°C) od uzorka TV5 (450°C), što je očekivano jer je veća količina dodatog VO₂(B), a time je i veća količina i distribucija centara nukleacije metalne faze. Iako je kod uzorka TV15 prisutan dodatni desorpcioni maksimum na 404°C (verovatno zbog veće količine malih čestica MgH₂), ovaj maksimum je slabog intenziteta, a intenzivniji maksimum je pomeren na 460°C tj. ka višim temperaturama u odnosu na druga dva uzorka. Ovo je pored RVČ još jedan dokaz da je pri uslovima mlevenja (10 BPR, 10h) u *TURBULA* mlinu, najoptimalnija količina dodatog katalizatora 10% pa je zato uzorak TV10 uzet kao referentan iz ove serije uzoraka.

4.2.2.2. DSK analiza uzoraka pripremljenih u SPEX mlinu

DSK krive uzoraka mlevenih u visokoenergetskom mlinu prikazane su na slici 26. U poređenju sa komercijalnim MgH_2 prahom, desorpcioni maksimumi uzoraka SV5 i SV15 su pomereni ka nižim temperaturama za oko 55°C u proseku. Desorpcija vodonika iz uzorka SV5 se dešava u dva uzastopna koraka sa temperaturnim maksimumima na 396 i 422°C , dok je kod uzorka SV15 desorpcija uniformnija i iako se primećuje „rame“ na 413°C , može se reći da je dominantna desorpcija sa desorpcionim maksimumom na 401°C . Značajan uticaj na izgled desorpcionih krivih ima prisustvo metastabilne $\gamma\text{-MgH}_2$ faze ($\beta\text{-MgH}_2 : \gamma\text{-MgH}_2 = 4:1\%$) s obzirom da se pri odnosu $\beta : \gamma = 90:4$ već javljaju dva desorpciona pika (odnosno „rame“ na desorpcionom maksimumu) međusobno udaljeni oko 30°C [60], a sa povećanjem dužine mlevenja odnos ovih pikova se bitno menja [59].

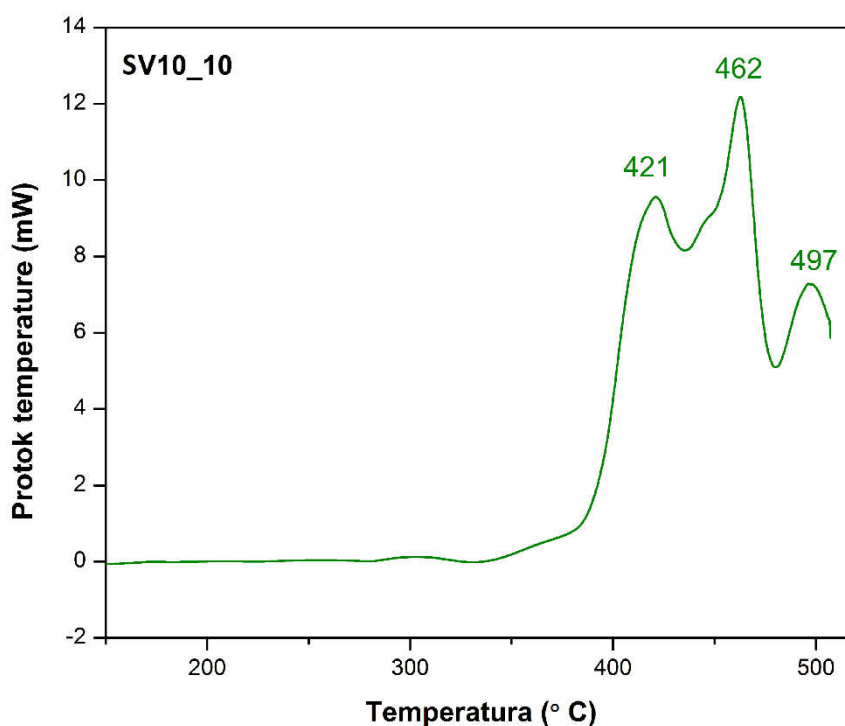


Slika 26. DSK krive uzoraka SV5 i SV15.

Razlog uniformnije desorpcije u uzorku SV15 je najverovatnije veća koncentracija desorpcionih centara za oslobađanje H_2 zbog veće koncentracije $\text{VO}_2(\text{B})$. Distribucija ovih desorpcionih centara je uniformnija što se pokazalo EDS analizom

uzoraka datoj na slici 23. Uzorci desorbuju na nižim temperaturama u odnosu na uzorak TV10 za oko 40°C što ukazuje na veliki značaj i efikasnost visoko-energetskog mlevenja bez obzira na koncentraciju dodatog katalizatora. Oba uzorka imaju i nisko-temperatursku desorpciju na ~275°C (vidljivo na uvećanoj slici) koja je u odnosu na uzorak TV10 takođe pomerena ka nižim temperaturama (za oko 35°C u proseku), mada su intenziteti ovih maksimuma zanemarljivo mali i nemaju praktičnog značaja.

Uzorak SV10_10 koji je mleven u *SPEX* mlinu 10 sati, takođe je analiziran DSK analizom i rezultat merenja je prikazana na slici 27.



Slika 27. DSK kriva uzorka SV10_10.

Kod uzorka SV10_10 javljaju se tri desorpciona maksimuma, od kojih su drugi i treći pomereni ka višim temperaturama čak i u odnosu na komercijalni MgH₂. Rezultati pokazuju da nakon 10h mlevenja najverovatnije dolazi do značajne aglomeracije [63] iako je 10h vrlo često prijavljivana dužina mlevenja za uzorke ovog tipa u *SPEX* mlinu [58,153–155].

Razlika između uzoraka mlevenih u *TURBULA* mlinu i uzoraka mlevenih u *SPEX* mlinu je najpre u smanjenju desorpcione temperature u odnosu na komercijalni MgH₂ prah i to:

- najbolji rezultat iz „*TURBULA* serije“ dao je uzorak TV10 i smanjenje T_{des} iznosi 16°C
- uzorci mleveni u *SPEX* mlinu pokazali su smanjenje od 54 i 58°C.

„*SPEX* uzorci“ pokazuju promenu u mehanizmu desorpcije. Razlog tome može biti prisustvo metastabilne γ -faze kao posledice energičnijeg mlevenja ali i bolja distribucija katalizatora i uniformnija veličina čestica u odnosu na uzorke mlevene u *TURBULA* mlinu. Prednosti *SPEX* mlina takođe leže i u dužini mlevenja, tj. postizanju znatno boljih rezultata za samo 2 sata mlevenja. Takođe, pokazano je na jednom uzorku (SV10_10) da dugo mlevenje u *SPEX* mlinu ne pogoduje ovim uzorcima i da ima kontraproduktivan efekat na T_{des} .

4.2.2.3. Cikliranje MgH₂

Cikliranje uzoraka pri izotermalnim uslovima je vršeno volumetrijskom, Sivertovom metodom analize pomoću HSA instrumenta. Metoda HSA je opisana u poglavlju 3.2.6.2. Pomoću Van Hofove jednačine 3.2.6.2.1. opisane u poglavlju 3.2.6.2. Koristeći vrednosti entalpije i entropije [53] formiranja MgH₂:

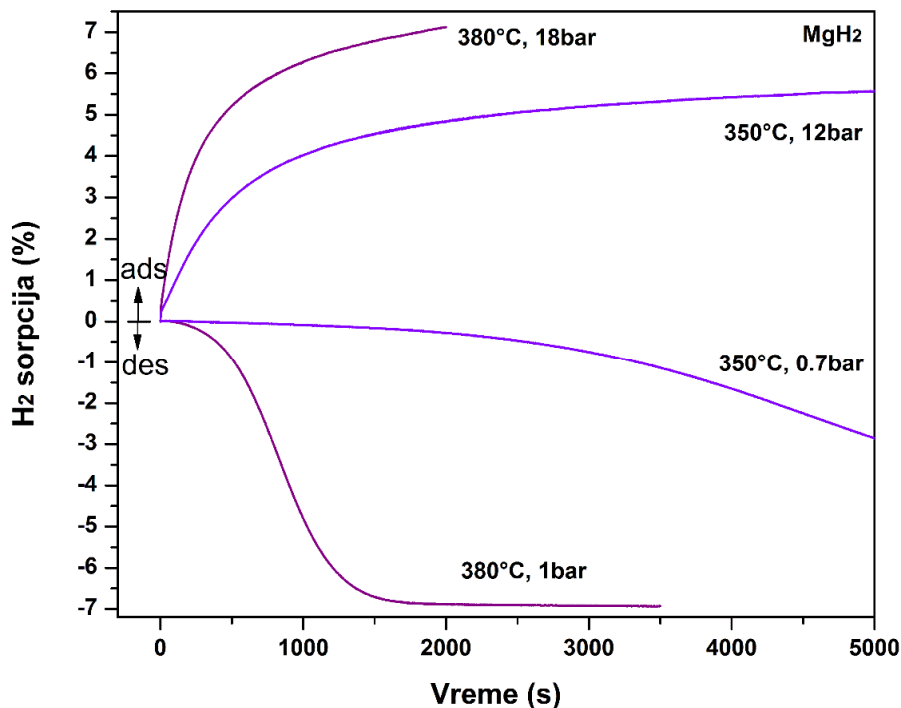
$$\ln\left(\frac{p_{H_2}^{eq}}{p^0}\right) = \frac{\Delta H_R^0}{RT} - \frac{\Delta S_R^0}{R} = \frac{-74,5 \text{ kJ/mol}}{RT} - \frac{0,135 \text{ kJ/molK}}{R}$$

izračunati su ravnotežni pritisci i odgovarajuće temperature formiranja MgH₂ i podaci su prikazani u tabeli 8:

Tabela 8. Parametri p i t dobijeni Van Hofovom jednačinom

p (atm)	$\ln p$	T (K)	t (°C)
0.0	-15.4333193	283	10
0.0	-11.51024727	323	50
0.0	-7.789639409	373	100
0.0	-4.948607875	423	150
0.1	-2.708217258	473	200
0.4	-0.896199607	523	250
1.8	0.599584596	573	300
2.4	0.867953426	583	310
3.1	1.12727103	593	320
4.5	1.500253341	608	335
6.4	1.855275027	623	350
11.1	2.410452972	648	375
18.6	2.924384413	673	400

Kada su određene temperature apsorpcije/desorpcije izračunati su pritisci, pomoću Rudmanovih formula 3.2.6.2.4., uzevši u obzir činjenicu da tzv. vučna sila mora biti konstantna. Izračunati pritisci su uneti u grafike pored temperatura. Najpre su snimane sorpcione krive komercijalnog MgH_2 koje su prikazane na slici 28.



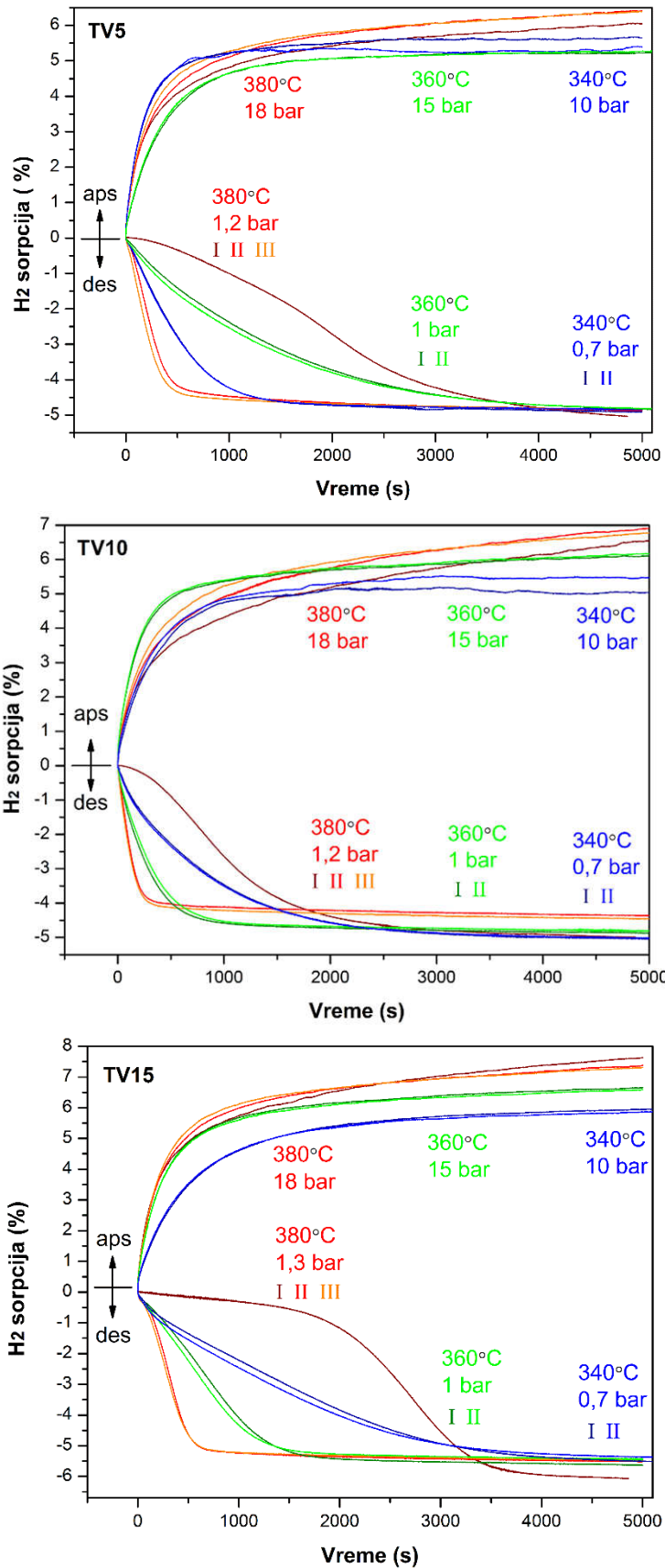
Slika 28. Sorpcione krive komercijalnog MgH_2 na različitim temperaturama [156].

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a
(Copyright (2016) with permission from Elsevier).

Uzorak komercijalnog MgH_2 je pri temperaturi od 380°C pokazao maksimalni desorpcioni kapacitet od 6,9 masenih %. Saturacija je dostignuta za oko 30 minuta. Na nižoj temperaturi (350°C) proces desorpcije vodonika je znatno sporiji i pun kapacitet nije dostignut ni nakon 5000 sekundi (više od 80 min).

4.2.2.4. Cikliranje uzoraka pripremljenih u *TURBULA* mlinu

Metoda HSA je opisana u poglavlju 3.2.6.2. Sorpcione krive serije uzoraka mlevenih u *TURBULA* mlinu prikazane su na slici 29. Treba napomenuti da je instrument konstruisan tako da precizno prati samo desorpciju, a ne i apsorpciju uzorka pa neće biti bitnog osvrtanja na apsorpcione krive.

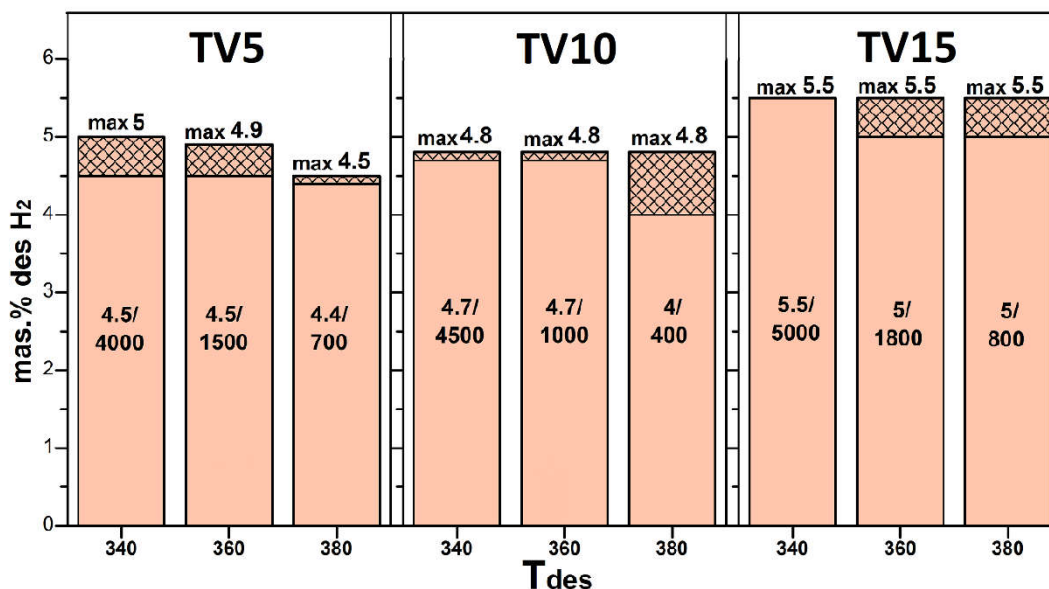


Slika 29. Sorpcione krive serije uzoraka mlevenih u TURBULA mlinu.

Desorpcija uzoraka TV5, TV10 i TV15 započete su na temperaturi od 380°C kao i uzorak komercijalnog MgH₂, a nakon 2 ciklusa sorpcije temperatura je snižena za 20°C i zatim za još 20°C do konačnih 340°C. Prve desorpcione krive na 380°C pokazuju sporu desorpciju kod sva tri uzorka i taj prvi ciklus se smatra ciklusom „razrade“ materijala što je primećeno i kod drugih materijala [74].

Ovaj prvi ciklus, ciklus „razrade“ materijala, se ne uzima u obzir i upoređuju se samo rezultati druge i treće desorpcije na temperaturi od 380°C. Druga i treća desorpcija pokazuju odlično preklapanje kod sva tri uzorka, ali sa različitim saturacionim vremenima. U odnosu na uzorak TV5, desorpciono ponašanje na temperaturi od 380°C je poboljšano (desorpcija je brža) kod uzorka TV10, a očekivano lošije (s obzirom na DSK rezultate, videti sliku 25) kod uzorka TV15. Količine desorbovanog vodonika su vrlo slične kod uzoraka TV5 i TV10. Radi lakšeg praćenja, rezultati ove serije uzoraka su prikazane pomoću histograma.

Histogrami desorbovanog vodonika (u masenim %) na određenim temperaturama, prikazani su na slici 30. Maksimalne količine desorbovanog vodonika su prikazane šrafiranim površinama, dostignute nakon 5000 sekundi. Nešrafirane površine prikazuju saturacionu količinu desorbovanog vodonika, a ispod svake je upisano vreme pojave platoa.



Slika 30. Histogrami desorbovanog vodonika serije uzoraka mlevenihu TURBULA mlinu.

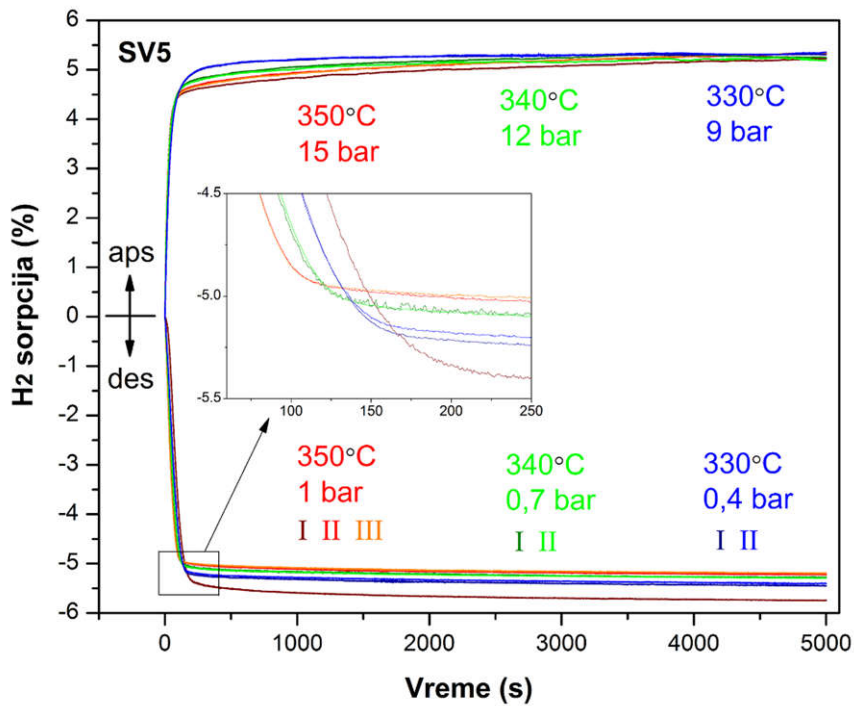
To praktično znači da je na 380°C uzorak TV5 za 700 sekundi desorbovao 97,7% ukupne količine vodonika, uzorak TV10 je za 400 sekundi desorbovao 83,33%, a uzorak TV15 je za 800 sekundi desorbovao 90,91% vodonika.

Međutim, iako je desorpciona kinetika uzorka TV15 sporija od desorpcione kinetike uzoraka TV5 i TV10, njegov kapacitet za skladištenje vodonika je veći. Objašnjenje manjeg kapaciteta uzoraka TV5 i TV10 može biti u mogućem fenomenu da određena količina vodonika ostaje zarobljena u materijalu, posebno u vakancijama i defektnim mestima u kristalu [157]. Kod uzoraka TV15 je veća količina dodatog VO₂(B) pa je veći broj desorpcionih centara na kojima je olakšana desorpciona kinetika i time oslobođena veća količina vodonika. S druge strane, sporija desorpcija je verovatno posledica loše distribucije katalizatora usled slabijeg mlevenja katalizatora.

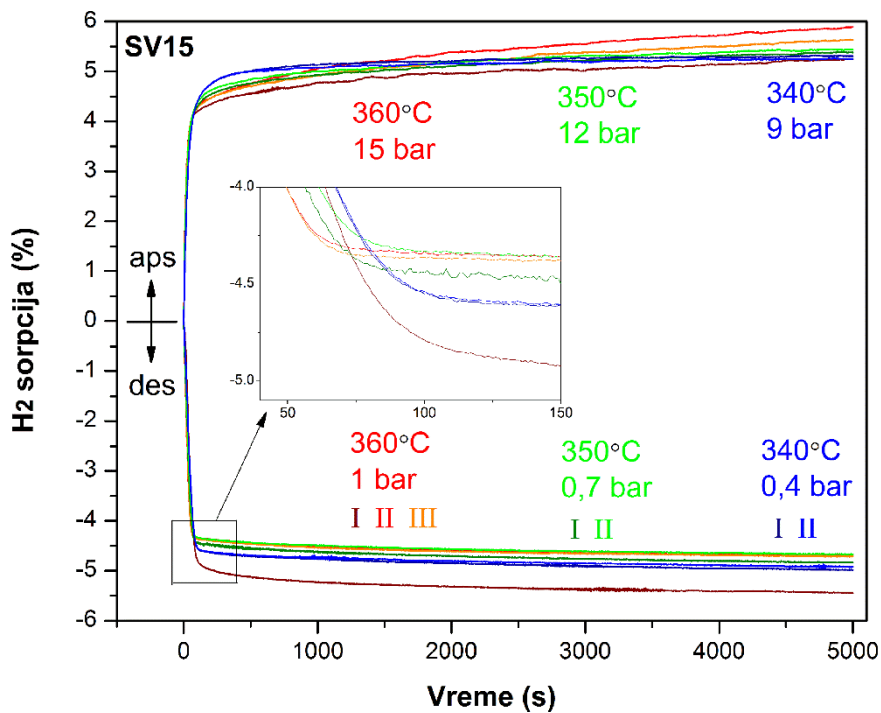
Snizavanjem temperature, smanjuje se brzina desorpcije kod sva tri uzorka a povećava se količina desorbovanog vodonika.

4.2.3. Cikliranje i kinetički parametri uzoraka pripremljenih u *SPEX* mlinu

Sorpcione krive uzoraka mlevenih u *SPEX* mlinu snimane su na nižim temperaturama jer su DSK desorpcione krive pokazale niže temperaturske maksimume (slika 26), a podsetimo se, cilj ovih ispitivanja, pored ubrzavanja kinetike desorpcije, jeste upravo i snizavanje desorpcionih temperatura. Sorpcione krive uzoraka SV5 i SV15 prikazane su na slikama 31 i 32 redom, a insert prikazuje uvećan deo krivih u trenutku početka platoa desorbovanog vodonika.



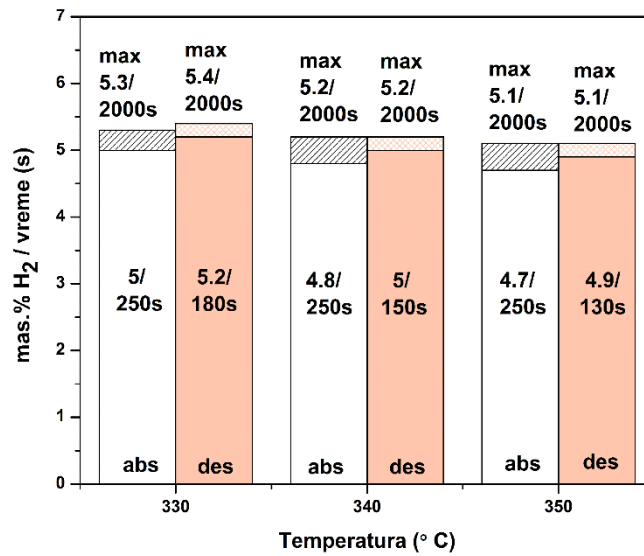
Slika 31. Sorpcione krive uzorka SV5 mlevenog u SPEX mlinu [156].



Slika 32. Sorpcione krive uzorka SV15 mlevenog u SPEX mlinu [156].

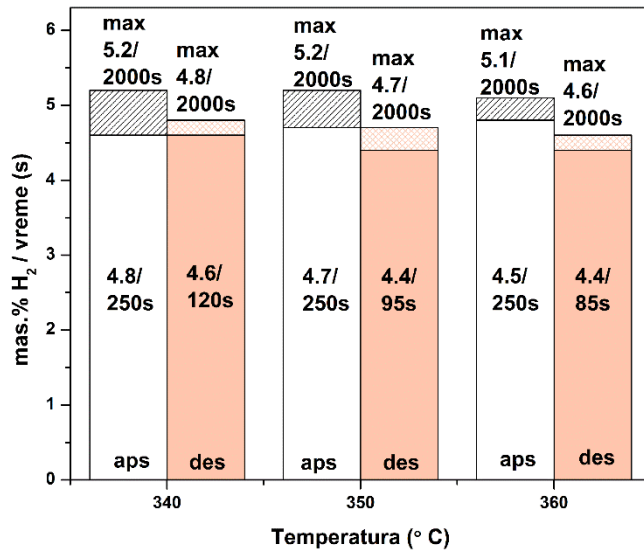
Oba uzorka pokazuju znatno ubrzanje kinetike desorpcije i potpuno isti trend desorpcije bez obzira na desorpcionu temperaturu. Kod uzorka SV5 desorpcioni

kapacitet od 4,9 mas.% je dostignut već nakon 130s što je 96% ukupne količine vodonika i to na temperaturi od 350°C/1bar (histogram na slici 33).



Slika 33. Histogram sorpcionih kapaciteta, vremena njihovih dostizanja na odgovarajućim temperaturama uzorka SV5 [156].

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a (Copyright (2016) with permission from Elsevier).



Slika 34. Histogram sorpcionih kapaciteta, vremena njihovih dostizanja na odgovarajućim temperaturama uzorka SV15 [156].

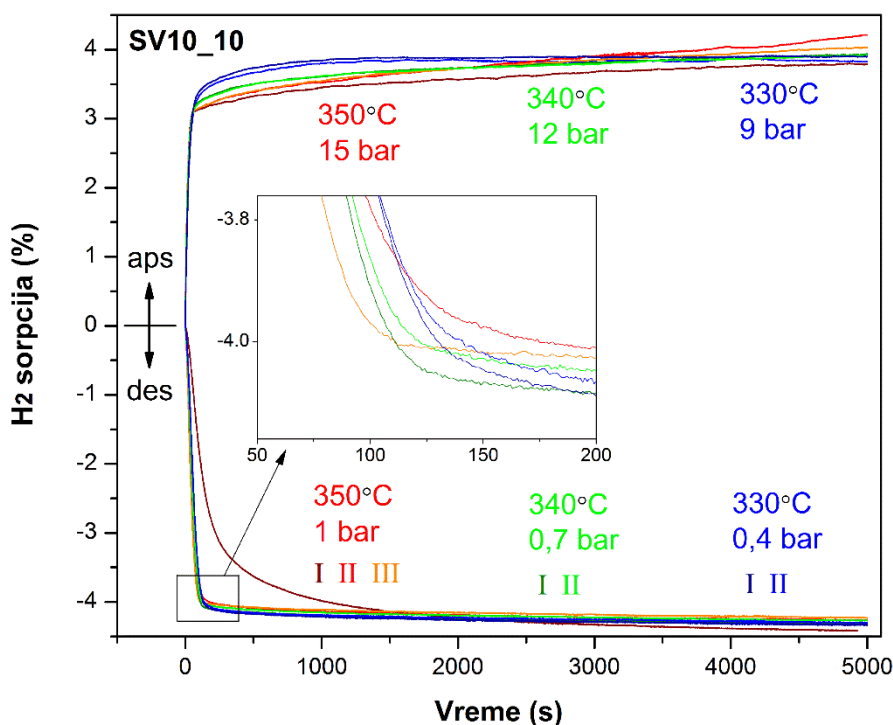
Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a (Copyright (2016) with permission from Elsevier).

Uzorak SV15 je već nakon 95s dostigao plato sa kapacitetom od 4,4 mas.% na istoj temperaturi 350°C/0,7bar što je 93,6% ukupne količine vodonika. Ovaj uzorak na 360°C/1bar je istu vrednost kapaciteta još brže dostigao: za 85s (histogram na slici 34).

Grigorova i saradnici [36] su eksperimente katalize MgH_2 vršili pomoću peto-valentnog oksida vanadijuma (10 mas.% V_2O_5) i uzorak je dostigao 5,4 mas.% nakon 25 minuta na 350°C/1,5bar. Nešto lošije rezultate su dobili Krusanova i saradnici [37] pri dodavanju iste količine ovog katalizatora i na 350°C/11bar uzorak je dostigao ~4,3 mas.% nakon 30 minuta sa izračunatom vrednošću energije aktivacije: 89,7 kJ/mol.

Iako se rezultati apsorpcije uzimaju sa rezervom, na histogramima (slika 33 i slika 34) su prikazani i apsorpcioni kapaciteti jer pokazuju dobra slaganja i isti trend apsorpcije na različitim temperaturama.

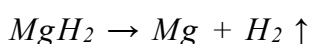
Pored uzoraka SV5 i SV15, cikliranje je izvršeno i na uzorku SV10_10 i na slici 35 su prikazane sorpcione krive.



Slika 35. Sorpcione krive uzorka SV10_10 mlevenog 10h u SPEX mlinu.

Ovaj uzorak takođe pokazuje brzu kinetiku, ali niže kapacitete u odnosu na SV5 i SV15. Na uvećanoj slici se primećuje razmimoilaženje desorpcionih krivih na svakoj od temperatura. Na temperaturi 350°C/1bar, kapacitet od 4 mas.% je dostignut nakon 115s. Iako je ovo odlična brzina i dobra održivost kapaciteta u vremenu, iz upoređivanja rezultata SV5 i SV15 sa uzorkom SV10_10, može se zaključiti da dugo vreme mlevenja nije potrebno i da čak bolje rezultate daju kraće mleveni uzorci, odnosno nakon samo 2h mlevenja.

U odnosu na rezultate dobijene za seriju uzoraka mlevenih u *TURBULA* mlinu, uzorci mleveni u *SPEX* mlinu SV5 i SV15 imaju značajno poboljšanu brzinu desorpcije pa čak i bolje desorpcione kapacitete na nižim temperaturama. Uočeno je da se ciklus „razrade“ materijala bitno promenio i da kod uzoraka mlevenih u *SPEX* mlinu ova prva desorpcija ima podjednako brzu kinetiku i čak nešto veći kapacitet desorpcije vodonika. Objašnjenje za ovakvo ponašanje desorpcione kinetike leži u postojanju metastabilne γ -MgH₂ faze koja je detektovana u uzorcima nakon mlevenja u *SPEX* mlinu i koja utiče na temperaturu desorpcije [53,59–61], ali kao što je već rečeno u poglavlju 1.2 prilikom cikliranja, već nakon prve desorpcije ova faza prelazi u stabilnu β -MgH₂ fazu pa ponovo ovaj ciklus treba zanemariti jer u ovom slučaju ne daje korektne rezultate. Na prvi ciklus utiču i vakancije prisutne u samom katalizatoru, ali i defekti u kristalnoj rešetki koji nastaju kao posledica mlevenja. Međutim, kao i metastabilna faza, i defekti i vakancije nestaju nakon prvog ciklusa i nemaju uticaja na naredne sorpcione cikluse. U prvom ciklusu je osim transformacije metastabilne u stabilnu MgH₂ fazu, nakon reakcije desorpcije:



moguća hemijska reakcija između nastalog Mg i VO₂ zbog afiniteta magnezijuma ka kiseoniku:



i odmah zatim, prilikom ciklusa apsorpcije, moguća je reakcija nastajanja vanadijum-hidrida zbog velike reaktivnosti metalnog vanadijuma. Koji će se vanadijum-hidrid tom prilikom formirati, zavisi od radnog pritiska, temperature i količine dostupnog vodonika [158]. Korablov i saradnici [159] su *In-situ SR-PXD* metodom detektovali formiranje V₂H pri zagrevanju od 320–450°C i pritisku od 100bar u kompozitu MgH₂-V₂O₅.

Gore navedene reakcije objašnjavaju i povećanje količine MgO u uzorcima nakon mlevenja, pa je bilo neophodno izvršiti dodatna ispitivanja uzoraka nakon cikliranja kako bi se utvrdilo prisustvo hidrida vanadijuma o čemu će biti reči u sledećem poglavlju.

S obzirom da su uzorci SV5 i SV15 dali odlične rezultate: veoma brzu desorpcionu kinetiku i konstantan kapacitet čak i na nižim temperaturama (330 i 340°C), za ova dva uzorka su izračunate prividne energije aktivacije^c fitovanjem desorpcionih krivih pomoću Džonson-Mel-Avrami (JMA) modela (jednačina 1.2.2.5.) opisanog u poglavlju 3.2.6.3.

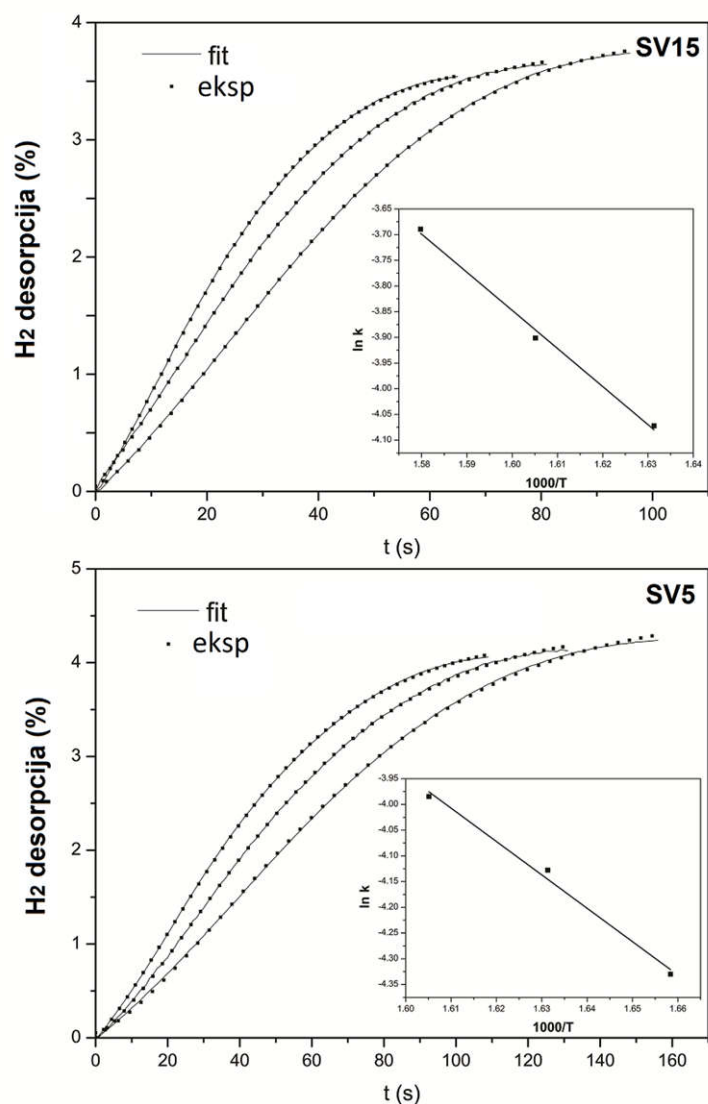
Ovaj nukleacioni model se bazira na sledećim pretpostavkama:

- 1) Uslovi izotermalne transformacije
- 2) Slučajna prostorna nukleacija
- 3) Brzina rasta nove faze zavisi samo od temperature (ne i od vremena) („kinetika linearnog rasta“) [160]

JMA model je primenljiv u reakcijama sa veoma brzom nukleacijom i rastom nukleusa, odnosno u reakcijama u kojima se dešava jednostepena nukleacija. Jednostepena nukleacija podrazumeva da se i nukleacija i rast nukleusa dešavaju u jednom koraku, a kada je nukleacija visoka, sva nukleaciona mesta su gotovo trenutno proizvedena i rastu istog trenutka [136]. Upravo ovo je slučaj sa uzorcima SV5 i SV15. JMA model (1.2.2.5.), u kome je eksponent n slobodan i podložen fitovanju, je dao odlične rezultate fitovanja. S druge strane, ni jedan od modela iz tabele 5 ne daje zadovoljavajuće rezultate na visokim temperaturama.

Rezultati fitovanja JMA modelom dati su na slici 36 zajedno sa Arenijusovom pravom na osnovu koje ($\ln k = -E_a/R$) su određene prividne aktivacione energije.

^c Energija aktivacije, E_a , kompleksnih reakcija predstavlja kombinaciju E_a svih elementarnih faza. Prividna energija aktivacije se određuje iz Arenijusove jednačine. Kod heterogenih katalitičkih reakcija prividna E_a se može razlikovati od stvarne E_a za vrednosti termalnih efekata koji prate procese apsorpcije i desorpcije reaktivnih vrsta na površini katalizatora [204].



Slika 36. Eksperimentalno dobijene desorpcione krive uzoraka SV5 i SV15 i JMA fitovi krivih. Inset: Arenijusova prava na osnovu koje su dobijene vrednosti prividnih energija aktivacije [156].

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a (Copyright (2016) with permission from Elsevier).

Kinetički parametri dobijeni iz fitova krivih desorpcije, dati su u tabeli 9 gde je k –konstanta brzine, n –Avramijev eksponent a R^2 –dobrota poklapanja eksperimentalne i krive dobijene fitovanjem. Mehanizam fazne transformacije je određen u odnosu na vrednost parametra n , koji varira oko 1,5 kod uzorka SV5 i oko 1,9 kod uzorka SV15 ukazujući na promenu mehanizma desorpcije kroz dimenzionalnost nukleusa i brzine nukleacije [161,162].

Tabela 9. Kinetički parametri dobijeni fitovanjem desorpcionih kriva pomoću JMA modela i izračunate prividne aktivacione energije za uzorke SV5 i SV15 [156].

MgH₂				
	k	n	R ²	
350°C	0.00161	1.69	0.9884	
SV5				
	k	n	R ²	Ea (kJ/mol)
350°C	0.0186(3)	1.51 (2)	0.99995	
340°C	0.01317(1)	1.509(4)	0.99977	54±5
330°C	0.01612(1)	1.508(3)	0.99989	
SV15				
	k	n	R ²	Ea (kJ/mol)
360°C	0.0290(2)	1.914 (3)	0.99992	
350°C	0.0202(2)	1.903 (2)	0.99995	65±5
340°C	0.0170(2)	1.891 (3)	0.99995	

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a (Copyright (2016) with permission from Elsevier).

Avramijev eksponent n , se sastoji iz više doprinosa datih relacijom:

$$n = a + b \cdot c \quad 4.1.2.3.1.$$

gde je a određeno mehanizmom nukleacije:

- $a = 0$ trenutna nukleacija
- $0 < a < 1$ smanjenje brzine nukleacije
- $a = 1$ konstantna brzina nukleacije
- $a > 1$ povećavanje brzine nukleacije

b je u vezi sa dimenzionalnošću rasta i može imati vrednosti: $b = 1, 2, 3$, a parametar c :

- $c = 0,5$ ukazuje na rast kontrolisan difuzijom
- $c = 1$ ukazuje na rast kontrolisan granicom faza [162,163].

Na osnovu vrednosti Avramijevih eksponenata n za uzorke SV5 i SV15, u tabeli 10 prikazane su moguće vrednosti parametara a , b i c . S obzirom na izgled samog početka krive uzorka SV5, najverovatnija kombinacija vrednosti je ona u kojima je

dimenzionalnost najveća ($b=3$) i gde je nukleacija trenutna ($a=0$), ali ni ostale kombinacije se ne mogu isključiti [156]. U literaturi [33,65,164] je pokazano da se vrednost Avramijevog parametra kreće između 3 i 4, što ukazuje da 3D-rast Mg faze kontroliše kinetiku dekompozicije MgH_2 .

Tabela 10. Tabela mogućih kombinacija vrednosti parametara a , b i c dobijenih na osnovu izračunate vrednosti Avramijevog parametra n za uzorke SV5 i SV15 [156].

n	a	b	c
1,5	0	3	0,5
	0,5	2	0,5
	1	1	0,5
	0,5	1	1
1,9	0,4	3	0,5
	0,9	2	0,5
	1,4	1	0,5
	0,9	1	1

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a (Copyright (2016) with permission from Elsevier).

Uzorak SV15 može imati i ubrzavajuću brzinu nukleacije ($a = 1,4$) i u tom slučaju rast nukleusa se odvija po jednoj osi, odnosno nukleusi pri rastu uzimaju oblik štapića. S obzirom da je broj nukleacionih mesta veći, moguće je i usporavanje rasta nukleusa ($a < 1$) usled ingestije ili srastanja nukleusa [136] pri čemu su mogući svi oblici rasta nukleusa ($b = 1, 2, 3$).

S osvrtnom na tabelu 9 i vrednosti parametara iz tabele 10, može se zaključiti da se sa dodatkom katalizatora $VO_2(B)$ osnovnom materijalu MgH_2 , povećava broj nukleacionih mesta i raste dimenzionalnost rasta ($1,5 \rightarrow 1,9$) pri čemu nukleusi nemaju konkretan oblik, dok brzina nukleacije neznatno opada [165], a da pri tom ne limitira ukupnu brzinu desorpcije već, naprotiv, veliki broj nukleacionih mesta doprinose većoj brzini sorpcije.

Značajno smanjenje aktivacione energije sa povećanjem količine katalizatora potvrđuje efikasnost $VO_2(B)$ čije čestice verovatno deluju kao nukleaciona mesta za rast i olakšanu transformaciju faza tj. desorpcioni centri za olakšanu desorpciju vodonika.

Vrednosti prividnih energija aktivacije E_a^{des} za izotermalnu desorpciju H₂ date su u tabeli 11, zajedno sa literaturnim podacima:

Tabela 11. Literaturni podaci prividne vrednosti aktivacione energije desorpcije zajedno sa vrednostima dobijenih u izradi ove disertacije, dobijeni JMA metodom.

Literatura	Uzorak	n	Temperatura (°C)	Pritisak (bar)	E_A^{des} (kJmol ⁻¹ H ₂)
[84]	mleveni MgH ₂		325, 337, 350, 363	1,01325	101
	MgH ₂ -Mm				81
	MgH ₂ -Mm oksid				66
[85]	MgH ₂ -0.2mol Nb ₂ O ₅	2	300, 250	8,4 obe temperature	62
Izračunato	SV5	1.5	350, 340, 330	1; 0,7; 0,4	54±5
Izračunato	SV15	1.9	360, 350, 340	1; 0,7; 0,4	65±5

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a (Copyright (2016) with permission from Elsevier).

Nakon određivanja prividnih E_a^{des} izračunate su i vrednosti Arenijusovih pred-eksponencijalnih faktora, A, za uzorke SV5 i SV15. Presek Arenijusove prave sa y-osom (odsečak) daje vrednost $\ln A$, pa je izračunato da vrednosti A iznose: $3 \cdot 10^3$ za uzorak SV5 i $6 \cdot 10^2$ za uzorak SV5. Slični rezultati dobijeni su za dopiran MgH₂ sa 5 at.% Nb i Fe [166]. Pred-eksponencijalni faktori se kod reakcija prvog reda vezuju za frekvenciju sudara, dok u konkretnom slučaju, smisao pred-eksponencijalnog faktora bolje opisuje teorija prelaznog stanja. Po ovoj teoriji pred-eksponencijalni faktor doprinosi brzini, a direktno je zavisano od temperature [167]. Konstanta brzine se može povećati ako se smanji energija aktivacije ili ako se poveća pred-eksponencijalni faktor. Povećavanjem specifične površine čestica (u ovom slučaju, smanjivanjem čestica metodom mehaničkog mlevenja) povećava se broj potencijalnih reakcionih mesta na njihovoj površini, na kojima se H₂ može desorbovati/apsorbovati. Velika je verovatnoća da se upravo ovim efektom povećava pred-eksponencijalni faktor [168].

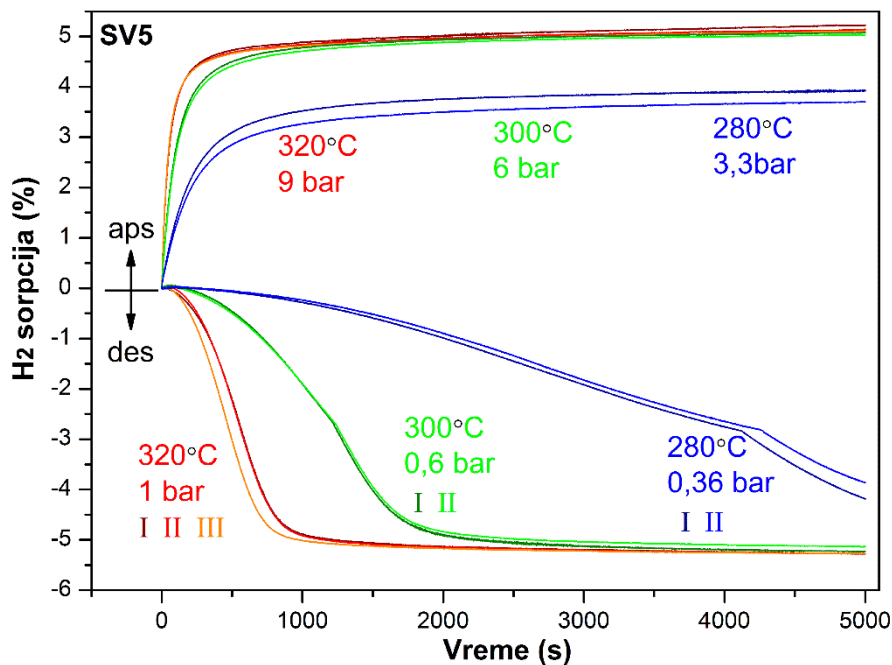
Vrednosti prividne E_a^{des} variraju zavisno od vrste, ali i količine dodatog katalizatora, i dobijeni rezultati od 54 kJ/mol i 65kJ/mol se slažu sa literaturnim podacima [84,85]. Oksidni katalizatori utiču na desorpcioni mehanizam i značajno

smanjuju prividne E_a^{des} [84–86]. Objašnjenje olakšane desorpcije može ležati u multivalentnosti dodatog aditiva koji onda deluje kao posrednik između Mg^{2+} i H^- . Cui i saradnici (Cui *et al.*) [169] su predložili potencijalni mehanizam preko multi-valentnog Ti koji bi mogao da se pripíše i vanadijumu: favorizovanjem transfera elektrona između Mg^{2+} i H^- na faznoj granici moguć je trostepeni mehanizam čiji bi koraci bili:

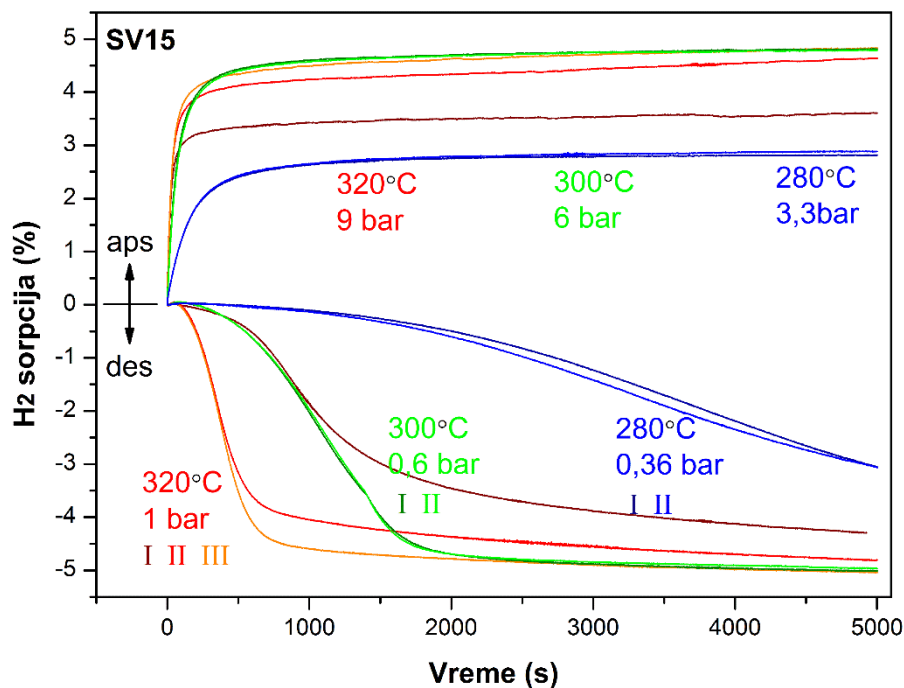
- 1) Na granici hidrid/metal, H^- donira elektron visokovalentnom V koji tada prelazi u niže valentno stanje
- 2) Transfer elektrona zatim slabi Mg – H veze i formira se disocirani H, vodeći ka dehidrogenizaciji
- 3) Konačno, dva disocirana H atoma se rekombinuju i formiraju H_2 molekul, dok uporedo dolazi do nukleacije i rasta Mg-faze.

4.2.3.1. Cikliranje na nižim T i kinetički parametri „SPEX“ uzoraka

Nakon odličnih HSA rezultata koji su dobijeni za uzorke SV5 i SV15, izvršena su cikliranja na još nižim temperaturama i rezultati su prikazani na slikama 37 i 38.

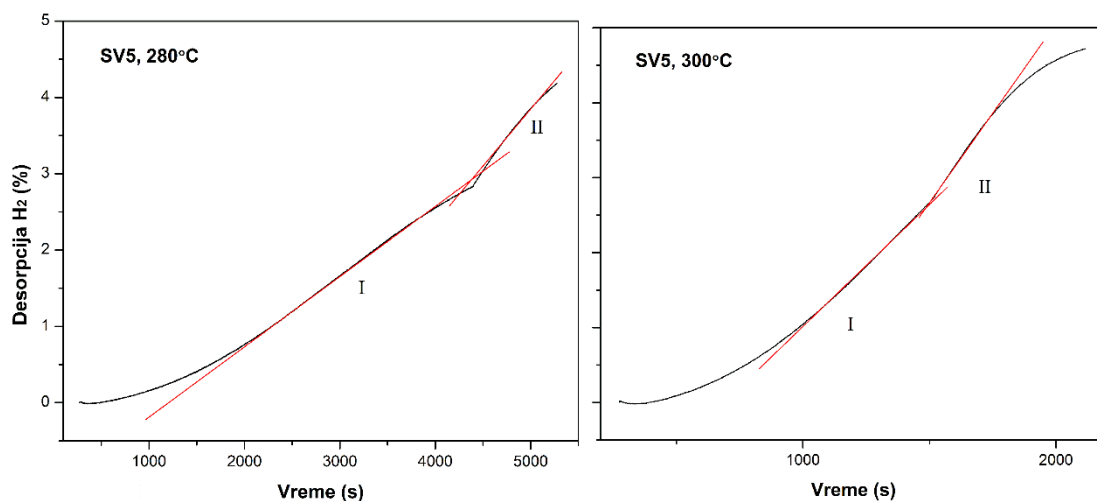


Slika 37. Sorpcione krive uzorka SV5 na nižim temperaturama.



Slika 38. Sorpcione krive uzorka SV15 na nižim temperaturama

Sorpcione krive na nižim temperaturama nisu dale dobre rezultate pri fitovanju JMA metodom jer je promenjena kinetika, i nukleacija je znatno sporija što se vidi i na osnovu promene oblika S-kriva. Sorpcione krive na nižim temperaturama su fitovane svim kinetičkim modelima datim u tabeli 5. Krive uzorka SV5 dobijene na temperaturama 300 i 280°C pokazuju promene mehanizma kinetike. Slično ponašanje, prelamanje krive i promena nagiba su primećeni u slučaju Mg₂NiH₄ [170]. Ove krive su podeljene na dva dela (slika 39) i svaki deo krive je zasebno analiziran fitovanjem po kinetičkim modelima. Kriva uzorka SV5 na 280°C podeljena je na I deo koji obuhvata interval $x=200-4400$ s i II deo u intervalu $x=4400-5200$ s. Na 300°C I deo je u intervalu $x=200-1500$ s, a II deo u intervalu $x=1500-2200$ s. Na 320°C ne dolazi do prelamanja krive. Ova studija potvrđuje odavno datu pretpostavku da se tokom dehidridanja MgH₂ reakcioni mehanizam menja [171].



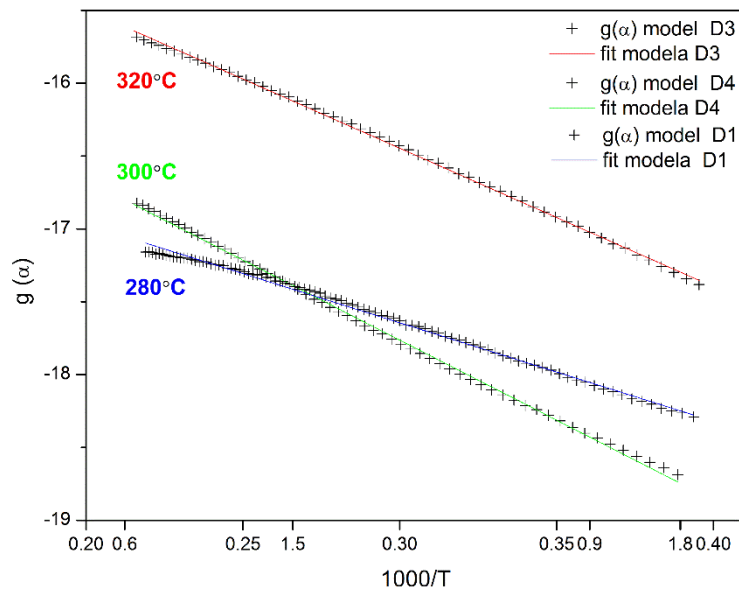
Slika 39. Desorpcione krive uzorka SV5 na nižim temperaturama na kojima je uočljiva promena nagiba krive.

Desorpcione krive su fitovane po svim kinetičkim modelima izlistanim u tabeli 5 jer fitovanje JMA metodom nije dalo zadovoljavajuće rezultate. Rezultat fitovanja desorpcionih krivih uzoraka SV5 i SV15, analizirani metodom HSA na nižim temperaturama (320, 300 i 280°C), sumirani su u tabeli 12.

Tabela 12. Rezultat fitovanja desorpcionih krivih na nižim temperaturama uzoraka SV5 i SV15

Uzorak i modeli T (°C)	SV5 (model najboljeg fita i dobrota fita R ²)	SV15 (model i R ²)	
320	D3: R ² = 0,997729 D4: R ² = 0,991818	D3: R ² = 0,997508 D4: R ² = 0,9872	
300	I (x=200–1500s) D1: R ² = 0,9847	II (x=1500–2200s) A4: R ² = 0,98779 PL4: R ² = 0,970403	D3: R ² = 0,982496 D4: R ² = 0,99713
280	I (x=200–4400s) D1: R ² = 0,993161	II (x=4400–5200s) A4: R ² = 0,997769 PL4: R ² = 0,995538	D1: R ² = 0,9847 D4: R ² = 0,991319

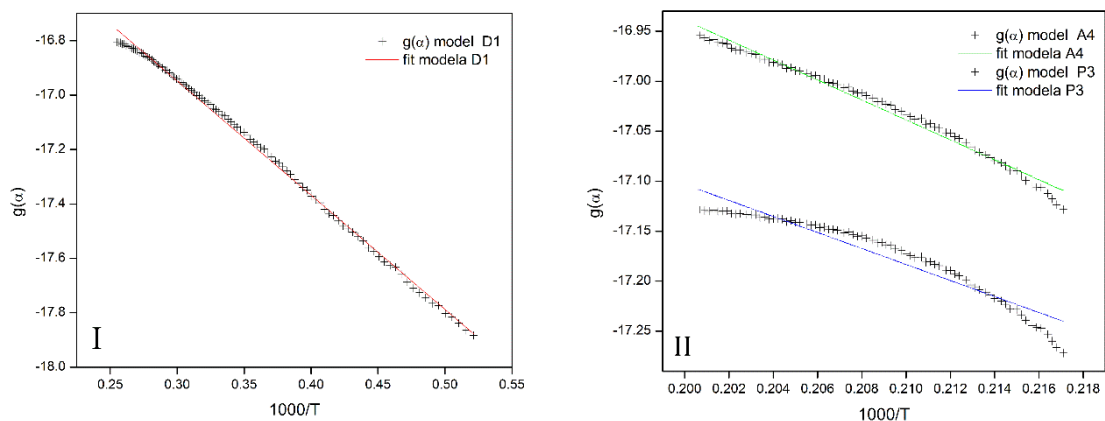
Rezultati fitovanja izlistani u tabeli 12 ukazuju da je desorpcija na 320, 300 i 280°C uzorka SV15 određena difuzijom, a na slici 40 prikazani su fitovi ovih sigmoidalnih krivih.



Slika 40. Prikaz fitova po difuzionim modelima uzorka SV15 na tri različite temperature

Na 320 i 300°C najsporiji desorpcioni korak predstavlja difuzija koju opisuju D3 i D4 modeli. Oba modela se baziraju na trodimenzionalnoj difuziji po kojima se pretpostavlja rast nukleusa sfernih oblika (D3 model) odnosno rast nukleusa oblika cilindra (D4 model). Snižavanjem temperature na 280°C poboljšava se dobrota fita kod modela koji opisuje otežanu difuziju kroz ravan sloj novoformirane faze produkta koji ne uključuje faktor oblika [136]. Brzina formiranja produkta proporcionalno se smanjuje sa debljinom sloja formirane barijere produkta.

Kod uzorka SV5 na 320°C, fitovi prate iste modele difuzije D3 i D4 kao i kod uzorka SV15. Razlika se javlja na temperaturama od 300 i 280°C gde prvom delu krivih odgovara jednodimenziona difuzija koja se menja kada se dostigne određena količina produkta. U drugom delu krive postaju dominantni nukleacioni modeli A4 i PL4 (na 300°C), odnosno A4 i PL3 (na 280°C), koji se dešavaju uporedo. Na slici 41 prikazani su fitovi prvog i drugog dela sigmoidalnih krivih na temperaturi 280°C.



Slika 41. Prikaz fitova I i II dela sigmoidalne krive uzorka SV5
na temperaturi od 280°C

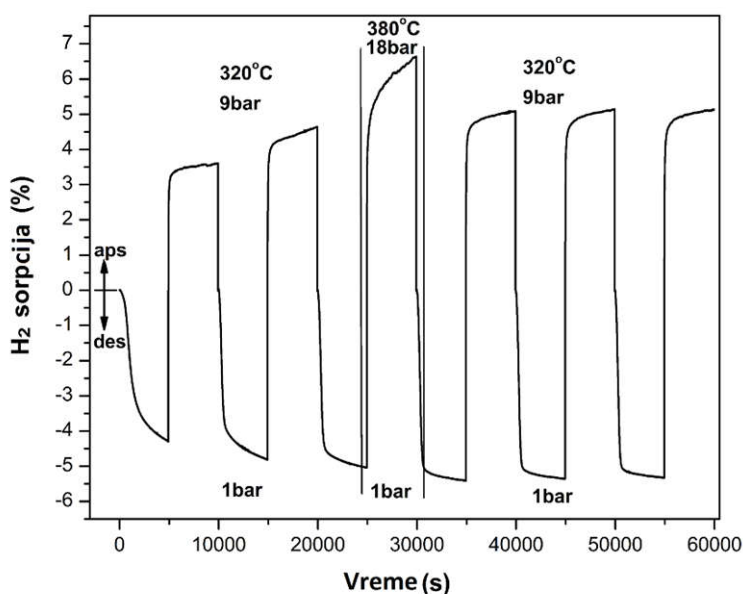
PL modeli pretpostavljaju konstantan rast nukleusa bez uzimanja u obzir restrikcije rasta. Sa druge strane, Avrami-Erofejev model koji takođe daje zadovoljavajuće rezultate fitovanja ukazuje na moguće restrikcije pri rastu nukleusa zbog ingestije i srastanja, što je očekivana posledica stvaranja velikog sloja produkta.

Posledica stvaranja sloja produkta može dovesti do zarobljavanja vodonika u defektima na granici između metalnih faza [172], što rezultira smanjivanjem količine desorbovanog vodonika iz materijala.

Treba napomenuti da su sorpcione krive uzorka SV5 (slika 37) snimane odmah nakon cikliranja na višim temperaturama i da uzorak nije menjan, dok su merenja na uzorku SV15 (slika 38) izvršena tako što je postavljen svež uzorak i merenja započeta od 320°C. Upravo je ovo razlog što su sva tri ciklusa na 320°C kod uzorka SV5 u saglasnosti i prate iste sorpcione krive, dok kod uzorka SV15 imamo najpre ciklus „razrade materijala“ (I ciklus), a zatim postepeno povećanje kapaciteta (II i III ciklus) na istoj temperaturi. Na ovim nižim temperaturama desorpcioni kapaciteti se i dalje održavaju na visokim vrednostima: ~5 (kod SV15) odnosno ~5,2 (kod SV5) pri sorpciji na temperaturama 320 i 300°C. Temperatura od 280°C i pritisak 0,36 bar su već previše niski za sorpciju i potrebno je jedan od ova dva parametra (npr. pritisak) povećati da bi sorpcija bila uspešna. U ovoj seriji eksperimenata nije vršena ova naknadna korekcija parametra (pritiska) jer bi time vučna sila u sistemu bila promenjena i rezultati ne bi bili uporedivi.

4.2.3.2. Termalna aktivacija uzoraka

Da bi proverili značaj termalne aktivacije na kapacitet sorpcije, urađeno je merenje na materijalu SV15 pod sledećim uslovima: najpre je sorpcija snimana na niskoj temperaturi (320°C), zatim je temperatura podignuta na 380°C i uzorak cikliran na ovoj temperaturi čime je izvršena termalna aktivacija uzorka. Zatim je temperatura ponovo spuštena na 320°C da bi se uporedili sorpcioni kapaciteti na istoj temperaturi pre i nakon aktivacije uzorka. Rezultat je prikazan na slici 42 i ukazuje na važnost procesa termalne aktivacije uzorka.



Slika 42. Sorpcione krive na 320°C bez i nakon termalne aktivacije uzorka na visokoj temperaturi (380°C) [156].

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a (Copyright (2016) with permission from Elsevier).

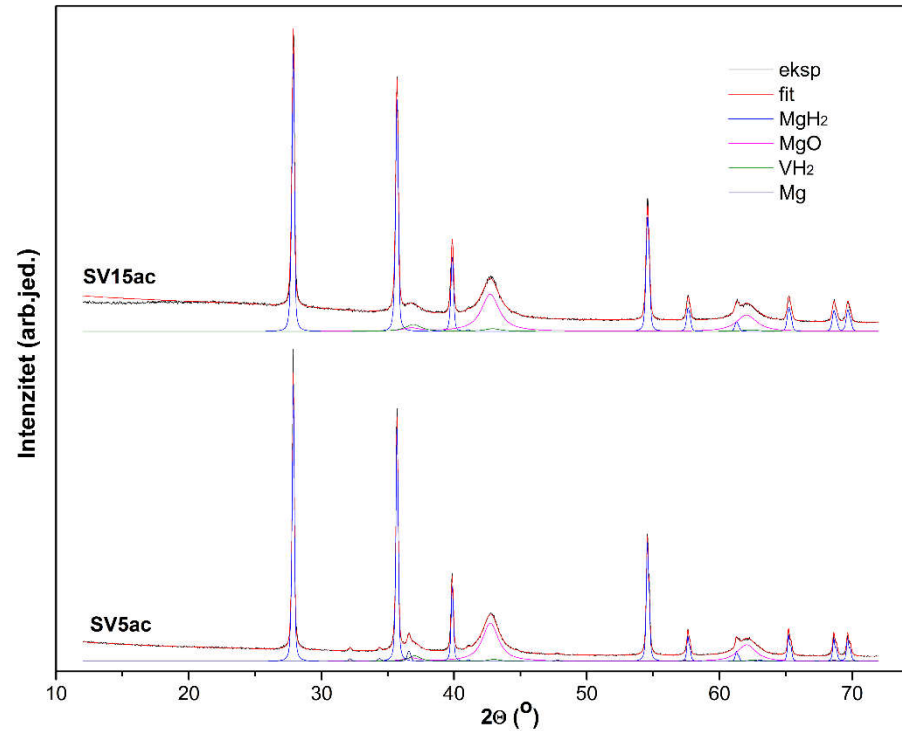
Bez termalne aktivacije, kapaciteti desorpcije postepeno rastu sa svakim ciklusom i to: 4,3, 4,8 i 5mas.%. Nakon termalne aktivacije na visokoj temperaturi, kapaciteti desorpcije u sva tri ciklusa iznose 5,3mas.% i održavaju se konstantnim. Zbog ovoga je preporučljivo izvršiti bar jedan ciklus sorpcije na visokoj temperaturi (termalna aktivacija) pa tek onda krenuti sa merenjima na željenoj nižoj temperaturi da bi se dobili korektni rezultati. Iako su predstavljeni rezultati više nego zadovoljavajući pa čak i potencijalno mogući za praktičnu upotrebu, ipak je kao što je već rečeno, bilo potrebno

ispitati uzorke i nakon cikliranja u cilju boljeg razumevanja procesa katalize i tačnog razloga ubrzanog mehanizma desorpcije.

4.2.3.3. Mikrostrukturalna analiza cikliranih uzoraka

U poglavlju 4.2.3 su navedene reakcije 4.2.2.5.1. i 4.2.2.5.2. koje se dešavaju u procesu desorpcije, a zatim se pri procesu apsorpcije vodonika u MgH_2 uporedo formira i hidrid vanadijuma u reakciji nastalog V i uvedenog H_2 u reakcionim sudovima. Koja faza vanadijum hidrida se formira zavisi od kombinacije parametara koji određuju fazni dijagram V–H [158,173]. Za potpuno razumevanje sistema i reakcija tokom hidriranja bila su neophodna dodatna ispitivanja. Uzorci SV5 i SV15 nakon cikliranja u HSA nazvani su SV5ac i SV15ac. Uzorci su analizirani metodom RSA, a rezultati su prikazani na slici 43. Ritveldova analiza je pokazala prisustvo sledećih faza: MgH_2 , MgO i VH_2 u oba uzorka nakon cikliranja [156]. Procentualni sastav faza, izračunate veličine kristalita i parametri rešetaka dati su u tabeli 13. Neke od Bragovih refleksija VH_2 i MgH_2 se preklapaju, jer ove dve faze imaju i kubičnu strukturu i slične parametre rešetaka. Intenzitet širokog refleksionog maksimuma na $2\theta \sim 36,8^\circ$ je previše visok u odnosu na intenzitet refleksionog maksimuma MgO (2 0 0) na poziciji $2\theta \sim 42,7^\circ$ pa se zato ne može pripisati samo MgO (1 1 1) već je pretpostavljeno da potiče i od najintenzivnijeg refleksionog maksimuma (1 1 1) VH_2 .

Difraktogram SV15ac potvrđuje da nakon cikliranja dolazi do konverzije metastabilne $\gamma\text{-MgH}_2$ faze u stabilnu $\beta\text{-MgH}_2$ fazu što se slaže sa literaturnim podacima [155,174]. S obzirom da se prvi ciklusi sorpcionih krivih (slika 31 i slika 32) razlikuju od svih sledećih ciklusa, pretpostavlja se da se ova konverzija dešava upravo tokom apsorpcije u prvom ciklusu po reakcijama 4.3.3.2.1. i 4.3.3.2.2.



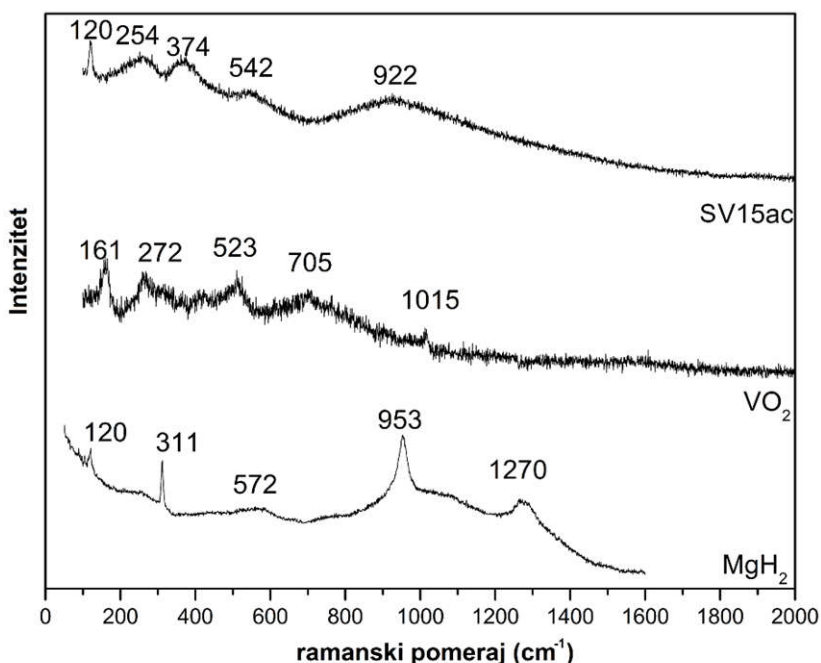
Slika 43. Difraktogrami uzoraka SV5ac i SV15ac nakon cikliranja sa urađenom Ritveldovom analizom i prikazom svih prisutnih faza.

Tabela 13. Fazni sastav (mas.%), veličina kristalita (nm), parametri rešetke (Å) dobijeni Ritveldovom analizom difraktograma uzoraka SV5ac i SV15ac

Uzorak	β -MgH ₂ (mas.%)	β -MgH ₂ (nm)	β -MgH ₂ param. rešetke(Å)		γ -MgH ₂ (mas.%)	MgO (mas.%)	MgO (nm)	Mg (mas.%)	Mg (nm)	VO ₂ (B) (mas.%)	VH ₂ (mas.%)	VH ₂ (nm)	VH ₂ param. rešetke (Å)	Rw (%)
			a	c										
SV15ac	49±3	> 150	4.51861(9)	3.02231(7)	0	46±2	7 ± 1	0	-	-	5.5±0.4	8±1	4.209 (2)	3.5
SV5ac	48±2	> 150	4.52032(8)	3.02314(7)	0	46±2	8 ± 1	2.0±0.5	60	-	4.0±0.1	8±1	4.203 (3)	4.9

Metodom RSA nije detektovano prisustvo $\text{VO}_2(\text{B})$ faze nakon cikliranja. Količina nastalog VH_2 u uzorku SV5 iznosi 4 mas.% (podaci prikazani u tabeli 13) što ukazuje na to da je skoro sav dodatak $\text{VO}_2(\text{B})$ (5 mas.%) transformisan u VH_2 . Međutim, količina VH_2 u uzorku SV15 iznosi 5,5 mas.% što je tek oko trećina inicijalno dodatog katalizatora (15 mas.%). Ipak, ni u ovom uzorku metodom RSA nije detektovan $\text{VO}_2(\text{B})$. Poređenjem veličina parametara rešetke komercijalnog MgH_2 [51] i faze MgH_2 u uzorcima pre (4,5199 i 3,0239Å) i posle (4,51861 i 3,02331Å) cikliranja dolazi se do zaključka da su parametri rešetaka slični i da nije došlo do inkorporacije V-atoma u MgH_2 rešetku. Mogući razlozi zbog kojih $\text{VO}_2(\text{B})$ faza nije detektovana RSA analizom, mogu biti: mala količina ove faze, veoma mala veličina kristalita, moguća amorfizacija faze, pa je ovom metodom jako teško detektovati je.

Kao što je navedeno u poglavlju 3.2.5, a s obzirom da je metoda ramanske spektroskopije osetljiva na stepen kristaliniteta i da može dati informacije o uređenju kratkog dometa [129], ova metoda je korišćena za dalja ispitivanja uzoraka u cilju dobijanja informacija o fazi koja sadrži vanadijum. Rezultati ramanske spektroskopije prikazani su na slici 44.



Slika 44. Ramanski spektrogram uzoraka MgH_2 , $\text{VO}_2(\text{B})$ i SV15ac [156].

*Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a
(Copyright (2016) with permission from Elsevier).*

Ramanske fononske vibracije VO₂(B) dobijene u ovom radu se slažu sa vrednostima koje su dobili Ni i saradnici [175] a prikazane su u tabeli 14. Ipak, spektar na slici 44 pokazuje samo pet od mogućih osamnaest ramanskih traka VO₂(B). Sa druge strane, ceo spektar je dobijan samo pri snimanju tankih filmova ili pojedinačnih kristala [176–179]. Ramanski pomeraj traka VO₂ na 160 i 272cm⁻¹ mogu se redom pripisati V – O – V savijajućim modovima i spoljašnjim modovima (savijajućim/mašućim) [175]. Trake na 523cm⁻¹ se mogu pripisati V – O – V istežućim modovima dok traka na 705cm⁻¹ verovatno potiče od koordinacije atoma vanadijuma sa tri atoma kiseonika. Traka na 1015cm⁻¹ pripisuje se V = O istežanju distorziranog oktaedra i distorzirane kvadratne piramide [175,180,181].

Tabela 14. Poređenje vrednosti ramanskih fonona VO₂(B) faze dobijenih u ovom radu sa literaturnim podacima

Dobijeni rezultati		Ni [175] Prah		Chen [176] Tanki film		Srivastava [177] Kristal		Vikhnin [178]		Heckman [179]	
cm ⁻¹	Sim.	cm ⁻¹	Sim.	cm ⁻¹	Sim.	cm ⁻¹	Sim.	cm ⁻¹	Sim.	cm ⁻¹	Sim.
161		170		226	A _g	208	B _{1g}	144		194	
272	A _g	271		262	A _g	236		194	A _g	224	
523	A _g	438		264	B _g	450	E _{1g}	226	A _g	259	
705	A _g	519		311	A _g i B _g	655	A _{1g}	260	A _g	264	
1015	A _g	705		339	A _g	850	B _{2g}	311	A _g	309	
		985		390	A _g			337	A _g	339	
				395	B _g			389	A _g	387	
				444	B _g			438	A _g	395	
				454	B _g			493	A _g	443	
				483	B _g			595	A _g	454	
				500	A _g			615	A _g	488	
				591	B _g			627	A _g	499	
				618	A _g				A _g	588	
				662	B _g					615	
				826	B _g					663	
										825	

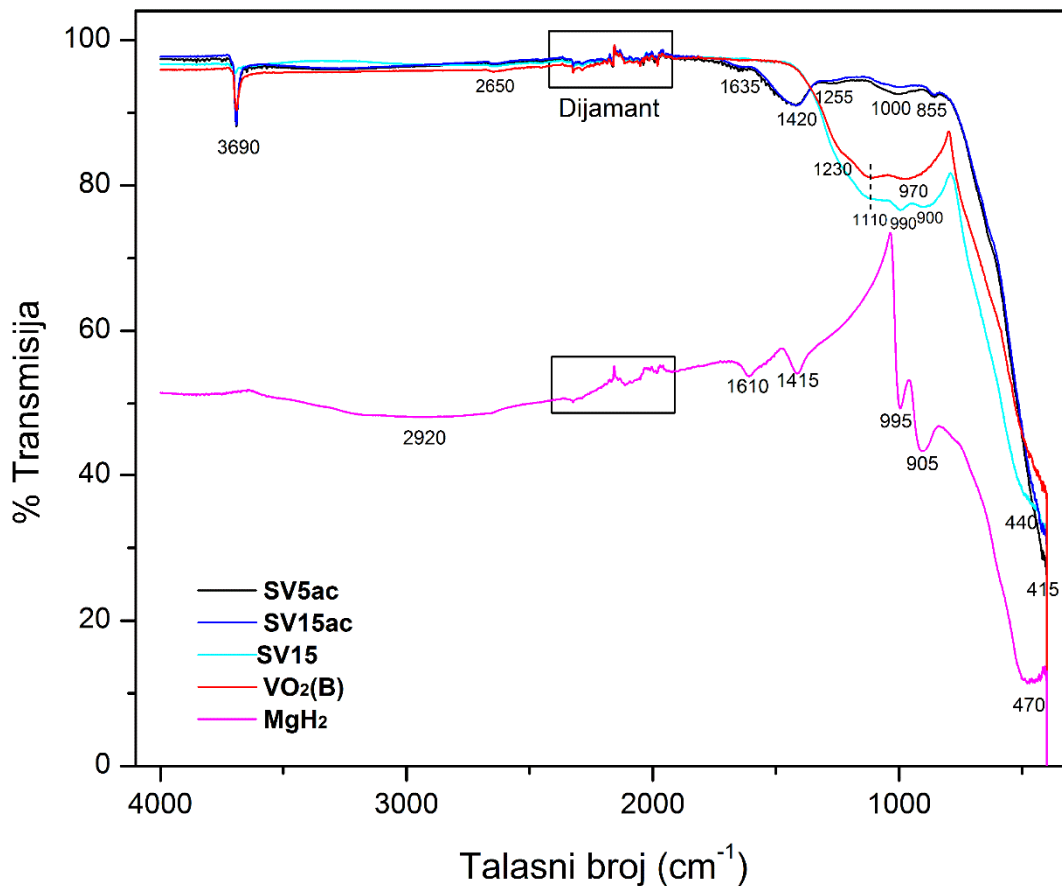
Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a (Copyright (2016) with permission from Elsevier).

Ceo ramanski spektar uzorka SV15ac karakterišu široki maksimumi, odnosno trake su široke a intenziteti niski. Oštra traka na 311cm^{-1} , koja se pripisuje ramanski-aktivnim fononima B_{1g} iz MgH_2 [67,182], gubi se nakon mlevenja i cikliranja, a pojavljuje se traka na 374cm^{-1} . U nekoliko radova prijavljeno je ramansko rasejanje na 390cm^{-1} koje je pripisano VO_2 . Kada se uzme u obzir da mehaničko mlevenje uzrokuje promene parametara kristalne rešetke a time i mali pomeraj položaja i značajno širenje traka [182–184], onda se traka na 374cm^{-1} može pripisati A_g ramanski aktivnom fononu VO_2 .

Mlevenje i cikliranje dovelo je do pomeranja oštrog i intenzivnog E_g ramanski aktivnog fonona na 953cm^{-1} u uzorku MgH_2 ka nižim vrednostima tj. na 922cm^{-1} . Ova traka postaje široka sa niskim intenzitetom. Pored ranije pomenute trake MgH_2 na 311cm^{-1} , i traka na 1270cm^{-1} , koja je vidljiva kod komercijalnog MgH_2 [67,185], potpuno se gubi nakon mlevenja i cikliranja. Trake koje potiču od H – H interakcija nalaze se na višim frekvencijama i nakon mlevenja ove interakcije značajno slabe. S druge strane, nisko-frekventni mod na 120cm^{-1} pripisan Mg – Mg vibracijama [185,186] ostaje i nakon cikliranja. Ramanska traka koja odgovara V – O – V istežućem modu (VO_2 signal na 523cm^{-1} , slika 44) pomerena je na 542cm^{-1} kod cikliranog uzorka kao posledica mlevenja i interakcija sa vodonikom nakon cikliranja. Takođe, pomera se i $\text{VO}_2(\text{B})$ ramanski aktivan mod sa 271cm^{-1} na 254cm^{-1} .

Ramanska analiza ukazuje da je $\text{VO}_2(\text{B})$ i dalje prisutan u cikliranom uzorku SV15ac tj. da je došlo samo do parcijalne redukcije $\text{VO}_2(\text{B})$ u VH_2 . Iako se iz rezultata dobijenih Ritveldovom analizom čini da je došlo do potpune redukcije $\text{VO}_2(\text{B})$ kod uzorka SV5ac, treba imati na umu da je količina katalizatora u ovom uzorku mala, kao i da dolazi do preklapanja maksimuma $\text{VO}_2(\text{B})$ i MgH_2 , pa kvantitativne rezultate treba uzeti sa rezervom.

Pored ramanske spektroskopije, urađena je infracrvena spektroskopija sa prigušenom totalnom refleksijom (FTIC-PTR) o kojoj je bilo reči u poglavlju 3.2.4. Rezultati FTIC-PTR spektroskopije uzoraka komercijalnog MgH_2 , solvothermalno sintetisanog $\text{VO}_2(\text{B})$, mehanički mlevenog uzorka SV5, kao i cikliranih uzoraka SV5ac i SV15ac, prikazani su na slici 45.



Slika 45. FTIC-PTR spektar uzoraka MgH_2 , $VO_2(B)$, SV15 kao i cikliranih uzoraka SV5ac i SV15ac u srednjoj infracrvenoj oblasti.

Spektar MgH_2 je sličan spektru koji su dobili Kang i saradnici (Kang *et al.*) [187]. U oblasti „otiska prsta“ u spektru solvotermalno sintetisanog $VO_2(B)$ uočljiva je vibracija na 1110cm^{-1} , a koja se javlja i u spektru uzorka SV15. U cikliranim uzorcima SV5ac i SV15ac na 1000cm^{-1} javlja se istežući $V = O$ vibracioni mod koji se slaže sa literaturnim podacima 1003cm^{-1} [32] i 1005cm^{-1} [188]. Ova traka se u velikom broju vanadijumovih oksida pripisuje istežanju najkraće $V = O$ (vanadil) veze uključujući i jone vanadijuma u intermedijumskom oksidnom stanju između V^{5+} i V^{4+} koji su prisutni u B fazi VO_2 [32]. Mogući uzroci pomeranja vibracija ka nižim talasnim brojevima mogu biti:

- smanjenje oksidacionog stanja
- povećanje količine V u uzorku
- slabljenje površinskih $V = O$ veza [188].

Uzorci nakon cikliranja potvrđuju prisustvo VO₂(B), što se slaže sa rezultatima dobijenih ramanskom spektroskopijom. Pored VO₂(B), uzorci SV5ac i SV15ac, čiji se spektri razlikuju samo u intenzitetima vibracija, pokazuju i vibraciju na 1420cm⁻¹ koja odgovara vibraciji MgH₂ iz literature (1427cm⁻¹) [189], dok vibracija na 855cm⁻¹ može odgovarati specifičnoj apsorpciji kubičnog MgO [190]. Kod skoro svih uzoraka na 3690cm⁻¹ detektovana je slobodna hidroksilna grupa (-OH istežuća vibracija) [191,192] što je posledica izloženosti uzoraka vazduhu tokom rukovanja pri snimanju i starenju uzoraka.

Prisustvo katalizatora u konkretnom slučaju obezbeđuje veliku količinu aktivnih desorpcionih centara preko kojih se obezbeđuje lakša desorpcija i rekombinacija vodoničnih atoma. Autori Kurko i saradnici [193], pokazali su da niža pokrivenost površine vodonikom igra jako bitnu ulogu u olakšavanju difuzije ka površini. Takođe je pokazano da u prisustvu vakancija, limitirajući korak nije disocijacija na aktivnim centrima već broj aktivnih centara i sam transport/difuzija do njih [76]. Dobijeni rezultati za uzorke SV5 i SV15 potvrđuju ove tvrdnje i pokazuju da su količina i dobra distribucija aktivacionih mesta ključni za brzu desorpciju vodonika. Izračunata prividna aktivaciona energija ~60kJ/mol (0,63eV) potvrđuje efikasnost VO₂(B) kao katalizatora iako se jedan deo VO₂(B) transformiše u VH₂. Katalitička reakcija zapravo ide preko multivalentnog sistema VO₂/VH₂ od koji je VH₂ dokazan metodom RSA (slika 43), a VO₂ metodama FTIC-PTR (slika 45) i ramanskom spektroskopijom (slika 44). Ova karakteristika vanadijuma da lako menja valentni broj je verovatno glavni razlog njegove odlične efikasnosti kao katalizatora [169]. Rekombinacija atoma vodonika je olakšana na atomima vanadijuma jer se zbog višestruke valentnosti olakšava transfer elektrona između Mg i H. Tako VO₂/VH₂ ne igra samo ulogu katalizatora već i intermedijera pri sorpciji.

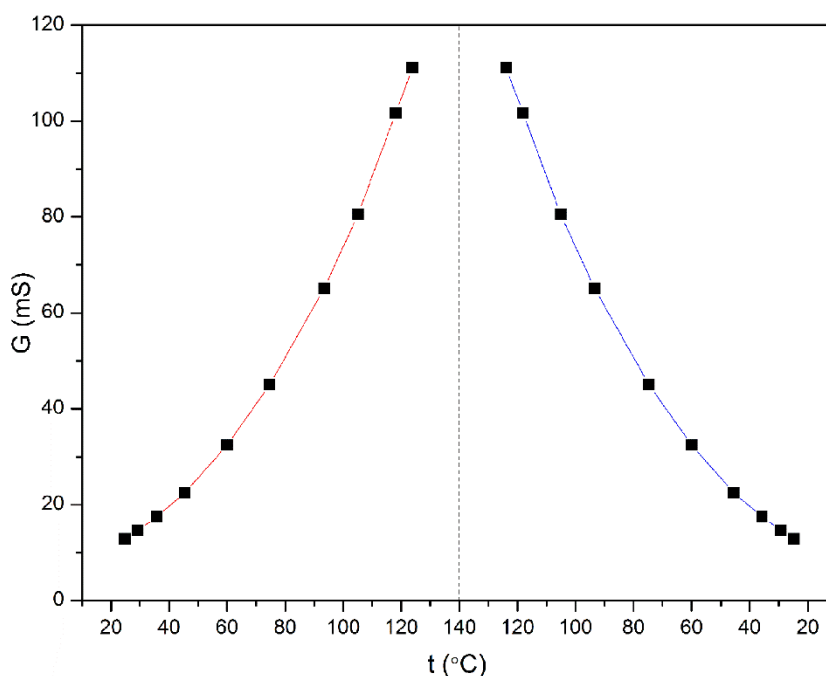
U sledećem poglavlju biće opisana primena solvotermalno sintetisanog VO₂(B) kao elektrodnog materijala u Li-jonskim baterijama.

4.3. VO₂(B) – INTERKALATNI MATERIJAL ZA LI-JONSKJE BATERIJE

U poglavlju 1.3. je bilo reči o Li-jonskim baterijama dok je u poglavlju 1.3.3. opisana primena vanadijum-dioksida kao interkalatnog materijala u Li-jonskim baterijama sa vodenim elektrolitom. Rezultati primene solvotermalno sintetisanog VO₂(B) kao anodnog materijala u vodenim Li-jonskim baterijama prikazani su u sledećim poglavljima.

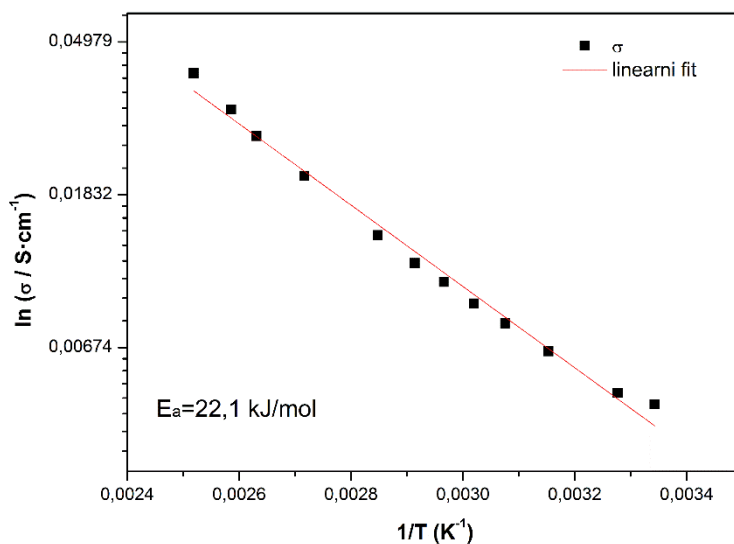
4.3.1. Specifična električna provodljivost

Najpre je izvršena provera specifične električne provodljivosti VO₂(B) koji je za potrebe ovog merenja tabletiran. Dobijena je tableta prečnika 8mm i debljine 1,835mm koja je premazana srebrnom pastom da bi se osigurala provodljivost. Tableta je postavljena u konduktometrijsku ćeliju oko koje je postavljena cilindrična peć za zagrevanje uzoraka. Merenje provodljivosti je izvršeno pomoću *Wayne Kerr B224 AC* mosta sa fiksiranom frekvencijom na 1kHz, u režimu grejanja i režimu hlađenja u intervalu od 120°C do sobne temperature. Rezultati merenja specifične električne provodljivosti prikazani su na slici 46.

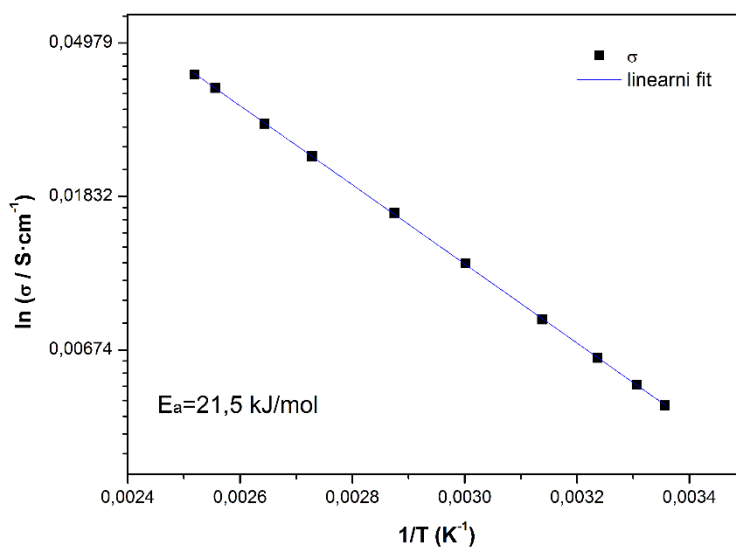


Slika 46. Specifična električna provodljivost VO₂(B) u režimu grejanja (crvena boja) i u režimu hlađenja (plava boja) u intervalu temperature 25–125°C.

U poglavlju 3.2.6.3 opisana je grafička metoda računanja energije aktivacije na osnovu Arenijusove jednačine 3.2.6.3.1. Na isti način, na osnovu logaritamske zavisnosti: $\ln(\sigma) = f(1/T)$, izračunate su energije aktivacije provodljivosti u oba režima i rezultati su prikazani na slikama 47 i 48.



Slika 47. Linearni fit (crvena linija) zavisnosti specifične električne provodljivosti $\text{VO}_2(\text{B})$ od $1/T$ u režimu grejanja, na osnovu koje je izračunata energija aktivacije



Slika 48. Linearni fit (plava linija) zavisnosti specifične električne provodljivosti $\text{VO}_2(\text{B})$ od $1/T$ u režimu hlađenja, na osnovu koje je izračunata energija aktivacije [101]

Dozvola za korišćenje i prevođenje slika dobijena od JSCS (2016)

Izračunate vrednosti energija aktivacija provodljivosti (E_a) u režimu grejanja i režimu hlađenja: $22,1 \pm 0,7$ kJ/mol i $21,5 \pm 0,1$ kJ/mol (odnosno $0,229$ eV i $0,223$ eV) su u odličnom slaganju. Ova niska vrednost energije aktivacije ukazuje na jednostavne kinetičke procese pri prenosu naelektrisanja za razliku od monokliničnog polimorfa $\text{VO}_2(\text{M1})$ u obliku nano-listova i nano-traka čije su energije aktivacije 450 kJ/mol i 570 kJ/mol [194]. Ovo su takođe, značajno niže vrednosti E_a i od vrednosti dobijenih za tanke filmove VO_2 deponovane na različitim podlogama, i koje se nalaze u intervalu 149 – 210 meV [195]. Lurembam i saradnici (*Lourembam et al.*) [196] su dobili vrednost E_a od 260 meV i 47 meV za $\text{VO}_2(\text{B})$ u režimu neposredno nakon metal–izolator transformacije (MIT) i u režimu nakon potpuno završenog MIT. Vrednost od 260 meV je u najboljem slaganju sa vrednošću dobijenom u ovoj disertaciji (229 ± 7 meV i 223 ± 1 meV).

Specifična električna provodljivost na sobnoj temperaturi $\sigma = 4,7 \cdot 10^{-3}$ S/cm je u dobrom slaganju sa vrednostima iz literature ($\sim 1 \cdot 10^{-2}$ S/cm) dobijenom za $\text{VO}_2(\text{B})$ nano-štapiće [26]. Sa druge strane, ova vrednost je za nekoliko redova veličine veća od vrednosti koje imaju neki anodni i katodni materijali koji se često koriste u litijum-jonskim baterijama, kao što su $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($3,5 \cdot 10^{-8}$ S/cm) [197] i LiFePO_4 (10^{-9} – 10^{-10} S/cm) [198].

4.3.2. $\text{VO}_2(\text{B})$ u vodenoj Li-jonskoj bateriji

4.3.2.1. Priprema elektroda

Solvotermalno sintetisan $\text{VO}_2(\text{B})$ [16], ugljenično crno (eng. *carbon black*) i poliviniliden difluorid (PVDF) su odmereni u masenom odnosu $85:10:5$ i homogeno izmešani u N-Metil-2-pirolidonu. Za homogeno mešanje i dobijanje zadovoljavajuće konzistencije ovog anodnog materijala, korišćena je ultrazvučna kada. Na isti način je pripremljena i pasta $\text{LiCr}_{0,15}\text{Mn}_{1,85}\text{O}_4$ (koji predstavlja kontraelektrodu u dvoelektrodnoj ćeliji, odnosno katodni materijal). $\text{LiCr}_{0,15}\text{Mn}_{1,85}\text{O}_4$ je pripremljen glicin-nitratnim postupkom i koristi se umesto standardno korišćenog LiMn_2O_4 jer je supstitucija mangana hromom (Cr^{3+}) poboljšala „brzinu“ i stabilnost ovog katodnog materijala u zasićenom vodenom elektrolitu LiNO_3 [105]. Paste katodnog ($\text{VO}_2(\text{B})$) i anodnog ($\text{LiCr}_{0,15}\text{Mn}_{1,85}\text{O}_4$) materijala nanešene su na disk-elektrode ($\sim 6,2 \text{ cm}^2$) od nerđajućeg čelika za sklapanje baterija sa vodenim elektrolitom, dok je za ciklovoltometrijsko

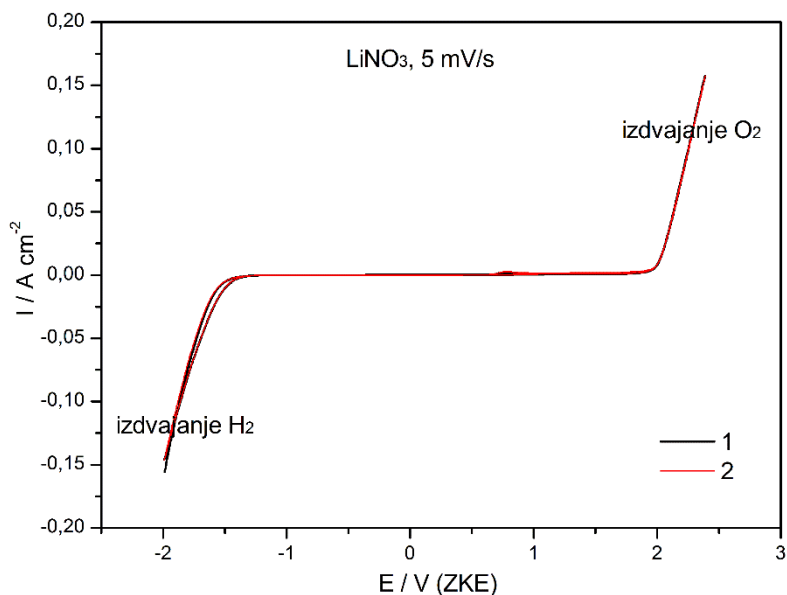
merjenja korišćena elektroda od staklastog ugljenika. Da bi se izbeglo katodno ograničavanje performansi ćelije, katodni materijal je nanošen na elektrode u dvostruko većoj količini od anodnog materijala. Elektrode su zatim sušene u vakuumu na 120–140°C oko 4 sata.

Između elektroda postavljen je separator, koji čine 8 filter papira ukupne debljine oko 1mm, natopljen zasićenim vodenim rastvorom LiNO_3 (elektrolit).

4.3.2.2. Ciklovoltometrija (CV)

Prva ciklovoltometrijska merenja, čiji je princip rada opisan u poglavlju 3.2.7.2., vršena su u vodenom elektrolitu (zasićen rastvor LiNO_3) pri brzini od 10mV/s [16]. Kapacitet $\text{VO}_2(\text{B})$ je tokom 5 snimanih ciklusa ostao stabilan. Ova merenja su pokazala da $\text{VO}_2(\text{B})$ može biti korišćen kao anodni materijal u baterijama sa vodenim elektrolitom.

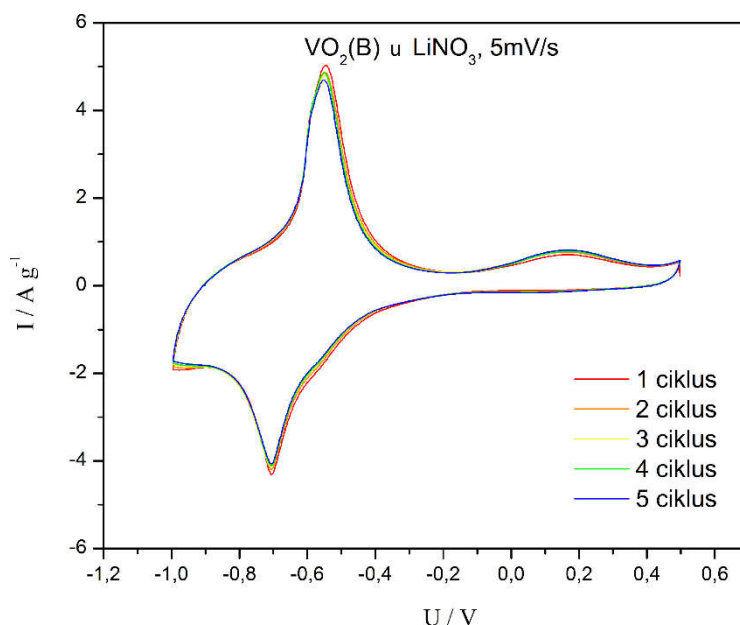
Da bi se utvrdio opseg stabilnosti LiNO_3 u troelektrodnom sistemu izvršena su ciklovoltometrijska merenja u troelektrodnoj ćeliji sa referentnom Pt elektrodom i radnom elektrodom od staklastog ugljenika (bez nanešenog materijala) u odnosu na standardnu kalomelsku elektrodu. Dobijeni ciklovoltamogram prikazan na slici 49.



Slika 49. Ciklovoltometrijske krive elektrode od staklastog ugljenika u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 pri brzini polarizacije od 5 mV/s.

Dva ciklusa ciklovoltometrijskih merenja pokazali su da je LiNO_3 stabilan u oblasti napona od $-1,5$ do $+2\text{V}$ kao i da je elektroda od staklastog ugljenika elektrohemijski neaktivna u ovoj oblasti potencijala. Izdvajanje H_2 počinje pri naponu od $-1,5\text{V}$, a izdvajanje O_2 na naponu $+2\text{V}$ u odnosu na zasićenu kalomelsku elektrodu (ZKE) pa se može zaključiti da se staklasta elektroda može koristiti za elektrohemijska ispitivanja i anodnih i katodnih materijala u navedenoj oblasti potencijala u zasićenom rastvoru LiNO_3 .

Nakon što je utvrđena oblast potencijala za ispitivanje materijala, urađeno je ciklovoltometrijsko ispitivanje $\text{VO}_2(\text{B})$ nanetog na elektrodu od staklastog ugljenika (kao što je opisano u poglavlju 4.3.2.1) u oblasti -1 do $+0,5\text{V}$ u istoj troelektrodnoj ćeliji pri brzini polarizacije od 5mV/s . Rezultati su prikazani na slici 50.



Slika 50. Ciklovoltometrijske krive $\text{VO}_2(\text{B})$ u zasićenom vodenom rastvoru LiNO_3 pri brzini polarizacije od 5mV/s .

Ciklovoltometrija je korišćena da bi se ispitala elektrohemijska aktivnost $\text{VO}_2(\text{B})$. Utvrđeno je da postoji jednostepena de/interkalacija Li-jona u naponskom intervalu -1 do 0V sa stabilnim kapacitetima u 5 ciklusa merenja. Pri brzini od 5mV/s anodni pik se nalazi na potencijalu $-0,55\text{V}$ u odnosu na ZKE. Položaj odgovarajućeg katodnog pika je na $-0,71\text{V}$ u odnosu na ZKE. Pozicije ovih pikova su značajno pomerene ka negativnim vrednostima u odnosu na CV krive kserogela V_2O_5 [100].

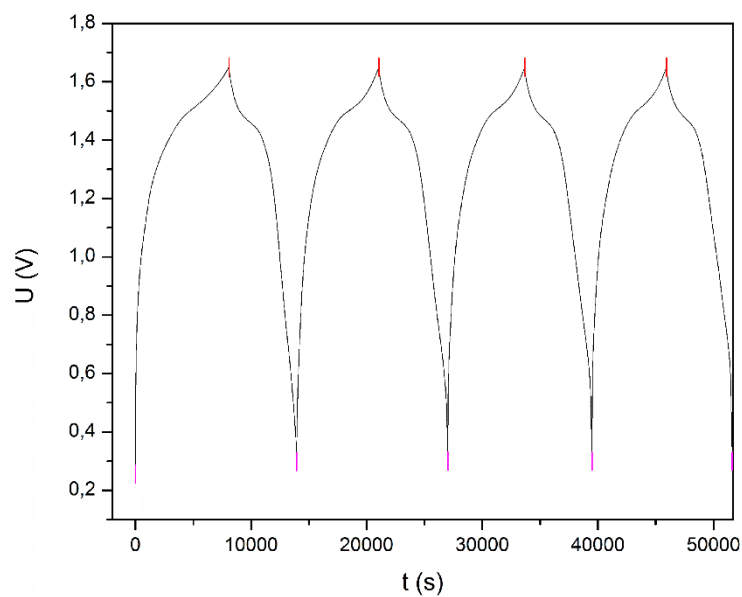
Skoro potpuno preklapanje ciklovoltametrijskih krivih je pokazano tokom pet uzastopnih CV ciklusa, što ukazuje na visoku reverzibilnost kinetike interkalacije/deinterkalacije litijuma u VO₂(B). Kapaciteti interkalacije i deinterkalacije litijuma u VO₂(B), izračunati integracijom površine katodnog i anodnog pika^d iznose 166,3 mAh/g i 167,4 mAh/g. Kulonska efikasnost izražena kao kapacitet interkalacije/kapacitet deinterkalacije iznosi oko 99%.

Dobre ciklovoltametrijske performanse VO₂(B) potiču pre svega od visoke elektronske provodljivosti materijala a zatim i od morfološke strukture. Solvotermalno sintetisan VO₂(B) koji ima mešovitu mikro-nano čestičnu strukturu (Slika 15) se dosta razlikuje po morfologiji od čestica u obliku ježića koje su dobili Jiang i saradnici (*Jiang et al.*) [117], ali su oblici dobijenih CV krivih slični. Opet, između tri morfološki različitih čestica (oblik ježića, saća i nano-štapčića), najveći kapacitet i najbolju održivost kapaciteta pokazao je materijal sa česticama u obliku ježića da bi zatim, tokom cikliranja došlo do pada kapaciteta sa 172 na 66 mAh/g zbog aglomeracije ovih čestica [117]. U slučaju solvotermalno sintetisanog VO₂(B), morfologija čestica nije tako delikatna i ovaj materijal će potvrditi znatno bolju održivost kapaciteta (sledeće poglavlje) i veću otpornost na morfološke promene tokom cikliranja.

4.3.2.3. Galvanostatsko cikliranje

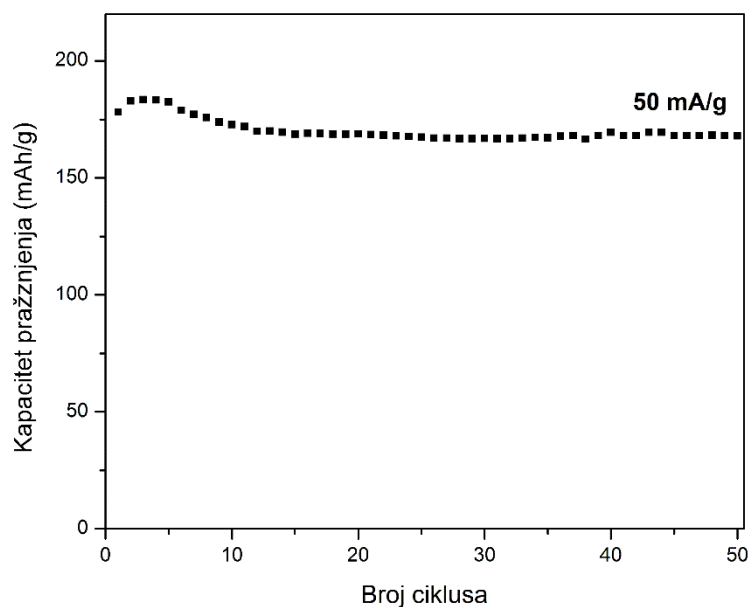
Kao što je opisano u poglavlju 3.2.7.3, galvanostatsko punjenje/praznjenje ćelije urađeno je u oblasti potencijala 0,5–1,65V. Izgled krivih punjenja i praznjenja prvih 4 ciklusa prikazan je na slici 51.

^d Površina pika / brzina polarizacije · 10³ (mV/s) · 3600(s) · masa aktivnog elektrodnog materijala · 10³(mg) = kapacitet (mAh/g)



Slika 51. Izgled krivih punjenja i pražnjenja pri cikliranju $VO_2(B)$ u $LiNO_3$

Izgled krivih punjenja/pražnjenja pokazuje da nije došlo do potpuno pravilnog formiranja platoa. I pored toga, tokom 50 ciklusa punjenja i pražnjenja ćelije, pri gustini struje od 50mA/g održan je stabilan kapacitet, što se vidi na slici 52.

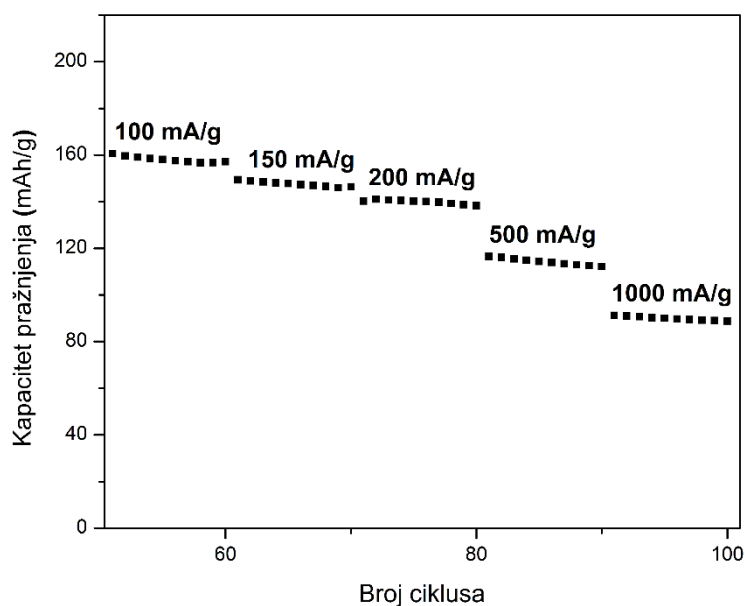


Slika 52. Kapaciteti pražnjenja prvih 50 ciklusa ćelije sa $VO_2(B)$ kao anodnim materijalom u vodenom elektrolitu $LiNO_3$ pri gustini struje od 50mA/g [101].

Dozvola za korišćenje i prevođenje slika dobijena od JSCS (2016)

Inicijalni kapacitet pražnjenja ćelije pri gustini struje od 50mA/g iznosi 177mAh/g. Vrednost kapaciteta u narednih 5 ciklusa raste čak i do 184mAh/g, a zatim kapacitet blago pada i u 50-tom ciklusu iznosi 168mAh/g. U odnosu na inicijalnu vrednost, nakon 50 ciklusa pad kapaciteta iznosi samo 5% što se smatra izuzetno stabilnim kapacitetom, a posebno stabilnim kada se ima u vidu da se radi o baterijama sa vodenim elektrolitom. Kapacitet koji je baterija pokazala prevazilazi čak i izračunati teorijski kapacitet^e od 161,6 mAh/g [50] za $\text{Li}_{0,5}\text{VO}_2$. Ovo može da ukazuje na značajno površinsko skladištenje čestica, kao i na moguće skladištenje u vakancijama koje su karakteristične za $\text{VO}_2(\text{B})$ [101]. Teorijski kapacitet $\text{VO}_2(\text{B})$, međutim, može iznositi 323 mAh/g pri pretpostavci da dolazi do potpune redukcije V^{4+} u V^{3+} [199].

Zatim je ćelija testirana pri različitim gustinama struje i to: 100, 150, 200, 500 i 1000mA/g, a pri svakoj gustini struje je snimano po 10 ciklusa. Iz rezultata prikazanih na slici 53 vidi se da je kapacitet prilično konstantan na svakoj gustini struje i inicijalni kapaciteti pri pomenutim različitim gustinama struja iznose: 161, 148, 140, 117, i 92mAh/g redom. Pad kapaciteta na svakih 10 ciklusa iznosi manje od 4% pri svim brzinama [101].



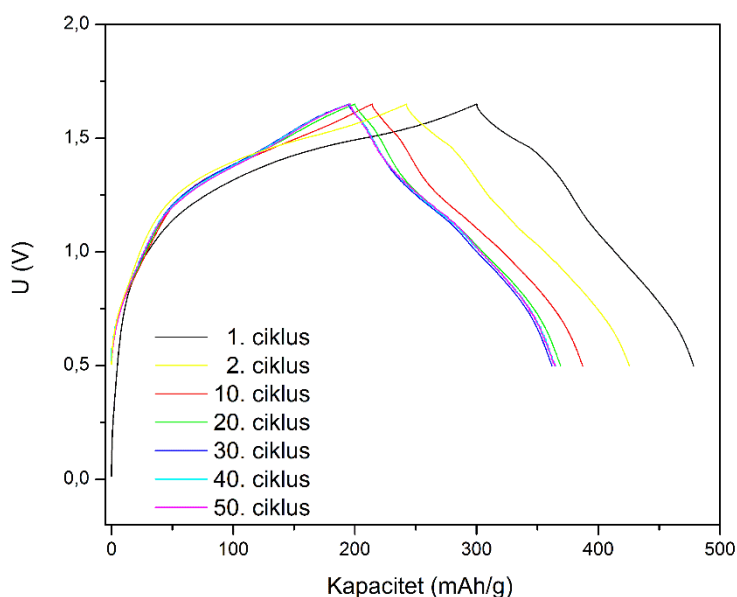
Slika 53. Kapaciteti pražnjenja pri različitim gustinama struje (po 10 ciklusa pri svakoj brzini) [101].

Dozvola za korišćenje i prevođenje slika dobijena od JSCS (2016)

^e $C=zF/M$, M je molarna masa materijala ($M_{\text{VO}_2}=82.94$ g/mol), z je broj elektrona koji učestvuje u reakciji ($z=0,5$) a F je Faradejeva konstanta koja iznosi 96485 C/mol, odnosno 26,8Ah/mol

Dobijeni rezultati cikliranja VO₂(B) ukazuju na znatno bolje interkalatne osobine u poređenju sa drugim anodnim materijalima koji su dosad testirani u vodenom elektrolitu pri sličnim gustinama struja [100,103,200,201]. Tako je u vodenoj bateriji u kojoj je korišćen sintetički paramontroseit VO₂||LIB||LiMn₂O₄ izmereni kapacitet od 61.9mAh/g nakon 50 ciklusa opao je na ~46mAh/g odnosno na 74% od početnog kapaciteta, merenog pri gustini struje od 60mA/g i u naponskom opsegu 0.5–1.7V [103].

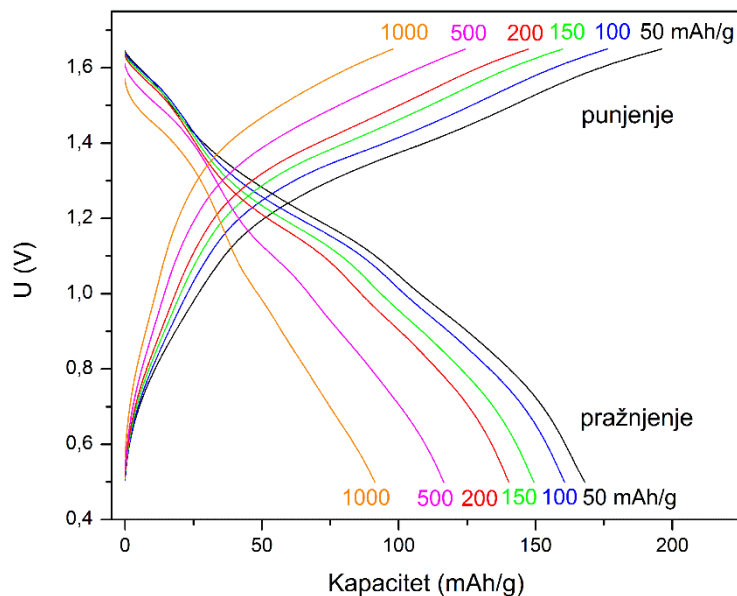
Krive punjenja u pražnjenja svakog desetog ciklusa anodnog materijala VO₂(B), prikazane su na slici 54. Razlika između prvog i drugog ciklusa punjenja pri gustini struje od 50mA/g ukazuje na veliki ireverzibilni gubitak kapaciteta u inicijalnim ciklusima. Nakon dvadesetog ciklusa, krive punjenja i pražnjenja postaju stabilne i dolazi do skoro potpunog preklapanja krivih u narednim ciklusima [101].



Slika 54. Krive punjenja i pražnjenja različitih ciklusa, anodnog materijala VO₂(B) u zasićenom vodenom rastvoru LiNO₃ pri gustini struje od 50mA/g [101].

Dozvola za korišćenje i prevođenje slika dobijena od JSCS (2016)

Promene u izgledu krivih punjenja i pražnjenja pri promeni gustine struje prikazane su na slici 55 [101]. Na ovom grafiku prikazane su krive punjenja i pražnjenja poslednjeg ciklusa pri 50mA/g, kao i krive punjenja i pražnjenja prvih ciklusa pri gustinama struje od 100, 150, 200, 500 i 1000mA/g.



Slika 55. Krive punjenja i pražnjenja anodnog materijala VO₂(B) u LiNO₃ pri različitim gustinama struje [101]

Dozvola za korišćenje i prevođenje slika dobijena od JSCS (2016)

Nanostrukturni VO₂(B), oblika nano-kaiševa, nano-štapića ili delikatnih oblika nano-cvetića, saća i ježića, pokazuju visoke inicijalne kapacitete zbog kratkih difuznih puteva za Li-jone i velike specifične površine koju poseduju [50,117]. Nažalost, mana velikog broja ovih nanostrukture jeste što se kod njih javlja veliki pad kapaciteta tokom cikliranja. Pad kapaciteta između prvog i pedesetog ciklusa iznosi 70% za VO₂(B) u obliku pčelinjeg saća, 75% za VO₂(B) u obliku nano-štapića, i 61,5% za VO₂(B) oblika ježića [117]. Inicijalni kapaciteti ovih materijala u vodenom elektrolitu (LiNO₃+LiOH) pri gustini struje od 10mA/g, iznose 154,149 i 172mAh/g što je dosta niže od kapaciteta VO₂(B) dobijenog u okviru ove disertacije.

Odlične interkalatne performanse VO₂(B) verovatno potiču od mikro-nano morfologije sintetisanog materijala koja je dovoljno robustna i otporna, da pri izlaganju vodenom elektrolitu ostaje stabilna i daje stabilan interkalacioni kapacitet za jone litijuma [101]. Pored morfološke strukture, visokom i stabilnom kapacitetu u vodenom elektrolitu uveliko doprinose provodljivost materijala (o čemu je pisano u poglavlju 4.3.1) i elektrolita, kao i veoma mali otpor prenosa naelektrisanja na granici elektroda/elektrolit [101].

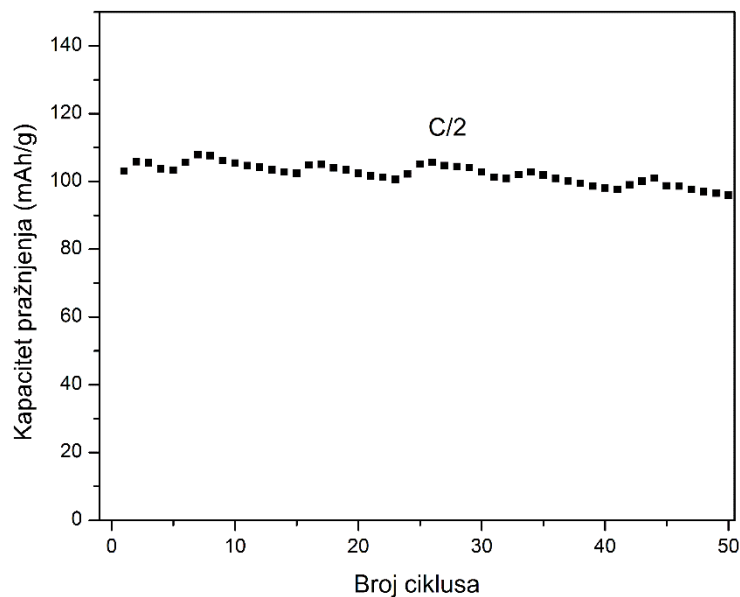
4.3.3. VO₂(B) u organskoj Li-jonskoj bateriji

VO₂(B) je testiran u organskom (nevodenom) elektrolitu [115] gde je kao katoda sprežan sa Li-folijom kao anodom. Izmeren je početni kapacitet od 138mAh/g, zatim u drugom ciklusu 119mAh/g, nakon čega je došlo do stabilizacije materijala i u 50-tom ciklusu kapacitet je iznosio 105mAh/g što je svega 12% pada kapaciteta u odnosu na drugi ciklus. Kao elektrolit je korišćen 1M organski rastvor LiClO₄ u propilen karbonatu (PK).

U cilju izbegavanja Li-folije, sintetisani VO₂(B) je testiran u 1M LiClO₄/PK u sprezi sa LiFePO₄/C (kompozit olivina i 13,4 mas.% ugljenika, sintetisan glicin-nitratnim postupkom [147]) koji je pokazao visoku stabilnost i stabilan kapacitet kao katodni materijal. Elektrode su pripremljene identično, postupkom opisanim u poglavlju 4.3.2.1. a materijal je nanošen na elektrode od nerđajućeg čelika.

Rezultati galvanostatskog cikliranja VO₂(B) u organskom elektrolitu LiClO₄/PK, pri brzini cikliranja od C/2, u oblasti potencijala 0,5–1,65V prikazani su na slici 56. Nominalni kapacitet C, pri konstantnoj struji pražnjenja, je standardna vrednost koja karakteriše bateriju. Izraz C/t definiše struju punjenja/pražnjenja, pri čemu je t vreme potrebno da baterija dostigne za dati kapacitet. C/5, C/3..., je struja kojom baterija treba da se puni/prazni u vremenu od 5h, 3h..., da bi dostigla nominalni kapacitet, dok je 1C, 2C... struja kojom baterija treba da se puni i prazni za 1h, 30 minuta..., opet da bi dostigla svoj kapacitet.

Na slici 56 prikazani su kapaciteti pražnjenja prvih 50 ciklusa ćelije sklopljene od VO₂(B) kao anodnim materijalom i olivina kao kontraelektrode u organskom elektrolitu LiClO₄/PK. Cikliranje je vršeno pri C/2.



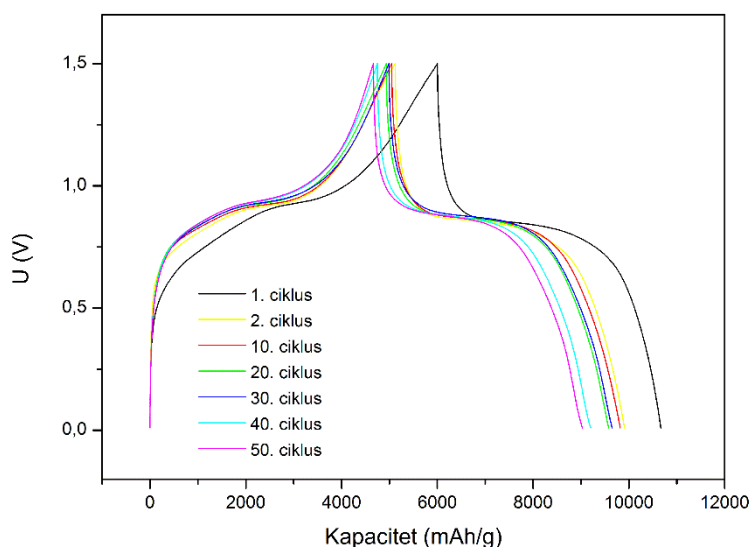
Slika 56. Kapaciteti pražnjenja prvih 50 ciklusa ćelije $\text{VO}_2(\text{B})/\text{olivin}$ u organskom elektrolitu LiClO_4/PK pri $\text{C}/2$.

Primećeno je da su variranja u vrednostima kapaciteta pratila smenu dana i noći, pri čemu je tokom noći dolazilo do značajnijeg pada temperature jer su merenja vršena tokom zime. Pad temperature je uticao da vrednost kapaciteta varira tokom dana i noći i do 6%. Najveći izmereni kapacitet pražnjenja iznosio je 108mAh/g (u sedmom ciklusu) dok je najniža vrednost kapaciteta izmerena u 50-tom ciklusu i iznosila je 96mAh/g. U odnosu na kapacitet prvog ciklusa (103mAh/g) pad kapaciteta nakon 50 ciklusa punjenja/pražnjenja iznosi oko 7% što ukazuje na dobru stabilnost ove organske baterije.

Ovo je nešto niži kapacitet od ćelija u kojima je $\text{VO}_2(\text{B})$ testiran u sprezi za Li-folijom [115], što pokazuje da na ukupne performanse ćelije i te kako utiče i materijal koji je u sprezi sa materijalom radne elektrode ali i elektrolit koji se koristi. Zou i saradnici [119] su testirali $\text{VO}_2(\text{B})$ u sprezi sa Li-folijom u organskom elektrolitu (LiPF_6 u rastvoru $\text{EC}:\text{DMC}:\text{DEC}=2:2:1$) pri gustini struje od 42mA/g. Ćelija je u prvom ciklusu pražnjenja dostigla svoj teorijski kapacitet od 323mAh/g da bi nakon 20 ciklusa kapacitet pao na oko 160mAh/g. Zatim je došlo do stabilizacije materijala i u 50-tom ciklusu vrednost kapaciteta iznosi oko 150mAh/g. I pored velikog pada kapaciteta u odnosu na inicijalnu vrednost (oko 54%), kapacitet stabilizacije je dosta viši od kapaciteta ćelije $\text{VO}_2(\text{B})/\text{kompozit olivina}$ pa čak i od kapaciteta ćelije $\text{VO}_2(\text{B})/\text{Li}$

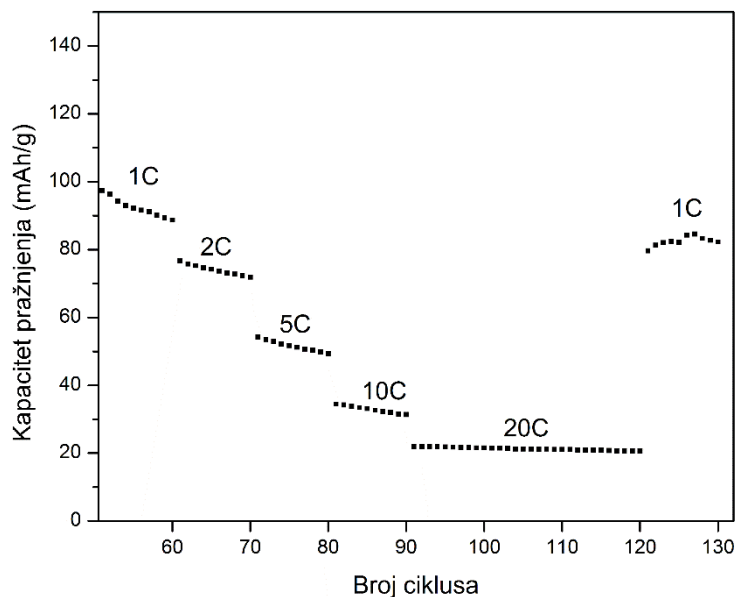
[115]. Na osnovu ovih rezultata moglo bi se zaključiti da elektrolit LiPF_6 u rastvoru $\text{EC:DMC:DEC}=2:2:1$ više pogoduje $\text{VO}_2(\text{B})$ od LiClO_4/PK .

Na slici 57 prikazane su krive prvog, drugog, desetog i zatim svakog narednog desetog ciklusa punjenja i pražnjenja ćelije koja je sklopljena od $\text{VO}_2(\text{B})$ i kompozita olivina u organskom elektrolitu. Za razliku od krivih punjenja i pražnjenja ćelije sklopljene od $\text{VO}_2(\text{B})$ u vodenom elektrolitu, a koje su prikazane na slici 54, krive na slici 57 pokazuju stabilne platoe kako pri punjenju, tako i pri pražnjenju. Slično vodenoj bateriji i $\text{VO}_2(\text{B})$ u organskoj bateriji pokazuje razliku između prvog i drugog ciklusa, a zatim dolazi do stabilizacije i krive punjenja i pražnjenja su sve sličnije u 20, 30, 40 i 50-tom ciklusu.



Slika 57. Krive punjenja i pražnjenja 1og, 2og i svakog desetog ciklusa (pri C/2) ćelije koja se sastoji od $\text{VO}_2(\text{B})$ i kompozita olivina u organskom elektrolitu.

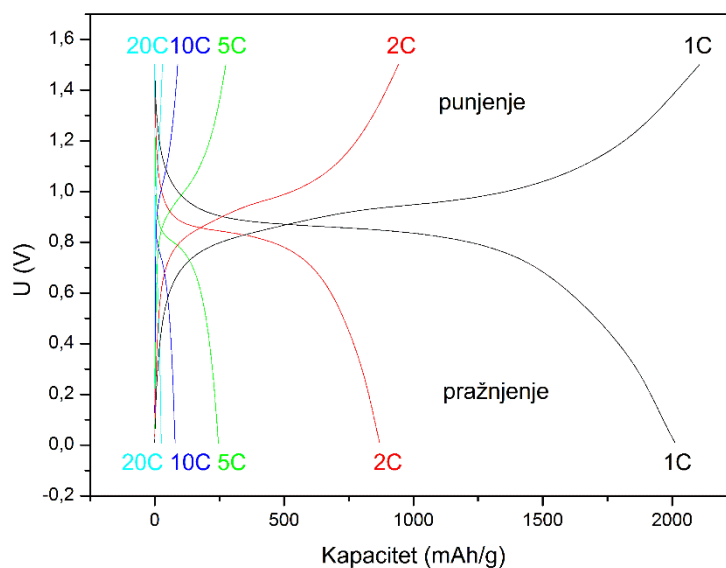
Cikliranje je zatim nastavljeno po deset ciklusa pri brzinama cikliranja od 1C, 2C, 5C, 10C i trideset ciklusa pri brzini cikliranja 20C, da bi na kraju opet vraćeno na 1C i snimano još deset ciklusa da bi se utvrdila stabilnost interkalatnog kapaciteta $\text{VO}_2(\text{B})$ u organskom elektrolitu. Rezultati su prikazani na slici 58.



Slika 58. Kapaciteti pražnjenja $VO_2(B)$ u $LiClO_4/PK$ pri različitim gustinama struje.

Pri 1C, kapacitet pražnjenja u prvom ciklusu iznosi 97mAh/g i do desetog ciklusa ima pad od oko 10%. Dalje, pri brzinama cikliranja od 2C, 5C, 10C i 20C vrednosti odgovarajućih kapaciteta iznose: 76, 54, 34 i 22mAh/g. Pri svakoj promeni brzine cikliranja kapacitet pražnjenja postaje sve stabilniji i na 20C iznosi 22mAh/g u prvom i 21mAh/g u 30-tom ciklusu. Nakon vraćanja brzine cikliranja na vrednost 1C prosečna vrednost kapaciteta tokom 10 ciklusa iznosi oko 82mAh/g što je tek nešto malo niže od prvobitno izmerene vrednosti kapaciteta pražnjenja pri 1C.

Na slici 59 prikazane su krive prvih ciklusa punjenja i pražnjenja anodnog materijala $VO_2(B)$ u $LiClO_4/PK$ pri različitim brzinama cikliranja, odnosno pri 1C, 2C, 5C, 10C i 20C. Na ovom grafiku je lako uočljiv pad kapaciteta punjenja/pražnjenja sa porastom brzine cikliranja na kojima je cikliranje vršeno. Upoređujući izgled ovih krivih ($VO_2(B)$ u organskom elektrolitu) i izgled krivih na slici 55 ($VO_2(B)$ u vodenom elektrolitu) vidimo da krive u organskom elektrolitu pokazuju jasan plato koji je poželjan za materijale koji se testiraju kao elektroodni materijali za primenu u baterijama, dok kod krivih u vodenom elektrolitu ovaj plato nije u potpunosti definisan. S druge strane, kapacitet baterija u vodenom elektrolitu je znatno stabilniji sa promenom gustine struje na kojima je materijal testiran.



Slika 59. Krive punjenja i pražnjenja anodnog materijala $VO_2(B)$ u $LiClO_4/PK$ pri različitim gustinama struje

Pri testiranju potencijalnih elektrodnih materijala za primenu u baterijama treba imati u vidu da je pojava dendrita vrlo čest problem naročito na kraju cikliranja ili prilikom brzog punjenja, pa je smanjenje kapaciteta zbog stvaranja dendrita gotovo nemoguće izbeći.

Odlične elektrohemijske osobine $VO_2(B)$ su potvrđene u disertaciji M. Vujković [202] gde je solvotermalno sintetisani $VO_2(B)$ korišćen za dopiranje $LiFePO_4/C$. Time je povećana provodljivost kompozita olivina jer je smanjena razlika između provodne i neprovodne zone. Ciklovoltometrija dopiranog olivina pokazala je značajno poboljšanje elektrohemijske aktivnosti u organskom elektrolitu, a galvanostatskim cikliranjem je dobijen visok kapacitet materijala koji je održao konstantnu vrednost i nakon 50 ciklusa punjenja/pražnjenja. Dopiranje vanadijumom je drastično poboljšalo cikliranje na većim brzinama. Na osnovu ovih rezultata zaključeno je da dopiranje vanadijumom doprinosi poboljšanju difuzije Li^+ jona. Elektrohemijska ispitivanja su vršena i u vodenom elektrolitu, gde su rezultati ponovo potvrdili poboljšanje osobina materijala dopiranog vanadijumom [202].

U odnosu na ćeliju $VO_2(B)$ sa Li-folijom i istim organskim elektrolitom (119mAh/g) [115], ćelija sastavljena od $VO_2(B)$ u sprezi sa kompozitom olivina je

pokazala nešto nižu vrednost kapaciteta (108mAh/g), ali je potvrdila stabilnost VO₂(B) kao interkalatnog materijala kako u vodenom tako i u organskom elektrolitu.

5. ZAKLJUČAK

Kao što je navedeno u poglavlju 2, cilj ove disertacije bio je ispitivanje primene solvotermalno sintetisanog (180°C, 24h) VO₂(B) kao:

- a) aditiva magnezijum hidridu u cilju poboljšavanja sorpcionih osobina MgH₂,
- b) anodnog materijala u Li-jonskim baterijama sa vodenim elektrolitom.

a) VO₂(B) kao aditiv

VO₂(B) je uspešno sintetisan solvotermalnom metodom, a zatim je iskorišćen kao aditiv za MgH₂ sa kojim je mleven u mehaničkom mlinu radi postizanja ravnomerne distribucije aditiva VO₂(B) u osnovni materijal MgH₂. Korišćena su dva mlina koji se razlikuju u brzinama mlevenja i dodavane su različite količine aditiva u osnovni materijal.

U mlinu manje brzine, *TURBULA* mlinu, uzorci su mleveni po 10 sati i metodom RSA je pokazano da se u uzorcima pored MgH₂, Mg i VO₂(B), detektuje i novo-formirana MgO faza. MgO faza potiče od izloženosti uzorka vazduhu tokom rukovanja sa uzorkom. SEM rezultati su pokazali da dolazi do smanjenja veličine čestica i promene mikrostrukture MgH₂ iz ljuspaste u sferičnu strukturu sa prisutnim aglomeratima. Takođe je uočljiva grupisana raspodela čestica VO₂(B) koje zbog visoke tvrdoće nisu podlegle mlevenju. Rezultati SEM i analize RVC su u odličnom slaganju i potvrđuju heterogenu raspodelu veličine čestica u uzorku mlevenom u *TURBULA* mlinu. Na osnovu ovih rezultata zaključuje se da 10 sati mlevenja u *TURBULA* mlinu sa odnosom mase praha prema masi kuglica 1:10 nije dovoljno da se postigne potpuno mlevenje i bolja distribucija, ali i da mlevenjem u *TURBULA* mlinu ne dolazi do formiranja metastabilne γ -MgH₂ faze što je bio slučaj sa uzorcima mlevenim u *SPEX* mlinu. Desorpcione osobine ispitane su DSK i HSA metodama. Nakon DSK analize može se zaključiti da najoptimalnija količina dodatog VO₂(B) iznosi 10 masenih %. Nakon mlevenja u *TURBULA* mlinu desorpciona temperatura uzorka TV10 iznosi 438°C što je oko 16°C niže od desorpcione temperature komercijalnog MgH₂ praha. Rezultati HSA analize su pokazali da je kod uzoraka mlevenih u *TURBULA* mlinu uvek prisutan ciklus razrade materijala (prvi ciklus) čak i na višim temperaturama (380°C). I HSA analizom je pokazano da su najbolji rezultati i najbrža desorpcija postignuti kod

uzorka TV10 tj. kod uzorka sa dodatih 10 mas.% aditiva. Uzorak TV10 je desorbovao 83,33% vodonika za 400 sekundi na temperaturi od 380°C i pritisku od 1,2 bara.

U mlinu veće brzine, *SPEX* mlinu, uzorci su mleveni po 2 sata jer se pokazalo da mlevenje od 10 sati negativno utiče na desorpcione osobine uzoraka. Iz RSA rezultata ovih uzoraka pokazano je da pored MgO, VO₂(B) i stabilne β-MgH₂ faze, dolazi do formiranja metastabilne γ-MgH₂ faze. Rezultati Ritveldove analize pokazuju da je metastabilna γ-MgH₂ faza prisutna u 4 puta manjoj količini od β-MgH₂ što je svakako značajna količina koja utiče na desorpcione osobine materijala. Na osnovu rezultata SEM i EDS analize zaključeno je da su zbog efikasnosti visokoenergetskog mlevenja dobijene uniformnije i sitnije čestice kako osnovnog materijala MgH₂ tako i dodatog katalizatora VO₂(B). Takođe, bolja raspodela katalizatora u osnovni materijal je posledica mlevenja u visokoenergetskom *SPEX* mlinu i to samo nakon 2 sata mlevenja.

Zaključak izveden na osnovu rezultata DSK analize je da uzorci mleveni u *SPEX* mlinu (SV5 i SV15) pokazuju promenu u mehanizmu desorpcije. Razlozi su prisustvo metastabilne γ-faze, bolja distribucija katalizatora i uniformnija veličina čestica u odnosu na uzorke mlevene u *TURBULA* mlinu. Uzorci mleveni u *SPEX* mlinu pokazali su smanjenje desorpcione temperature od oko 60°C u odnosu na komercijalni MgH₂ prah. Na osnovu rezultata HSA analize zaključeno je da uzorci mleveni u *SPEX* mlinu imaju značajno poboljšanu brzinu desorpcije pa čak i bolje desorpcione kapacitete na nižim temperaturama. Uočeno je da prva desorpcija ima podjednako brzu kinetiku i čak nešto veći kapacitet desorpcije vodonika. Razlog ovakvom ponašanju je prisustvo metastabilne γ-MgH₂ faze. Međutim, pošto nakon prve desorpcije ova faza prelazi u stabilnu β-MgH₂ fazu ovaj prvi ciklus treba zanemariti jer ne daje korektne rezultate. Na prvi ciklus takođe utiču i vakancije prisutne u samom katalizatoru, ali i defekti u kristalnoj rešetki koji nastaju kao posledica mlevenja. Kao i metastabilna faza, i defekti i vakancije nestaju nakon prvog ciklusa i nemaju uticaja na naredne cikluse.

Sagledavanjem rezultata termalne aktivacije uzoraka, može se zaključiti da bi trebalo svaki uzorak najpre termalno aktivirati na visokoj temperaturi (380°C) a tek posle ciklirati na željenoj nižoj temperaturi jer se u tom slučaju dobijaju ujednačene desorpcione brzine i kapaciteti. Termalnom aktivacijom uzoraka se anuliraju efekti razrade materijala, kao i prisustvo metastabilnih faza i prisustvo različitih defekata u uzorcima.

Analizom kinetičkih parametara dobijenih fitovanjem termalnih krivih pomoću JMA modela, zaključuje se da se dodatkom katalizatora VO₂(B) osnovnom materijalu MgH₂ povećava broj nukleacionih mesta i utiče na povećanje dimenzionalnosti rasta nukleusa ($n=1,5 \rightarrow 1,9$). Veliki broj nukleacionih mesta doprinosi većoj brzini sorpcije, usled čega dolazi do značajnog smanjenja prividne energije aktivacije za desorpciju: $E_a^{des} = 54$ kJ/mol i 65 kJ/mol. Objašnjenje olakšane desorpcije leži u multivalentnosti dodatog aditiva, odnosno vanadijuma, koji onda deluje kao posrednik između Mg²⁺ i H⁻.

Dodatna termalna ispitivanja uzoraka mlevenih u *SPEX* mlinu vršena su na nižim temperaturama. Na osnovu kinetičke analize dobijenih desorpcionih krivih, potvrđeno je da se na nižim temperaturama desorpcioni mehanizam sastoji od većeg broja desorpcionih koraka. Zavisno od količine dodatog katalizatora i primenjene temperature, na početku desorpcije može da preovladava jedan mehanizam čiji je najsporiji stupanj jednodimenziona difuzija, a da se sa promenom odnosa faza Mg/MgH₂ menja kinetika i zatim postaju dominantni nukleacioni modeli kao najsporiji desorpcioni koraci.

Uzorci su nakon termalnih analiza ispitani ponovo metodom RSA i Ritveldovom analizom, a zatim i ramanskom i FTIC-PTR spektroskopijom da bi se utvrdio sastav uzoraka i razumeo mehanizam delovanja VO₂(B) kao katalizatora na desorpciju vodonika iz MgH₂. Zaključeno je da se odnos faza u uzorcima menja nakon cikliranja. RSA analizom detektovane su β -MgH₂, MgO i VH₂ faze što potvrđuje da nakon cikliranja dolazi do konverzije metastabilne γ -MgH₂ faze u stabilnu β -MgH₂ fazu, a Ritveldovom analizom je utvrđeno značajno povećanje količine MgO faze. Metodom RSA nije detektovano prisustvo VO₂(B) faze nakon cikliranja, a mogući razlozi su: mala količina ove faze, veoma mala veličina kristalita, moguća amorfizacija faze. Ova faza je ipak detektovana spektroskopskim metodama (Raman i FTIC-PTR) što ukazuje da se tokom cikliranja jedan deo VO₂(B) transformiše u VH₂ i da katalitička reakcija zapravo ide preko multivalentnog sistema VO₂/VH₂.

Na osnovu rezultata prikazanih u prvom delu disertacije, može se zaključiti da se solvotermalno sintetisani VO₂(B) može uspešno koristiti kao aditiv/katalizator za desorpciju vodonika iz MgH₂. Najoptimalnije rezultate dali su uzorci pripremljeni

nakon 2 sata mlevenja u *SPEX* mlinu, pri dodatku 5 i 15mas.% VO₂(B). Efikasnost VO₂(B) kao katalizatora objašnjena je multivalentnošću vanadijuma čime je favorizovan transfer elektrona između Mg²⁺ i H⁻ na faznoj granici. Tom prilikom H⁻ donira elektron visokovalentnom V koji tada prelazi u niže valentno stanje, a Mg–H veze slabe čime se obezbeđuje olakšana disocijacija H₂. Pokazano je da se nakon cikliranja jedan deo VO₂(B) u uzorcima transformiše u VH₂ pa katalitička reakcija zapravo ide preko multivalentnog sistema VO₂/VH₂. Tako VO₂/VH₂ ne igra samo ulogu katalizatora već i intermedijera pri sorpciji. Najpre je neizotermalnom DSK analizom potvrđeno smanjenje desorpcione temperature za oko 55°C, a zatim je izotermalnom HSA metodom pokazano da se na 360°C/1bar desorbuje 93,6% ukupne količine vodonika i to za svega 85 sekundi.

b) VO₂(B) kao anodni materijal u vodenim Li-jonskim baterijama

Pokazano je da solvotermalno sintetisani VO₂(B) pokazuje dobru specifičnu električnu provodljivost čija energija aktivacije provodljivosti iznosi 0,223eV. Ciklična voltametrija je pokazala jednostepenu interkalaciju/deinterkalaciju jona litijuma u VO₂(B). Zatim je pripremljena elektroda od VO₂(B) ciklirana u dvoelektrodnoj ćeliji sa vodenim elektrolitom (zasićen rastvor LiNO₃) u oblasti potencijala 0,5-1,65V. Najpre je vršeno cikliranje ćelije pri gustini struje od 50mA/g pri čemu je VO₂(B) pokazao odličnu stabilnost kapaciteta tokom 50 ciklusa. Vrednost kapaciteta u prvom ciklusu iznosi 177mAh/g, a u pedesetom ciklusu iznosi 168mAh/g što je svega 5% manje od početnog kapaciteta. Ćelija je zatim testirana pri različitim gustinama struje i to: 100, 150, 200, 500 i 1000mA/g, a pri svakoj gustini struje je snimano po 10 ciklusa. Dobijene vrednosti kapaciteta u inicijalnim ciklusima iznose: 161, 148, 140, 117, i 92mAh/g redom. Pad kapaciteta na svakih 10 ciklusa iznosi manje od 4%. Odlične interkalatne performanse VO₂(B) mogu se pripisati morfologiji sintetisanog materijala koja je dovoljno robustna i otporna da pri izlaganju vodenom elektrolitu ostaje stabilna i daje stabilnan interkalacioni kapacitet za jone litijuma. Pored morfološke strukture, visokom i stabilnom kapacitetu u vodenom elektrolitu uveliko doprinose provodljivost materijala i elektrolita, kao i veoma mali otpor prenosa naelektrisanja na granici elektroda/elektrolit.

Stabilnost kapaciteta VO₂(B) kao anodnog materijala, potvrdila su i merenja izvršena cikliranjem ćelije sa organskim elektrolitom, dok kapacitet ćelije i ostale performanse zavise i od primenjenog materijala na kontraelektrodi. Tako je VO₂(B) u sprezi sa LiFePO₄/C, testiran u organskom elektrolitu LiClO₄/PK pri brzini cikliranja C/2, pokazao inicijalni kapacitet od 103mAh/g koji je nakon 50 ciklusa punjenja i pražnjenja pao na 96mAh/g što je pad kapaciteta od oko 7%. Slične vrednosti pada kapaciteta je pokazivao i pri promeni gustine struje ka višim vrednostima, što opet potvrđuje visoku stabilnost materijala za interkalaciju/deinterkalaciju jona litijuma.

Na osnovu rezultata dobijenih cikliranjem VO₂(B) kako u vodenom, tako i organskom elektrolitu, izvodi se zaključak da je VO₂(B) jedan od potencijalnih materijala koji mogu uspešno da se koriste kao elektrodni materijal visoke stabilnosti u litijum jonskim baterijama.

6. LITERATURA

- [1] M. Höök, X. Tang, *Energy Policy* **52**, 797 (2013).
- [2] Battery University
http://batteryuniversity.com/learn/article/whats_the_best_battery.
- [3] M. Ball, M. Weeda, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 7903 (2015).
- [4] S. Singh, S. Jain, V. PS, A. K. Tiwari, M. R. Nouni, J. K. Pandey, S. Goel, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **51**, 623 (2015).
- [5] O. V. Marchenko, S. V. Solomin, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 3801 (2015).
- [6] BBC članak 8.6.2015. <http://www.bbc.com/news/business-33005362>,
<http://www.bbc.com/news/business-33005362>.
- [7] Problemi baterija u automobilima <http://www.bbc.com/future/story/20140331-electric-cars-biggest-threat>.
- [8] Vozila na vodonični pogon https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_vehicle.
- [9] Tečni vodonik https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_hydrogen.
- [10] J. A. Ritter, A. D. Ebner, J. Wang, R. Zidan, *Mater. Today* **6**, 18 (2003).
- [11] D. P. Broom, *Hydrogen Storage Materials* (Springer-Verlag London, 2011).
- [12] W. Grochala, P. P. Edwards, *Chem. Rev.* **104**, 1283 (2004).
- [13] B. Bogdanović, T. H. Hartwig, B. Spliethoff, *Int. J. Hydrogen Energy* **18**, 575 (1993).
- [14] A. Reiser, B. Bogdanović, K. Schlichte, *Int. J. Hydrogen Energy* **25**, 425 (2000).
- [15] I. P. Jain, C. Lal, A. Jain, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 5133 (2010).
- [16] S. Milošević, I. Stojković, S. Kurko, J. G. Novaković, N. Cvjetičanin, *Ceram. Int.* **38**, 2313 (2012).
- [17] N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, 2nd ed. (Butterworth-Heinemann, 1997).
- [18] E. Hryha, E. Rutqvist, L. Nyborg, *Surf. Interface Anal.* **44**, 1022 (2012).

- [19] J. Haber, *Catal. Today* **142**, 100 (2009).
- [20] J. Livage, *Materials* **3**, 4175 (2010).
- [21] J. H. Son, J. Wei, D. Cobden, G. Cao, Y. Xia, *Chem. Mater.* **22**, 3043 (2010).
- [22] C. Leroux, G. Nihoul, G. Van Tendeloo, *Phys. Rev. B* **57**, 5111 (1998).
- [23] F. Théobald, R. Cabala, J. Bernard, *J. Solid State Chem.* **17**, 431 (1976).
- [24] M. Imada, F. Atsushi, T. Yoshinori, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [25] A. Zylbersztejn, N. F. Mott, *Phys. Rev. B* **11**, 4383 (1975).
- [26] S. A. Corr, M. Grossman, Y. Shi, K. R. Heier, G. D. Stucky, R. Seshadri, *J. Mater. Chem.* **19**, 4362 (2009).
- [27] J.-C. Valmalette, J.-R. Gavarri, *Mater. Sci. Eng. B* **54**, 168 (1998).
- [28] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* **1**, 815 (1991).
- [29] G. S. Zakharova, I. Hellmann, V. L. Volkov, C. Täschner, A. Bachmatiuk, A. Leonhardt, R. Klingeler, B. Büchner, *Mater. Res. Bull.* **45**, 1118 (2010).
- [30] R. Li, C.-Y. Liu, *Mater. Res. Bull.* **45**, 688 (2010).
- [31] Y. Xu, W. Huang, Q. Shi, Y. Zhang, J. Wu, L. Song, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24**, 3823 (2013).
- [32] F. J. Quites, H. O. Pastore, *Mater. Res. Bull.* **45**, 892 (2010).
- [33] J. Huot, G. Liang, S. Boily, a. Van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **293**, 495 (1999).
- [34] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **292**, 247 (1999).
- [35] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **322**, L5 (2001).
- [36] E. Grigorova, M. Khristov, P. Peshev, D. Nihtianova, N. Velichkova, G. Atanasova, *Bulg. Chem. Commun.* **45**, 280 (2013).
- [37] M. Khrussanova, M. Terzieva, P. Peshev, *Int. J. Hydrogen Energy* **15**, 799 (1990).
- [38] S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, R. Vujasin, N. Cvjetičanin, L.

- Matović, J. Grbović Novaković, *Ceram. Int.* **39**, 51 (2013).
- [39] X. Chen, F. Wang, J. Xu, *Top. Catal.* **54**, 1016 (2011).
- [40] M. Merzouki, B. Taouk, L. Monceaux, E. Bordes, P. Courtine, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **72**, 165 (1992).
- [41] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *J. Phys. Chem. B* **110**, 11020 (2006).
- [42] D. Zhou, P. Peng, J. Liu, *Sci. China Ser. E* **49**, 129 (2006).
- [43] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **407**, 249 (2006).
- [44] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **291**, 295 (1999).
- [45] J. Ni, W. Jiang, K. Yu, Y. Gao, Z. Zhu, *Electrochim. Acta* **56**, 2122 (2011).
- [46] W. Li, J. R. Dahn, D. S. Wainwright, *Science* **264**, 1115 (1994).
- [47] N. Ding, X. Feng, S. Liu, J. Xu, X. Fang, I. Lieberwirth, C. Chen, *Electrochem. Commun.* **11**, 538 (2009).
- [48] Ö. Bergström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Solid State Ionics* **110**, 179 (1998).
- [49] N. C. Chaklanabish, H. S. Maiti, *Solid State Ionics* **21**, 207 (1986).
- [50] L. Mai, Q. Wei, Q. An, X. Tian, Y. Zhao, X. Xu, L. Xu, L. Chang, Q. Zhang, *Adv. Mater.* **25**, 2969 (2013).
- [51] I. Milanović, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, N. Novaković, R. Vujasin, L. Matović, J. Francisco Fernández, C. Sánchez, J. Grbović Novaković, *Ceram. Int.* **39**, 4399 (2013).
- [52] R. Floriano, D. R. Leiva, S. Deledda, B. C. Hauback, W. J. Botta, *Mater. Res.* **16**, 158 (2013).
- [53] R. A. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage* (Springer Science+Business Media, New York, 2009).
- [54] L. Schlapbach, *Hydrogen in Intermetallic Compounds II* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [55] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **414**, 353 (2001).

- [56] A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.* **288**, 217 (1999).
- [57] A. Zuttel, *Mater. Today* **6**, 24 (2003).
- [58] A. Bassetti, E. Bonetti, L. Pasquini, A. Montone, J. Grbovic, M. V. Antisari, S. Amadori, E. Bonetti, E. Callini, A. L. Fiorini, A. Montone, M. Vittori Antisari, *Eur. Phys. J. B* **43**, 19 (2005).
- [59] R. A. Varin, T. Czujko, Z. Wronski, *Nanotechnology* **17**, 3856 (2006).
- [60] K. F. Aguey-Zinsou, J. R. Ares Fernandez, T. Klassen, R. Bormann, *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 2400 (2007).
- [61] J. Gulicovski, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, R. Vujasin, Z. Jovanović, L. Matović, J. Grbović Novaković, *Ceram. Int.* **38**, 1181 (2012).
- [62] C. Z. Wu, P. Wang, X. Yao, C. Liu, D. M. Chen, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *J. Alloys Compd.* **420**, 278 (2006).
- [63] S. Rivoirard, P. de Rango, D. Fruchart, J. Charbonnier, D. Vempaire, *J. Alloys Compd.* **356–357**, 622 (2003).
- [64] R. A. Varin, M. Jang, T. Czujko, Z. S. Wronski, *J. Alloys Compd.* **493**, L29 (2010).
- [65] F. Leardini, J. R. Ares, J. Bodega, J. F. Fernandes, I. J. Ferrer, C. Sanchez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 572 (2010).
- [66] J. Grbović Novaković, L. Matović, M. Drvendžija, N. Novaković, D. Rajnović, M. Šiljegović, Z. Kačarević Popović, S. Milovanović, N. Ivanović, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 1876 (2008).
- [67] Lj. Matović, N. Novaković, S. Kurko, M. Šiljegović, B. Matović, Z. Kačarević Popović, N. Romčević, N. Ivanović, J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 7275 (2009).
- [68] Lj. Matović, S. Kurko, Ž. Rašković-Lovre, R. Vujasin, I. Milanović, S. Milošević, J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 6727 (2012).
- [69] J. Grbović Novaković, S. Kurko, Ž. Rašković-Lovre, S. Milošević, I. Milanović, Z. Stojanović, R. Vujasin, Lj. Matović, *Medziagotyra* **19**, 134 (2013).

- [70] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 1121 (2007).
- [71] R. Floriano, D. R. Leiva, S. Deledda, B. C. Hauback, W. J. Botta, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 16193 (2013).
- [72] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **315**, 237 (2001).
- [73] A. Patah, A. Takasaki, J. S. Szmyd, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 3032 (2009).
- [74] S. Milošević, I. Milanović, B. Paskaš Mamula, A. Đukić, D. Rajnović, L. Pasquini, J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 12223 (2013).
- [75] S. Kurko, Ž. Rašković, N. Novaković, B. Paskaš Mamula, Z. Jovanović, Z. Bašćarević, J. Grbović Novaković, Lj. Matović, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 549 (2011).
- [76] A. Borgschulte, M. Biemann, A. Züttel, G. Barkhordarian, M. Dornheim, R. Bormann, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2377 (2008).
- [77] K. F. Aguey-Zinsou, T. Nicolaisen, J. R. Ares Fernandez, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **434-435**, 738 (2007).
- [78] P. Wang, A. M. Wang, H. F. Zhang, B. Z. Ding, Z. Q. Hu, *J. Alloys Compd.* **313**, 218 (2000).
- [79] D. L. Croston, D. M. Grant, G. S. Walker, *J. Alloys Compd.* **492**, 251 (2010).
- [80] S. T. Sabitu, A. J. Goudy, *Metals* **2**, 219 (2012).
- [81] M. Polanski, J. Bystrzycki, *J. Alloys Compd.* **486**, 697 (2009).
- [82] J.-R. Ares-Fernández, K.-F. Aguey-Zinsou, *Catalysts* **2**, 330 (2012).
- [83] N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7188 (2005).
- [84] T. Sadhasivam, M. Sterlin Leo Hudson, S. K. Pandey, A. Bhatnagar, M. K. Singh, K. Gurunathan, O. N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 7353 (2013).
- [85] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **364**, 242 (2004).
- [86] R. A. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 8603 (2009).

- [87] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.* **104**, 4245 (2004).
- [88] F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudoin, J. . Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. De Beer, P. Notten, *J. Power Sources* **76**, 19 (1998).
- [89] S. Tobishima, Y. Sakurai, J. Yamaki, *J. Power Source* **68**, 455 (1997).
- [90] A. Andersson, *Surface Phenomena in Li-Ion Batteries*, Uppsala University, Faculty of Science and Technology, 2001.
- [91] S. Campanari, G. Manzolini, F. Garcia de la Iglesia, *J. Power Sources* **186**, 464 (2009).
- [92] D. A. Notter, M. Gauch, R. Widmer, P. Wäger, A. Stamp, R. Zah, H. J. Althaus, *Environ. Sci. Technol.* **44**, 6550 (2010).
- [93] U. Eberle, R. von Helmolt, *Fuel Cell Electric Vehicles, Battery Electric Vehicles, and Their Impact on Energy Storage Technologies: An Overview* (Elsevier B.V, 2010).
- [94] G.-A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology* (Springer Science+Business Media, New York, 2009).
- [95] G. J. Wang, H. P. Zhang, L. J. Fu, B. Wang, Y. P. Wu, *Electrochem. Commun.* **9**, 1873 (2007).
- [96] J. Y. Luo, Y. Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3877 (2007).
- [97] Y. Liu, Z. Wen, X. Wu, X. Wang, Y. Wu, R. Holze, *Chem. Commun.* **50**, 13714 (2014).
- [98] C. Wessells, R. a. Huggins, Y. Cui, *J. Power Sources* **196**, 2884 (2011).
- [99] G. Wang, L. Fu, N. Zhao, L. Yang, Y. Wu, H. Wu, *Angew. Chemie* **46**, 295 (2007).
- [100] I. Stojković, N. Cvjetičanin, I. Pašti, M. Mitrić, S. Mentus, *Electrochem. Commun.* **11**, 1512 (2009).
- [101] S. Milošević, I. Stojković, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, *J. Serbian Chem. Soc.* **80**, 685 (2015).
- [102] W. Li, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1742 (1995).

- [103] C. Wu, Z. Hu, W. Wang, M. Zhang, J. Yang, Y. Xie, *Chem. Commun.* **33**, 3891 (2008).
- [104] G. X. Wang, S. Zhong, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, H. K. Liu, *J. Power Sources* **74**, 198 (1998).
- [105] I. Stojković, N. Cvjetićanin, S. Mentus, *Electrochem. Commun.* **12**, 371 (2010).
- [106] H. Wang, H. He, N. Zhou, G. Jin, Y. Tang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **24**, 415 (2014).
- [107] Y. Yin, Y. Wen, Y. Lu, J. Cheng, G. Cao, Y. Yang, *Chinese J. Chem. Phys.* **28**, 315 (2015).
- [108] J. Dahn, E. Fuller, M. Obrovac, U. Vonsacken, *Solid State Ionics* **69**, 265 (1994).
- [109] K. Ozawa, *Lithium Ion Rechargeable Batteries* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009).
- [110] I. Stojković, A. Hosseinmardi, D. Jugović, M. Mitrić, N. Cvjetićanin, *Solid State Ionics* **177**, 847 (2006).
- [111] N. Cvjetićanin, I. Stojković, M. Mitrić, S. Mentus, *J. Power Sources* **174**, 1117 (2007).
- [112] T. Ohzuku, R. J. Brodd, *J. Power Sources* **174**, 449 (2007).
- [113] G. Armstrong, J. Canales, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, *J. Power Sources* **178**, 723 (2008).
- [114] H. Liu, Y. Wang, K. Wang, E. Hosono, H. Zhou, *J. Mater. Chem.* **19**, 2835 (2009).
- [115] S. Milošević, Master rad: Elektrohemijska interkalacija jona litijuma u vanadijum dioksid sintetisan hidrotermalnom metodom, Univerzitet u Beogradu, 2010.
- [116] J. Glanz, *Science* **264**, 1084 (1994).
- [117] W. Jiang, J. Ni, K. Yu, Z. Zhu, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 3253 (2011).
- [118] J. Ni, W. Jiang, K. Yu, F. Sun, Z. Zhu, *Cryst. Res. Technol.* **46**, 507 (2011).
- [119] Z. Zou, H. Cheng, J. He, F. Long, Y. Wu, Z. Yan, H. Chen, *Electrochim. Acta* **135**, 175 (2014).

- [120] O. Shuzo, Vapor pressure calculation <http://e-data.jp/vpcal1/e/>.
- [121] C. Antoine, Comptes Rendus Des Séances l'Académie Des Sci. (in French) **107**, 681 (1888).
- [122] Turbula Mill T2C
http://www.execulink.com/~rricher/USED_WAB_TURBULA_SHAKER_MIXERS.html.
- [123] *Spex MixerMill 8000M Operating Manual*.
- [124] PANalytical Instruments <http://www.panalytical.com/XPert3-Powder/Features.htm>.
- [125] PANalytical detector
<http://www.panalytical.com/Empyrean/Features/XCelerator.htm>.
- [126] D. Brandon, W. D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials* (2008).
- [127] Z. Stojanović, S. Marković, D. Uskoković, *Novi Materijali* **19**, 1 (2010).
- [128] M. Milošević, *Internal Reflection and ATR Spectroscopy* (2004).
- [129] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A : Theory and Applications* (2009).
- [130] I. Lewis, H. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy* (Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2001).
- [131] W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3rd editio (A Wiley-Interscience Publication; John Wiley & Sons, New York, 1985).
- [132] A. Andreasen, *Hydrogen Storage Materials with Focus on Main Group I-II Elements*, 2005.
- [133] L. Pasquini, *Hydrogen Sorption Analyser – User Manual – 1.0.0 1*.
- [134] P. S. Rudman, *J. Appl. Phys.* **50**, 7195 (1979).
- [135] H. James, *Principles of Chemical Kinetics* (Elsevier, Illinois, USA, 2007).
- [136] A. Khawam, D. R. Flanagan, *J. Phys. Chem. B* **110**, 17315 (2006).

- [137] S. Vyazovkin, C. Wight, *J. Phys. Chem. A* **101**, 8279 (1997).
- [138] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
- [139] S. Vyazovkin, C. A. Wight, *Int. Rev. Phys. Chem.* **17**, 407 (1998).
- [140] M. Maciejewski, *Thermochim. Acta* **355**, 145 (2000).
- [141] W. A. Johnson, R. F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **135**, 416 (1939).
- [142] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939).
- [143] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940).
- [144] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9**, 177 (1941).
- [145] P. J. Skrdla, R. T. Robertson, *J. Phys. Chem. B* **109**, 10611 (2005).
- [146] S. Mentus, *Elektrohemija*, (Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2001).
- [147] M. Vujković, I. Stojković, N. Cvjetičanin, S. Mentus, *Electrochim. Acta* **92**, 248 (2013).
- [148] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling* (Marcel Dekker, New York, 2004).
- [149] L. Lutterotti, P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* **23**, 246 (1990).
- [150] C. Glenn, *Vanadium. Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*, 5th ed. (John Wiley & Sons Inc., 2005).
- [151] M. Frandsen, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5046 (1952).
- [152] I. Milanović, S. Milošević, L. Matović, R. Vujasin, N. Novaković, R. Checchetto, J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 12152 (2013).
- [153] L. Pasquini, S. Amadori, E. Bonetti, E. Callini, A. L. Fiorini, A. Montone, M. Vittori Antisari, *Mater. Sci. Eng. A* **521-522**, 151 (2009).
- [154] D. M. Gattia, G. Di Girolamo, A. Montone, *J. Alloys Compd.* **615**, 5689 (2014).
- [155] A. Montone, A. Aurora, D. M. Gattia, M. V. Antisari, *Catalysts* **2**, 400 (2012).
- [156] S. Milošević, S. Kurko, L. Pasquini, L. Matović, R. Vujasin, N. Novaković, J. Grbović Novaković, *J. Power Sources* **307**, 481 (2016).

- [157] T. J. Carter, L. A. Cornish, *Eng. Fail. Anal.* **8**, 113 (2001).
- [158] S. Ukita, H. Ohtani, M. Hasebe, *Mater. Trans.* **49**, 2528 (2008).
- [159] D. Korablov, T. K. Nielsen, F. Besenbacher, T. R. Jensen, *Powder Diffr.* **5**, 1 (2015).
- [160] D. W. Henderson, *J. Non. Cryst. Solids* **30**, 301 (1979).
- [161] A. T. W. Kempen, F. Sommer, E. J. Mittemeijer, *J. Mater. Sci.* **37**, 1321 (2002).
- [162] A. Montone, A. Aurora, D. Mirabile Gattia, M. V. Antisari, *J. Alloys Compd.* **509**, S580 (2011).
- [163] H. R. Lashgari, Z. Chen, X. Z. Liao, D. Chu, M. Ferry, S. Li, *Mater. Sci. Eng. A* **626**, 480 (2015).
- [164] J. F. Fernandez, C. R. Sanchez, *J. Alloys Compd.* **356-357**, 348 (2003).
- [165] D. W. Henderson, *J. Therm. Anal.* **15**, 325 (1979).
- [166] N. Bazzanella, R. Checchetto, A. Miotello, *J. Nanomater.* **2011**, (2011).
- [167] P. Atkins, J. De Paula, *Physical Chemistry for the Life Sciences*, 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford, 2011).
- [168] L. Klebanoff, *Hydrogen Storage Technology: Materials and Applications*, 1st editio (CRC Press, 2012).
- [169] J. Cui, H. Wang, J. Liu, L. Ouyang, Q. Zhang, D. Sun, X. Yao, M. Zhu, *J. Mater. Chem. A* **1**, 5603 (2013).
- [170] J. Čermák, L. Král, B. David, *Intermetallics* **16**, 508 (2008).
- [171] A. Borgschulte, R. Gremaud, R. Griessen, *Phys. Rev. B* **78**, 094106 (2008).
- [172] I. J. T. Jensen, A. Thogersen, O. M. Lovvik, H. Schreuders, B. Dam, S. Diplas, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 10704 (2013).
- [173] R. Griffiths, J. A. Pryde, A. Righini-Brand, *J. Chem. Soc.* **68**, 2344 (1972).
- [174] E. Evard, I. Gabis, V. A. Yartys, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 9060 (2010).
- [175] S. Ni, H. Zeng, X. Yang, *J. Nanomater.* **2011**, 1 (2011).
- [176] C. Xiang-Bai, *J. Korean Phys. Soc.* **58**, 100 (2011).

- [177] R. Srivastava, L. L. Chase, Phys. Rev. Lett. **27**, 727 (1971).
- [178] V. S. Vikhnin, I. N. Goncharuk, V. Y. Davydov, F. A. Chudnovskii, E. B. Shadrin, Phys. Solid State **37**, 1971 (1995).
- [179] E. M. Heckman, L. P. Gonzalez, S. Guha, J. O. Barnes, A. Carpenter, Thin Solid Films **518**, 265 (2009).
- [180] J. Twu, C. Shih, T. Guo, K. Chen, **7**, 2273 (1997).
- [181] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, J. Phys. Chem. **95**, 5031 (1991).
- [182] M. Pan, J. Liu, H. Zhong, S. Wang, Z. F. Li, X. Chen, W. Lu, J. Cryst. Growth **268**, 178 (2004).
- [183] H. G. Schimmel, M. R. Johnson, G. J. Kearley, A. J. Ramirez-Cuesta, J. Huot, F. M. Mulder, J. Alloys Compd. **393**, 1 (2005).
- [184] R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy in Chemical Analysis* (John Wiley & Sons Inc., Toronto, 2000).
- [185] J. Lasave, F. Dominguez, S. Koval, M. G. Stachiotti, R. L. Migoni, J. Phys. Condens. Matter **17**, 7133 (2005).
- [186] J. Santisteban, G. Cuello, J. Dawidowski, A. Fainstein, H. Peretti, A. Ivanov, F. Bermejo, Phys. Rev. B **62**, 37 (2000).
- [187] X. Kang, H. Wu, J. Luo, W. Zhou, P. Wang, J. Mater. Chem. **22**, S1 (2012).
- [188] I. L. Botto, M. B. Vassallo, E. J. Baran, G. Minelli, **50**, 267 (1997).
- [189] X. Wang, L. Andrews, J. Phys. Chem. A **108**, 11511 (2004).
- [190] L.-Z. Pei, W.-Y. Yin, J.-F. Wang, J. Chen, C.-G. Fan, Q.-F. Zhang, Mater. Res. **13**, 339 (2010).
- [191] S. El Rafie, M. S. Mohamed, Der Chem. Sin. **4**, 69 (2013).
- [192] H. Dhaouadi, F. Touati, Nano-Micro Lett. **3**, 153 (2011).
- [193] S. Kurko, I. Milanović, J. Grbović Novaković, N. Ivanović, N. Novaković, Int. J. Hydrogen Energy **39**, 862 (2014).
- [194] V. Blagojević, N. Obradović, N. Cvjetičanin, D. Minić, Sci. Sinter. **45**, 305

- (2013).
- [195] Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan, J. Appl. Phys. **108**, 1 (2010).
- [196] J. Lourembam, A. Srivastava, C. La-O-Vorakiat, H. Rotella, T. Venkatesan, E. E. M. Chia, Sci. Rep. **5**, 1 (2015).
- [197] M. Vujković, I. Stojković, M. Mitrić, S. Mentus, N. Cvjetičanin, Mater. Res. Bull. **48**, 218 (2013).
- [198] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, Nat. Mater. **1**, 123 (2002).
- [199] J. Tian, F. Liu, C. Shen, H. Zhang, T. Yang, L. Bao, X. Wang, D. Liu, H. Li, X. Huang, J. Li, L. Chen, H. Gao, J. Mater. Res. **22**, 1921 (2007).
- [200] I. Stojković, N. Cvjetičanin, M. Mitrić, S. Mentus, Electrochim. Acta **56**, 6469 (2011).
- [201] M. Zhao, Q. Zheng, F. Wang, W. Dai, X. Song, Electrochim. Acta **56**, 3781 (2011).
- [202] M. Vujković, Disertacija, Uticaj uslova sinteze kompozita $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ i LiFePO_4/C na kinetiku interkalacije litijuma u organskim i vodenim elektrolitičkim rastvorima, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2013.
- [203] T. Egami, S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials* (Pergamon, An Inprint of Elsevier, 2003).
- [204] I. A. Kolbanovski, in *Gt. Sov. Encycl.*, 3rd Editio (Macmillan Publishers).

7. PRILOG

Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacija

Radovi u vodećim časopisima međunarodnog značaja M₂₁

1. **S. Milošević**, S. Kurko, L. Pasquini, Lj. Matović, R. Vujasin, N. Novaković, J. Grbović Novaković, **Fast hydrogen sorption from MgH₂-VO₂(B) composite materials**, Journal of Power Sources 307 (2016) 481–488.
2. **S. Milošević**, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, R. Vujasin, N. Cvjetičanin, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, **Influence of VO₂ nanostructured ceramics on hydrogen desorption properties from magnesium hydride**, Ceramics International 39 (1) (2013) 51–56.
3. **S. Milošević**, I. Stojković, S. Kurko, J. Grbović Novaković, N. Cvjetičanin, **The simple one-step solvothermal synthesis of nanostructured VO₂(B)**, Ceramics International 38 (3) (2012) 2313–2317.

Radovi u časopisima međunarodnog značaja M₂₃

1. **S. Milošević**, I. Stojković, M. Mitrić, N. Cvjetičanin, **High performance of solvothermally prepared VO₂(B) as anode for aqueous rechargeable lithium batteries**, Journal of the Serbian Chemical Society 80 (5) (2015) 685–694.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini M₃₃

1. **S. Milošević**, R. Vujasin, Lj. Matović, Ž. Rašković-Lovre, L. Pasquini, J. Grbović Novaković, **Remarkable sorption properties of MgH₂-VO₂ nanocomposites**, 12th International conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, September 22–26, (2014) 691–694.

Radovi saopšteni na međunarodnim naučnim skuovima štampani u izvodu M₃₄

1. **S. Milošević**, N. Cvjetičanin, L. Pasquini, R. Vujasin, I. Milanović, S. Kurko, J. Grbović Novaković, **VO₂(B) as anode material for aqueous Li-ion batteries and as a catalyst for hydrogen storage material MgH₂**, International symposium on

Materials for Energy Storage & Conversion, 07–09.09.2015. Ankara, Turkey, The book of abstracts

2. **S. Milošević**, L. Pasquini, I. Milanović, A. Djukić, Lj. Matović, Ž. Rašković-Lovre, J. Grbović Novaković, **Hydrogen storage in MgH₂ enhanced by addition of VO₂(B)**, Thirteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, December 10–12, 2014, 17
3. **S. Milošević**, R. Vujasin, S. Kumrić, Lj. Matović, Ž. Rašković-Lovre, L. Pasquini, J. Grbović Novaković, **Enhanced hydrogen sorption properties of MgH₂ catalyzed with VO₂(B)**, 1st workshop Materials science for energy related applications, Belgrade, Serbia, September 26–27, 2014, 64–67
4. **S. Milošević**, Ž. Rašković, S. Kurko, Lj. Matović, N. Cvjetičanin, J. Grbović Novaković, **The influence of VO₂ on hydrogen desorption properties of MgH₂**, The book of abstract of 1st Conference of the Serbian Ceramic Society, Belgrade, Serbia 17–18.03.2011, 49
5. **S. Milošević**, Ž. Rašković, S. Kurko, Lj. Matović, N. Cvjetičanin, J. Grbović Novaković, **Hydrogen desorption from MgH₂-VO₂ composite**, Ninth Young Researchers Conference Materials Sciences and Engineering, Belgrade, Serbia, December 20-22, 2010, 33

Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampani u celini M₆₃

1. **S. Milošević**, Ž. Rašković, S. Kurko, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, N. Cvjetičanin, **Hydrothermal synthesis of VO₂**, Program i knjiga proširenih apstrakata, Četvrti srpski kongres za mikroskopiju 11–12. Oktobar 2010, Beograd, Srbija, 59

8. BIOGRAFIJA AUTORA

Sanja Milošević rođena je u Čupriji 14.01.1983. godine.

Gimnaziju u Svilajncu završila je 2002. godine i iste godine upisala Fakultet za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Osnovne studije je završila oktobra 2010. godine završnim radom čija je tema: „Sinteza i karakterizacija VO₂ i nanokompozita MgH₂-VO₂“. Decembra iste godine odbranila je master rad pod nazivom: „Elektrohemijska interkalacija jona litijuma u vanadijum dioksid sintetisan hidrotermalnom metodom“, i upisala doktorske studije. Od februara 2011. godine zaposljena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ u Beogradu, na projektu Ministarstva III 45012, u laboratoriji za materijale. Februara 2012. godine stiče zvanje istraživač saradnik.

Decembra 2012. godine je učestvovala u organizaciji konferencije „The 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage“ kao potpredsednik organizacionog odbora, član programskog odbora i predsedavajući sekcije o skladištenju vodonika.

Kao član COST projekta i dobitnik školarine 2012. i 2013. godine, gostovala je na Fakultetu za fiziku i astronomiju u Bolonji a 2014. na Autonomnom Univerzitetu u Madridu, Odsek za fiziku materijala, u cilju ispitivanja materijala za skladištenje vodonika. Rezultati ovih ispitivanja predstavljaju deo doktorske disertacije.

Septembra 2015. godine kao dobitnik COST stipendije, učestvovala je na konferenciji u Ankari i osvojila nagradu za najbolju poster prezentaciju za rad „VO₂(B) as anode material for aqueous Li-ion batteries and as a catalyst for hydrogen storage material MgH₂“ na kome je predstavila deo rezultata iz doktorske disertacije.

Govori srpski i engleski jezik.

Autor je i koautor 9 radova objavljenih u vrhunskim međunarodnim časopisima, 2 rada u međunarodnim časopisima, 3 rada od nacionalnog značaja i preko 20 saopštenja sa internacionalih i nacionalnih konferencija iz oblasti fizičke hemije materijala za skladištenja vodonika i materijala za litijum jonske baterije. Ima preko 50 citata bez autocitata.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Сања Милошевић _____

број индекса _____ 314/10 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Примена $\text{VO}_2(\text{B})$ као катализатора у реакцији дехидрирања MgH_2 и као
интеркалатног материјала у литијумским батеријама

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Сања Милошевић

Број индекса 314/10

Студијски програм докторске студије физичке хемије (академске студије)

Наслов рада Примена $\text{VO}_2(\text{B})$ као катализатора у реакцији дехидрирања MgH_2 и као интеркалатног материјала у литијумским батеријама

Ментор Др Никола Цвјетићанин

Потписани/а Сања Милошевић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Примена $\text{VO}_2(\text{B})$ као катализатора у реакцији дехидрирања MgH_2 и као интеркалатног материјала у литијумским батеријама

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

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