

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Radojka T. Vujsin

**TEORIJSKO I EKSPERIMENTALNO
ISTRAŽIVANJE UTICAJA TiO_2 NA
SORPCIJU VODONIKA U MgH_2/Mg
SISTEMU**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Radojka T. Vujasin

**THEORETICAL AND EXPERIMENTAL
STUDY OF TiO₂ INFLUENCE ON
HYDROGEN SORPTION IN MgH₂/Mg
SYSTEM**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

Mentori

Dr Igor Pašti, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Nikola Novaković, viši naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu – Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Članovi komisije

Dr Miljenko Perić, profesor emeritus, redovni član SANU

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za Fizičku hemiju

Dr Igor Pašti, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Ivana Stojković Simatović, docent

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za Fizičku hemiju

Dr Jasmina Grbović Novaković, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu – Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Dr Nikola Novaković, viši naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu – Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Datum odbrane

Ova doktorska disertacija je urađena pod mentorstvom dr Nikole Novakovića, višeg naučnog saradnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča”, Univerziteta u Beogradu, i dr Igora Paštija, vanrednog profesora Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Deo eksperimentalnog rada urađen je u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke “Vinča”, Univerziteta u Beogradu, pod rukovodstvom dr Jasmine Grbović Novaković, naučnog savetnika. Većina teorijskih proračuna je urađena koristeći CRESCO/ENEAGRID HPC instalaciju, a u okviru COST akcije MP1103 „Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage“. Mikrostrukturalna karakterizacija nanokompozita izvršena je u saradnji sa Centrom za mikroskopiju Univerziteta u Novom Sadu i Institutom tehničkih nauka SANU. Tanki filmovi magnezijum hidrida su sintetisani u saradnji sa Litvanskim institutom za energiju, Kaunas, Litvanija. Karakterizacija tankih filmova urađena je u saradnji sa Institutom „Jožef Stefan“, Ljubljana, Slovenija i odsekom za fiziku Univerziteta u Madridu, Španija.

Veliku zahvalnost dugujem dr Jasmini Grbović Novaković, naučnom savetniku, i dr Nikoli Novakoviću, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča”, na idejama, korisnim savetima i pomoći tokom izrade doktorske disertacije.

Zahvaljujem se dr Miljenku Periću, redovnom članu SANU, profesoru emeritusu, dr Igoru Paštiju, vanrednom profesoru, i dr Ivani Stojković Simatović, docentu Fakulteta za fizičku hemiju koji su svojim savetima doprineli konačnoj formi ovog teksta.

I would like to thank Dr. Massimo Celino from Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development, ENEA Casaccia, Rome, Italy, for supervising theoretical research of hydride/metal interface during my short term scientific mission in ENEA Casaccia, for ideas and friendly support. Obtained results were used as a part of doctoral dissertation. I would further like to thank Dr. Simone Giusepponi, ENEA Casaccia, Rome, Italy, for helpful advices during theoretical research of hydride/metal interface and support in CRESCO/ENEAGRID HPC infrastructure usage.

Naslov disertacije

Teorijsko i eksperimentalno istraživanje uticaja TiO_2 na sorpciju vodonika u MgH_2/Mg sistemu

Rezime

Magnezijum hidrid, materijal pogodan za skladištenje vodonika zbog velike gravimetrijske i zapreminske gustine, niske cene i netoksičnosti, još nije našao široku industrijsku primenu usled velike termodinamičke stabilnosti i visoke temperature desorpcije vodonika (447°C). Nepovoljna termodinamika i spora kinetika sorpcije se može poboljšati dodatkom aditiva što destabiliše kristalnu rešetku MgH_2 . U okviru ove doktorske disertacije urađena su teorijska i eksperimentalna ispitivanja magnezijum hidrida dopiranog titan dioksidom. Cilj je razumevanje uticaja aditiva i međufazne granice metal/hidrid, koja nastaje u procesu prodiranja vodonika u potpovršinske slojeve, na mehanizam i reakciju desorpcije vodonika.

Kompoziti $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ sa 10 mas.% anataz i rutil TiO_2 , su sintetisani mehaničkim mlevenjem u toku 10 i 20h. Različite polimorfne forme su korišćene kako bi se ispitaio njihov uticaj na desorpcione karakteristike MgH_2 . Dekompozicija hidrida je praćena diferencijalnom termijskom analizom i odvija se u tri stupnja. Srednjetemperaturni pikovi se pojavljuju zbog katalitičkog uticaja dopanta, a najniža temperatura 380°C je dobijena za uzorak sa rutil TiO_2 mlevenim 10h, dok je za kompozit sa anataznom fazom koji je mleven 20h temperatura daleko viša, 412°C . Proces desorpcije se najbolje opisuje Avrami-Erofejevim kinetičkim modelom za $n=4$, što isključuje difuziju, a upućuje na procese nukleacije i promene dimenzionalnosti kristala kao odlučujuće procese za desorpciju. Zaključeno je da kristalna struktura dopanta igra presudnu ulogu u ubrzanju reakcije desorpcije.

Interakcija vodonika sa (110) površinom rutil TiO_2 , ispitivana teorijom funkcionala gustine, pokazuje da atomski slojevi paralelni površini koji sadrže atome Ti i O deluju kao barijere za prolazak vodonika ka dubini materijala. Između ovih slojeva su oblasti osiromašene naelektrisanjem u kojima atom H lako prelazi sa jednog na drugi atom O. Potvrđeno je i da se uticaj površine može ograničiti na nekoliko atomskih slojeva koji su joj najbliži.

Simulacije ponašanja sistema međufazne granice MgH_2/Mg dopirane Ti i TiO_2 su pokazale da je formiranje defekata energijski povoljniji proces, s tim što je sistem

dopiran sa TiO_2 stabilniji. Praćenje mobilnosti vodonika u blizini međufazne granice hidrid/metal na različitim temperaturama pokazuje da difuzija vodonika u sistemu dopiranom Ti počinje na 127°C , a u sistemu sa TiO_2 nema primetne difuzije čak i na višim temperaturama. Kiseonik u blizini Ti kao izrazitiji akceptor elektrona posredno utiče na skraćenje Ti-H veze, i samim tim smanjuje mobilnost vodonika u blizini dopanta.

Temperatura desorpcije vodonika sa tankih filmova MgH_2 se može sniziti za 60°C ako se prekriju tankim filmom amorfnog TiO_2 . Kinetika i način na koji dolazi do nukleacije zavise od debljine sloja MgH_2 . Kod filma debljine 300 nm nukleacija metalne faze započinje na nehomogenostima kao što su rupe i ogrebotine. Početak nukleacije kod filma od 200 nm veže se za postojanje čistog Mg u sistemu, što je potvrđeno i većom temperaturom desorpcije, jer vodonik u tom slučaju mora da prevaziđe barijeru koju prouzrokuje međufazna granica MgH_2/Mg . Kinetika desorpcije u odnosu na čist tanki film MgH_2 je ubrzana dva puta.

Ključne reči: skladištenje vodonika, magnezijum hidrid, titan dioksid, DFT, kompoziti, tanki filmovi

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK:

Title

Theoretical and experimental study of TiO_2 influence on hydrogen sorption in MgH_2/Mg system

Abstract

Magnesium hydride, material suitable for hydrogen storage due to high gravimetric and volumetric density, low cost and non-toxicity, has not found widespread industrial application because of high thermodynamic stability and high hydrogen desorption temperature (447°C). Unfavorable thermodynamics and slow sorption kinetics can be improved by addition of additives that destabilize the MgH_2 crystal lattice. Theoretical and experimental investigations of magnesium hydride doped with titanium dioxide were carried out. The aim of this doctoral dissertation was to understand the impact of additives and metal/hydride interface, which occurs during hydrogen diffusion into the subsurface layers, on the reaction mechanism and hydrogen desorption.

To study the effect of crystal structure of additives on desorption characteristics of MgH_2 , different polymorphic forms of TiO_2 (anatase and rutile) were used to study the $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ composites with 10 mas.% of anatase and rutile TiO_2 , were synthesized by mechanical milling for 10 and 20h. Decomposition of the hydride, followed by differential thermal analysis, shows three desorption maxima. Intermediate peak can be attributed to catalytic effect of dopant, and minimal temperature of 380°C was obtained for the sample with rutile TiO_2 milled for 10h, while milling with anatase for 20h lead to desorption temperature of 412°C . Desorption process is well described by Avrami-Erofeev kinetic model for $n=4$, which excludes diffusion process and refers to nucleation and multidimensional grow of nuclei as a rate-limiting step for desorption process. It was concluded that the crystal structure of dopant plays a crucial role in speeding up the reaction of desorption.

Hydrogen interaction with TiO_2 (110) surface, investigated by density functional theory, shows that atomic layers with Ti and O atoms parallel to the surface act like barriers for hydrogen diffusion into the bulk. On the other hand, interlayer basins are charge depleted areas and H atom fairly easy move within the same basin. It was

confirmed that the influence of the surface is constrained to only few atomic layers nearest to the surface.

MgH₂/Mg interface doped with Ti and TiO₂ have been studied using ab-initio simulations, and results shows that presence of dopants significantly stabilize MgH₂/Mg interface, where system doped with TiO₂ is more stable. H mobility molecular dynamic simulations confirm that hydrogen diffusion in the system doped with Ti starts at 127°C, but in the TiO₂ doped system there is no noticeable diffusion even at higher temperature. Oxygen atoms, as pronounced electron acceptors, have indirect influence to Ti-H bonding and cause lower hydrogen mobility in the vicinity of dopant.

Hydrogen desorption temperature from MgH₂ thin film can be decrease for 60°C if it is capped with amorphous TiO₂ thin film. Kinetics and the nucleation process depends on the thickness of MgH₂. Nucleation of metal phase on 300 nm thick film starts on inhomogeneities such as holes and scratches on the film. Nucleation of 200 nm film is connected with existence of pure Mg in the system. This is confirmed by higher hydrogen desorption temperature, caused by existence of MgH₂/Mg interface which acts as barrier. Desorption kinetics compared to pure thin film MgH₂ has been accelerated for factor 2.

Keywords: hydrogen storage, magnesium hydride, titanium dioxide, DFT, composites, thin films

Scientific field: Physical chemistry

Field of research: Physical chemistry of materials

UDC:

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1 Načini skladištenja vodonika	1
1.1.1 Adsorpcija vodonika na čvrstim supstancama razvijene specifične površine	5
1.1.2 Skladištenje vodonika u metalnim hidridima	6
1.1.3 Magnezijum hidrid kao materijal za skladištenje vodonika	9
1.1.3.1 Mehaničko mevenje kao način destabilizacije kristalne rešetke MgH_2	10
1.1.3.2 Uticaj 3d metala i njihovih oksida na destabilizaciju kristalne rešetke MgH_2	11
1.1.3.3 Teorijska razmatranja destabilizacije rešetke MgH_2 dodatkom 3d metala	14
1.1.4 Tanki filmovi na osnovi magnezijuma kao način sinteze nanostrukturnih materijala	15
1.1.4.1 Teorijsko razmatranje interakcije vodonika na međupovršini hidrid/metal	16
2. CILJ RADA	18
3. TEORIJSKO-EKSPERIMENTALNI DEO	20
3.1 Teorijske osnove proračuna	20
3.1.1 Šredingerova jednačina	20
3.1.2 Born-Openhajmerova aproksimacija	21
3.1.3 Harti-Fokova aproksimacija	22
3.1.3.1 Korelaciona energija	23
3.1.4 Teorija funkcionala gustine naelektrisanja	24
3.1.4.1 Teoreme Hoenberga i Kona	25
3.1.4.2 Kon-Šamove jednačine	26
3.1.4.3 Izmensko-korelacioni funkcional	27
3.1.4.4 Bazisi, ravanski talasi i pseudopotencijali	28
3.1.4.5 Metod proširenih ravanskih talasa	30
3.1.4.6 Metod projektorski proširenih talasa	32
3.1.5 Molekularna dinamika	33
3.1.6 Detalji proračuna	35
3.1.6.1 Atomske vodonik na (110) površini rutil TiO_2	35
3.1.6.2 Međufazna površina MgH_2/Mg	36
3.2 Eksperimentalni deo	40
3.2.1 Sinteza uzoraka	40

3.2.1.1	Sinteza nanokompozitnih prahova mehaničkim mlevenjem	40
3.2.1.2	Sinteza tankih filmova – radiofrekventno raspršivanje	42
3.2.2	Karakterizacija materijala	44
3.2.2.1	Mikrostrukturna i morfološka karakterizacija materijala	44
	• Rendgenostrukturna analiza	44
	• Laserska metoda za određivanje raspodele veličine čestica (PSD)	45
	• Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	46
	• Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)	47
3.2.2.2	Ispitivanje desorpcionih osobina materijala	48
	• Diferencijalna termijska analiza (DTA)	48
	• In-situ optička mikroskopija povezana sa uređajem za temperaturno programiranu desorpciju (TPD)	49
	• Kinetički modeli i analiza podataka	50
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	52
4.1	Difuzija vodonika kroz TiO ₂ površinu	52
4.2	Uloga Ti i TiO ₂ na desorpciju vodonika iz međufaznog sloja MgH ₂ /Mg	60
4.2.1	Rad adhezije	61
4.2.2	Strukturna analiza	64
4.2.3	Molekularna dinamika	68
	• Mobilnost vodonika	68
	• Strukturna analiza sistema nakon simulacije molekularne dinamike	69
4.2.4	Elektronska struktura i analiza gustine naelektrisanja	72
	• Gustina naelektrisanja	72
	• Gustine stanja	74
	• Analiza naelektrisanja zapreminskog MgH ₂ dopiranog sa TiO ₂	77
4.3	Desorpcija vodonika sa tankih filmova MgH ₂ -TiO ₂	80
4.4	Desorpcione osobine MgH ₂ -TiO ₂ nanokompozita	85
5.	ZAKLJUČAK	94
6.	LITERATURA	97
7.	PRILOG	I
8.	BIOGRAFIJA AUTORA	III

1. UVOD

Savremena istraživanja u smislu potiskivanja fosilnih goriva alternativnim izvorima energije kreću se u velikoj meri ka širokoj upotrebi vodonika kao energetskeg izvora. Ekonomija bazirana na upotrebi vodonika mogla bi rešiti probleme koji su nastali usled upotrebe fosilnih goriva, tj. probleme vezane za zagađenje životne sredine kao i njihove ograničene rezerve. Pri sagorevanju vodonika u gorivim ćelijama nastaje samo voda uz oslobađanje toplote. Međutim, postoje i tehnološki problemi koji još uvek nisu rešeni da bi vodonik kao gorivo mogao masovno da se koristi. Veliki izazov predstavlja rešavanje problema transporta i skladištenja vodonika, pre svega za primene u automobilskeg industriji.

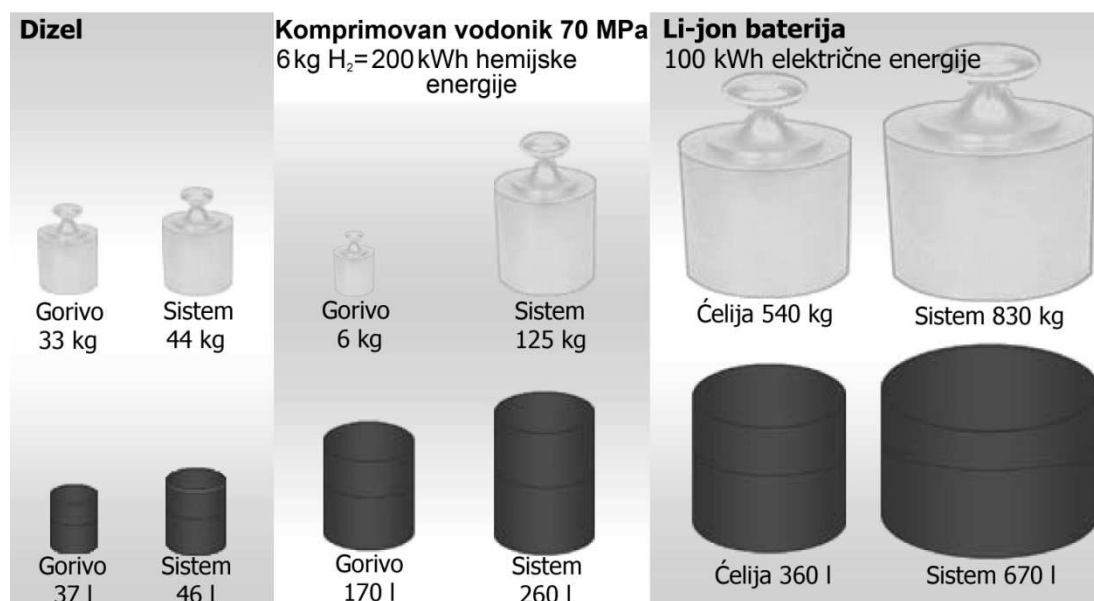
Vodonik je u svom osnovnom stanju gasovit te zauzima veliku zapreminu, ali se može skladištiti i kao tečnost i kao čvrsta supstanca. U slučaju čuvanja u čvrstom stanju, vodonik se nalazi u obliku hemijskeg jedinjenja, a ne kao čista supstanca.

Ni jedna od postojećih metoda za skladištenje vodonika nije u isto vreme efikasna po pitanju gustine energije, zapremine ili mase kompletnog sistema i brzine otpuštanja vodonika. U poređenju sa fosilnim gorivima, kao što su benzin ili dizel, vodonik ima nedostatak u količini energije koja se može uskladištiti u određenoj zapremini. Tečni vodonik ima oko 2,6 puta više energije po jedinici mase od benzina, ali mu je za datu količinu energije potrebna 4 puta veća zapremina [1]. Način skladištenja je najveći problem koji treba rešiti kako bi vodonik mogao biti korišćen za širu upotrebu u prevoznim sredstvima tj. za mobilnu primenu. Na slici 1.1 prikazana su različita goriva kao i masa i zapremina samog goriva i sistema koji je potreban za njegovo sagorevanje kako bi se vozilom moglo preći 500 km.

1.1 Načini skladištenja vodonika

Skladištenje vodonika u obliku gasa datira od pre više od jednog veka. Vodonik je najmanji i najlakši poznati molekul. Kao rezultat toga, vodonik u gasnom stanju ima izuzetno veliku sposobnost da difunduje kroz čvrste materijale i desorbuje iz sistema čak i kroz najmanje otvore na spojevima i zaptivkama. Najrasprostranjeniji način za

komercijalnu distribuciju u današnje vreme jesu čelični ili aluminijumski gasni cilindri pod pritiskom od 200-250 bar. Takvi cilindri su teški, velikih dimenzija, a gustina energije im je relativno niska. Cilindar sa vodonikom pod pritiskom od 200 bar sadrži samo 17 kg H₂/m³ i 2,4 kJ/mol [2]. Noviji cilindri mogu da izdrže pritiske od 800 bar pri čemu se postiže zapreminska gustina od 36 kg H₂/m³, što je skoro polovina gustine u tečnom stanju na tački ključanja [3].



Slika 1.1. Težina i zapremina različitih nosioca energije i celokupnog sistema koji je potreban da bi se vozilom prešlo 500 km. Adaptirano uz dozvolu izdavača „John Wiley and Sons“, copyright (2010) [4].

Gas pod pritiskom je tehnologija kojoj se i dalje daje prednost kada su u pitanju skladištenje i distribucija vodonika, jer je dobro izgrađena i ima rasprostranjenu infrastrukturu. Poboljšanje karakteristika se vrši u pravcu stvaranja što lakših cilindara. Nasuprot utečnjavanju vodonika, komprimovanje vodonika zahteva relativno malu količinu energije. Komprimovanje vodonika od atmosferskog pritiska do 450 bar zahteva 25 kJ/mol što je 9% ukupne oslobođene toplote pri zagrevanju vodonika (285 kJ/mol) [5].

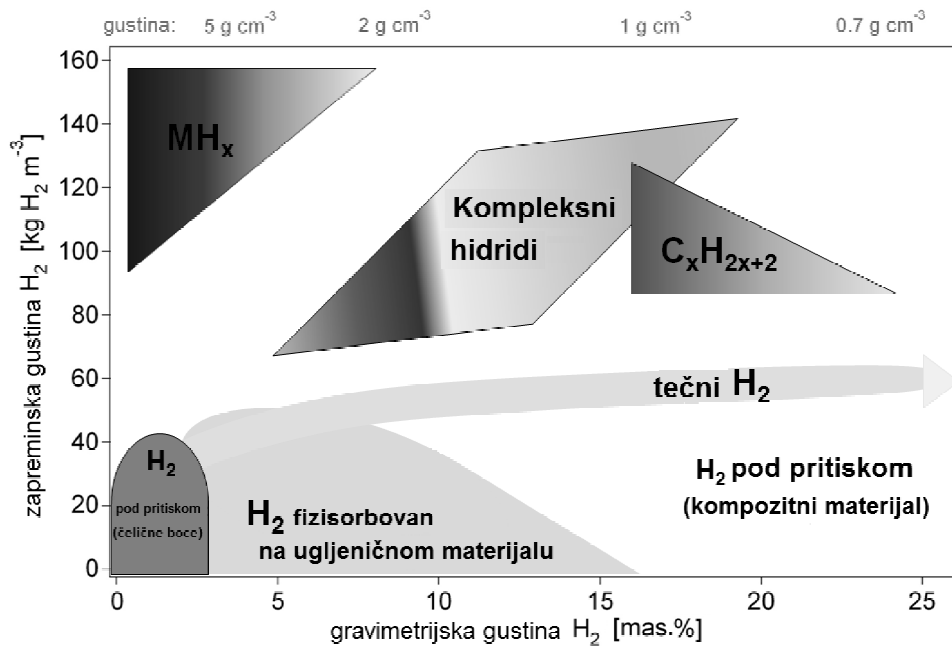
Vodonik je moguće skladištiti u tečnom stanju u kriogenim tankovima. Tečni vodonik može da postoji samo na temperaturama ispod 33K - kritična temperatura vodonika. U praksi se tečni vodonik čuva na 20 K i atmosferskom pritisku, dok temperatura od 33 K zahteva pritiske od 13 bar.

Prednost čuvanja vodonika u tečnom stanju je što je sačuvana energija po jedinici mase 2,6 puta veća nego kada se vodonik čuva u gasovitom stanju [2]. U tečnom stanju vodonik ima volumetrijsku gustinu od $70,8 \text{ kg/m}^3$. Izazov je kako sačuvati vodonik u tečnom stanju, a da proces likvefakcije bude energetski efikasan. Sa druge strane treba takođe odgovoriti na pitanje termalne izolacije kriogenog tanka kako bi se smanjilo isparavanje vodonika [6]. Prevođenje vodonika u tečno stanje (likvefakcija) zahteva neprestano održavanje temperature ispod kritične temperature. Osim toga proizvodnja kriogenih tankova je skupa, a i rukovanje tečnim vodonikom nije bezbedno. Iako je vrednost gustine tečnog vodonika niska za tečnosti, gustina je ipak veća od gustine gasovitog vodonika na pritisku od 200 bar (slika 1.2). Tečni vodonik je veće gustine i činjenica da se sa njim može rukovati na atmosferskom pritisku znači da ima prednost u mnogim velikim industrijskim distributivnim mrežama. Međutim, veliki termalni gubici (usled isparavanja) i troškovi utečnjavanja vodonika predstavljaju problem za njegovu primenu.



Slika 1.2. Zapremina 4kg vodonika uskladištena na različite načine u odnosu na veličinu automobila. Preuzeto uz dozvolu izdavača „Nature Publishing Group“: „Nature“, copyright (2001) [2].

Skladištenje u čvrstom stanju je najbezbedniji i najefikasniji način rukovanja vodonikom. Pri tome se ne misli na elementarni vodonik, nego na metode koje su zasnovane na interakciji vodonik-čvrsta podloga (slika 1.3). U čvrstom stanju vodonik ima najveću volumetrijsku gustinu koja se razlikuje zavisno od prirode metala ili hidrida.

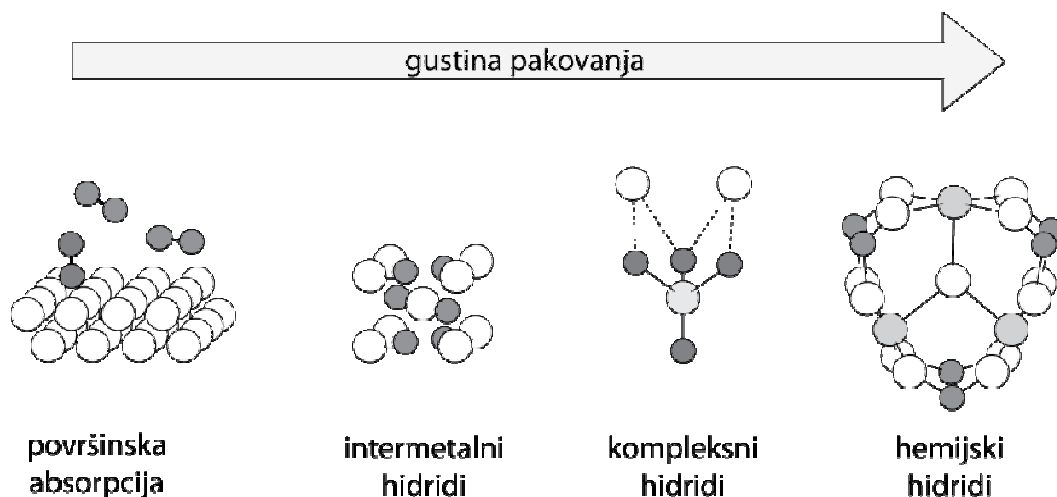


Slika 1.3. Gravimetrijske i volumetrijske gustine materijala za skladištenje vodonika. Preuzeto uz dozvolu izdavača „Savez inženjera i tehničara Srbije“ – originalno delo autora [3].

Prema tipu reakcije vodonika sa materijalom, metode čuvanja vodonika u čvrstom stanju mogu se podeliti na (slika 1.4):

- adsorbovani vodonik na materijalu sa velikom specifičnom površinom (na $T < 1000\text{K}$),
- apsorbovani vodonik na intersticijalnim mestima u kristalnoj rešetki metala (na atmosferskom pritisku i sobnoj temperaturi)
- vodonik hemijski vezan u kovalentnim ili jonskim jedinjenjima, kao što su amonijak NH_3 (15,1 mas% H) i metanol CH_3OH (8,9 mas% H) (na sobnoj temperaturi).

Takođe, vodonik se može dobiti oksidacijom reaktivnih metala (npr: Li, Mg, Na, Al, Zn) sa vodom. Reakcija nije direktno reverzibilna, ali se nastali hidroksid može redukovati do metala u solarnim pećima.



Slika 1.4. Načini skladištenja vodonika u čvrstom stanju. Preuzeto uz dozvolu izdavača „Savez inženjera i tehničara Srbije“ – originalno delo autora [3].

1.1.1 Adsorpcija vodonika na čvrstim supstancama razvijene specifične površine

Velika prednost čuvanja vodonika zasnovanog na njegovoj fizisorpciji na materijalima sa velikom specifičnom površinom je nizak pritisak, relativno niska cena materijala i jednostavan dizajn sistema za čuvanje. Mala količina vezanog vodonika i neophodna niska temperatura rada predstavljaju ograničavajuće faktore za širu primenu. Ugljenične nanostrukture i nanoporozni materijali (zeoliti i organo-metalna jedinjenja) su često ispitivana jedinjenja [6-9].

Koliko će se vodonika adsorbovati na čvrstoj površini zavisi od pritiska, temperature i prirode površine. Mehanizam adsorpcije uključuje slabu Van der Valsovu fizisorpciju molekula vodonika i hemisorpciju atoma vodonika praćenu disocijacijom. Nedostatak ovog načina skladištenja je mala zapreminska gustina vodonika.

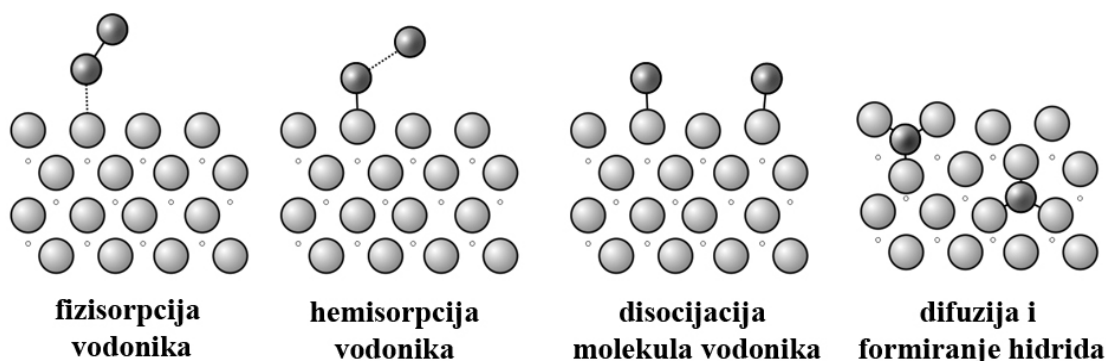
Adsorpcija kao način skladištenja vodonika uglavnom je istraživana na površinama zasnovanim na ugljeniku. Maksimalan kapacitet adsorpcije različitih ugljeničnih materijala na 65 bar i 77 K je < 4,5 mas.%, dok je na 298 K < 0.5 mas.% [10]. Takagi (*Takagi*) i saradnici su dobili slične rezultate za aktivirana karbonska vlakna i ugljenične nanotube, na 303 K i 3,1 MPa adsorpcija je < 0,3 mas% [11]. Trenutno, na 77 K i visokom pritisku može biti adsorbovano maksimalno oko 5%

vodonika na poroznim ugljениčnim materijalima i oko 7,5% na poroznim organo-metalnim materijalima, takozvanim MOF materijalima (porous Metal Organic Framework). Iako novija istraživanja pokazuju da je adsorpcija vodonika veoma mala na sobnoj temperaturi čak i u uslovima visokog pritiska, kod velikog broja poroznih materijala je uočena brza kinetika adsorpcije/desorpcije i relativno mala entalpija adsorpcije (≤ 10 kJ/mol), što ukazuje da je fizisorpcija na poroznim materijalima pogodna za ponovno brzo punjenje vodonikom. Najmanje pore najviše doprinose kapacitetu adsorpcije vodonika dok mezopore doprinose ukupnoj zapremini pora, ali malo adsorpciji čime smanjuju zapreminski kapacitet [7].

Karbonske nanotube mogu biti obećavajući materijal za skladištenje vodonika. Pokazano je da je fizisorpcija mehanizam skladištenja vodonika na karbonskim nanotubama i na 77 K i na sobnoj temperaturi, te da maksimalna adsorbovana količina vodonika zavisi od specifične površine i iznosi oko 1,5 mas.% za specifičnu površinu od $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ [12].

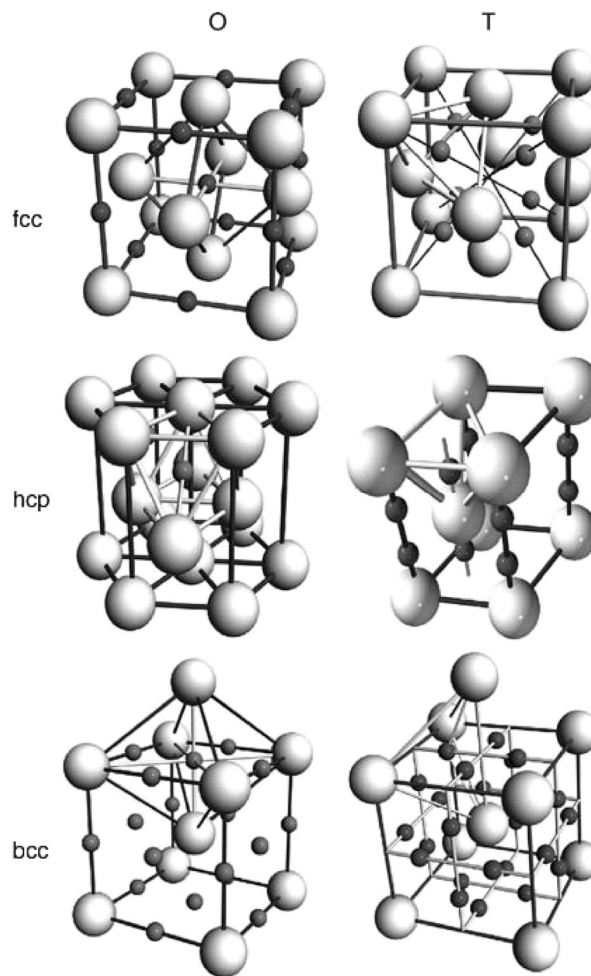
1.1.2 Skladištenje vodonika u metalnim hidridima

Mnogi metali i legure, ali i neka intermetalna jedinjenja, mogu apsorbovati velike količine vodonika. Vodonik može biti uveden u rešetku metala i kao molekula u gasnoj fazi i kao atom iz elektrolita. U prvom slučaju molekuli vodonika disosuju na površini pre adsorpcije; desorpcijom se oslobađaju atomi vodonika koji se rekombinuju i grade H_2 (slika 1.5).



Slika 1.5. Šematski prikaz svih stupnjeva u reakciji desorpcije. Preuzeto uz dozvolu izdavača „Savez inženjera i tehničara Srbije“ – originalno delo autora [3].

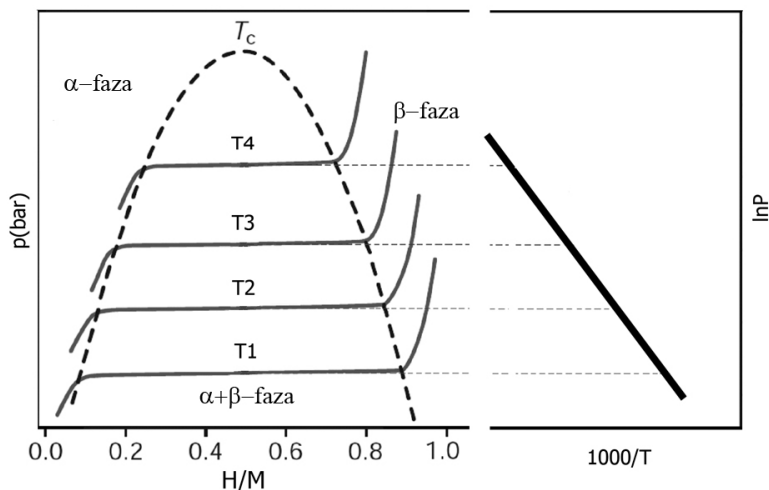
Mnogi metali formiraju hidride tako što dolazi do ugrađivanja atoma vodonika u odgovarajuće praznine u kristalnoj rešetki metala. Struktura rešetke je karakteristična, sa atomima vodonika u intersticijalnim mestima rešetke, pa se zbog toga nazivaju i intersticijalni hidridi. Intersticijalni hidridi nisu uvek “metalni” po svojoj električnoj provodljivosti. Oni mogu imati opštu formulu MH, MH₂ ili MH₃, pri čemu se atomi vodonika pakuju u oktaedarske ili tetraedarske šupljine rešetke metala (slika 1.6) [4].



Slika 1.6. Oktaedarske (O) i tetraedarske (T) šupljine u površinski centriranoj kubnoj (fcc), heksagonalnoj gusto pakovanoj (hcp) i zapreminski centriranoj kubnoj (bcc) rešetki. Preuzeto uz dozvolu izdavača „John Wiley and Sons“, copyright (2010) [4].

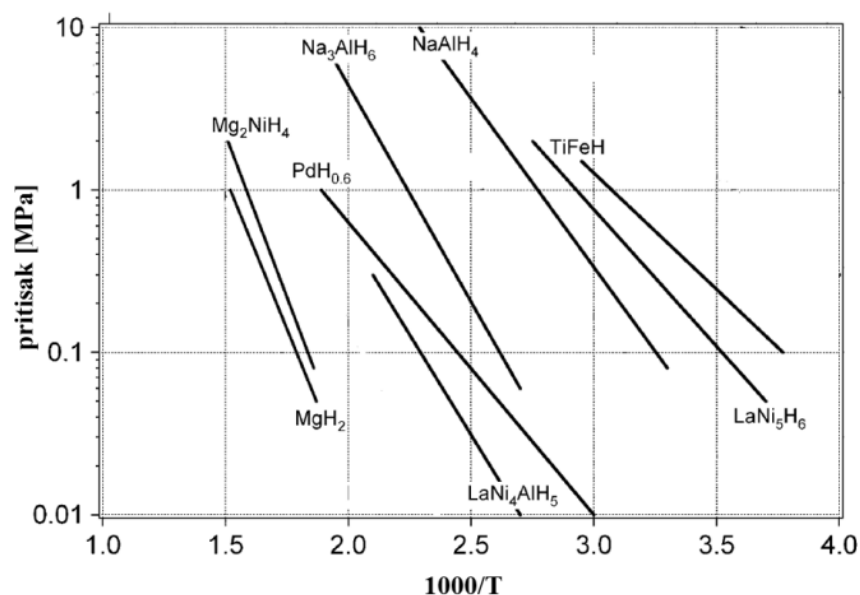
Termodinamika formiranja hidrida apsorpcijom gasovitog vodonika u metalu se može opisati izotermama $P = f(C_H)$ (slika 1.7). Metal rastvara određenu količinu vodonika kao čvrsti rastvor (α -faza). Sa porastom pritiska vodonika raste i njegova koncentracija u metalu (C_H) i dolazi do nukleacije i rasta hidridne faze (β -faza). Na

kritičnoj temperaturi T_c , transformacija iz metalne u hidridnu β -fazu je kontinualna. U čistoj hidridnoj fazi povećanje pritiska vodonika dovodi do povećanja količine apsorbovanog vodonika u hidridu.



Slika 1.7. Izoterme $P' = f(C_H)$ za apsorpciju vodonika u metalu (idealno ponašanje). Proces nastajanja hidrida apsorpcijom gasovitog vodonika na metalu i Van't Hoff-ova kriva (desno). Preuzeto uz dozvolu izdavača „Nature Publishing Group“: „Nature“, copyright (2001) [2].

Tokom istovremenog postojanja čvrstog rastvora i hidridne faze, izoterme pokazuju plato čija dužina određuje količinu vodonika koju je moguće reverzibilno sačuvati, odnosno daje informaciju o reverzibilnom kapacitetu za čuvanje vodonika. Ravnotežni pritisak vodonika (na kome se nalazi plato) jako zavisi od temperature i može se opisati van't Hoff-ovom jednačinom. Entalpija formiranja hidrida (ΔH) može se naći iz nagiba Van't Hoffovog dijagrama. Na slici 1.8 prikazani su van't Hoff-ovi dijagrami nekih hidrida. Za ravnotežni pritisak od 1 bar na 300 K, ΔH je 19,6 kJ/mol H_2 . Radna temperatura metalnih hidrida je određena pritiskom na platou u termodinamičkoj ravnoteži i kinetikom ukupne reakcije [13-15].



Slika 1.8. Van't Hoff-ovi dijagrami odabranih hidrida. Preuzeto uz dozvolu izdavača „Elsevier“: „Journal of Alloys and Compounds“, copyright (2001) [16].

Kao što se vidi sa slike 1.8, veliki broj metala, uključujući paladijum ($\text{PdH}_{0.6}$), metale retkih zemalja i magnezijum (MgH_2) grade hidride koji nisu u pogodnom opsegu pritisak-temperatura za mobilnu primenu: 1-10 bar i 0-100 °C (odgovara ΔH u oblasti 15-24 kJ/mol H_2) [5].

Kompleksni hidridi su metalhidridna složena jedinjenja elemenata prve, druge i treće grupe (npr. Li, Mg, B, Al) periodnog sistema elemenata. Ovi hidridi su interesantni zbog male težine i prisustva većeg broja atoma vodonika po broju atoma metala. Taj broj je najčešće 2. Na primer, vodonik u kompleksnom hidridu koji sadrži B ili Al u centru, se najčešće nalazi u uglovima tetraedra. Negativno naelektrisan anjon $[\text{BH}_4]^-$ ili $[\text{AlH}_4]^-$ je kompenzovan katjonom, Li^+ ili Na^+ . Ovakvi sistemi, zbog svoje specifične hemijske strukture, imaju jedinstvenu prirodu i vrlo često visoku temperaturu dekompozicije, pa je potrebno pronaći odgovarajuće katalizatore [6].

1.1.3. Magnezijum hidrid kao materijal za skladištenje vodonika

Magnezijum hidrid, MgH_2 , se izdvojio kao atraktivan materijal za čuvanje vodonika zbog velike gravimetrijske (7,6 mas.%) i zapreminske gustine (130 kg H_2/m^3),

male mase, široke zastupljenosti, niske cene i netoksičnosti. Međutim, ovaj hidrid nije našao široku industrijsku primenu jer je jako stabilan. Entalpija formiranja mu je $\Delta H^\circ = -75 \text{ kJ/mol H}_2$. MgH_2 ima visoku temperaturu desorpcije od $447 \text{ }^\circ\text{C}$, koja je posledica njegove velike termodinamičke stabilnosti, i sporu kinetiku reakcije hidriranja/dehidriranja. Na temperaturi od $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ne postoji uočljiva desorpcija, a na $350 \text{ }^\circ\text{C}$ potrebno je više od 3000 s da bi se odigrala potpuna dekompozicija MgH_2 [17]. Skoro jedna trećina energetskog kapaciteta vodonika akumuliranog u hidridu se troši na kompenzaciju endotermnog efekta reakcije dehidriranja. Da bi došlo do formiranja MgH_2 , neophodno je izvršiti proces aktivacije metalnog magnezijuma (uzastopno grejanje i hlađenje metala u vakuumu i u atmosferi vodonika) kada materijal postaje permeabilan za vodonik [18].

1.1.3.1 Mehaničko mevenje kao način destabilizacije kristalne rešetke MgH_2

Kada su formiranje i razlaganje hidrida ograničeni kinetikom reakcije umesto termodinamičkom ravnotežom, za poboljšanje kinetike formiranja MgH_2 koriste se različiti fizički i hemijski tretmani kojima se vrši destabilizacija rešetke MgH_2 , ili modifikacijom površine ili strukturnom deformacijom. Mehaničko mlevenje ima povoljan uticaj na veličinu kristalita, čestica i koncentraciju defekata, čime se skraćuje difuzioni put vodonika kroz metal ili hidrid [19-24]. Destabilizaciju je moguće izvršiti i pomoću različitih izvora zračenja kao što je jonsko bombardovanje [25-30].

Mehaničko mlevenje u kontrolisanoj atmosferi u mlinovima različitih namena i dizajna je efikasan način za aktivaciju čvrstih reaktanata. Primenom ove metode postiže se smanjenje veličine čestica i kristalita, čime se povećava specifična površina. Pored površinske modifikacije materijala dolazi i do mehaničkih deformacija koje se ogledaju u promeni mikronapetosti kristalne rešetke i stvaranju defekata, odnosno stvaranju mesta sa nižom energijom aktivacije čime je olakšana difuzija vodonika kroz matricu. Povećanje slobodne energije sistema omogućava prevazilaženje energije aktivacije za formiranje metastabilne faze. Visokoenergetsko mehaničko mlevenje skoro da ne utiče na promenu termodinamičkih osobina hidrida, tj. ne dolazi do promene dužine

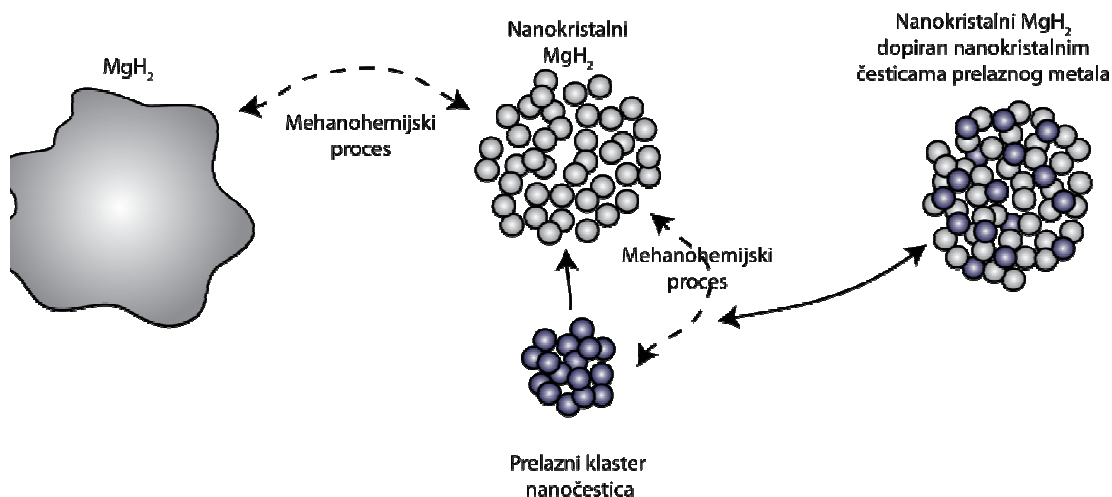
apsorpcionog platoa na izotermama $P = f(C_H)$, a samim tim ni do značajnije promene kapaciteta MgH_2 za čuvanje vodonika [31-33].

Mlevenjem čistog MgH_2 na sobnoj temperaturi postiže se niz poboljšanja. Smanjenje veličine čestica, odnosno povećanje njihove specifične površine moguće je već nakon 2 sata mlevenja, a dolazi i do formiranja metastabilnog γ - MgH_2 nanometarskih dimenzija. Kristaliti β - MgH_2 takođe postaju nanometarskih dimenzija (~12 nm). Temperaturu dehidriranja je moguće sniziti za oko 70 stepeni, a energiju aktivacije za desorpciju vodonika sa 156 kJ/molK za nemleveni uzorak na 120 kJ/molK za mleveni MgH_2 [17].

Mehaničko mlevenje u atmosferi vodonika može poboljšati kinetiku reakcije hidriranja/dehidriranja kod MgH_2 i materijala baziranih na MgH_2 . Oslobođanje toplote tokom visokoenergetskih sudara omogućava hidriranje na sobnoj temperaturi bez dodatnog grejanja, a i tokom hidriranja nastaju novi centri nukleacije i ne dolazi do stvaranja kontinualnog sloja hidridne faze na površini koji bi usporio dalju reakciju. Bitna karakteristika reaktivnog mlevenja je da se temperatura termalne dekompozicije hidrida smanjuje za desetine stepeni, a da brzina reakcije raste i do 100 puta u poređenju sa mehanički aktiviranim magnezijumom [18].

1.1.3.2 Uticaj 3d metala i njihovih oksida na destabilizaciju kristalne rešetke MgH_2

Mehaničko mlevenje MgH_2 sa aditivima je način da se naprave kompozitni materijali koji sadrže dve ili više različitih komponenti u nastojanju da se nadoknade nedostaci svake pojedinačno. Na primer, magnezijum se može mehanički mešati sa oksidima, ali i sa neoksidnom keramikom kao što je SiC. Na slici 1.9 su šematski prikazani uzorci MgH_2 : nemleveni, mleveni i mleveni sa dodatkom aditiva. Aditivi mogu biti metali u elementarnom obliku, najčešće prelazni metali (V, Ni, Ti i Pd), oksidi prelaznih metala, hidridi ali i organska jedinjenja [21,23,34-37].



Slika 1.9. Šematski prizak mehanohemijske sinteze kompozita. Preuzeto uz dozvolu izdavača „Savez inženjera i tehničara Srbije“ – originalno delo autora [3].

Šang (*Shang*) i saradnici su pokazali da 20 sati mehanički mleveni MgH₂ sa 8 mol% metala M (M = Al, Ti, Fe, Ni, Cu i Nb) ima, u manjoj ili većoj meri, poboljšanu kinetiku desorpcije vodonika u odnosu na mleveni MgH₂ bez dodatka aditiva. Dehidriranje smeše MgH₂ i Ni na 300 °C pod vakuumom ima najbržu kinetiku i najveći nivo desorbovanog vodonika. Ista grupa je teorijskim proračunima pokazala da je sistem MgH₂-Cu najnestabilniji, a nakon njega sledi sistem MgH₂-Ni. Generalno, eksperimentalno dobijeni rezultati su u skladu sa teorijskim predviđanjima [38].

Tabela 1.1. Nanokompozitni materijali na bazi MgH₂ i njihove aktivacione energije za desorpciju.

Sistem	Aktivaciona energija za desorpciju (kJ/mol)	Literatura	Vreme mlevenja (h)	Cikliranje – (broj aps/des ciklusa)
čist nemleven MgH ₂	156	[17]		
čist meh. mleven MgH ₂	120	[17]	20	10
MgH ₂ + 5at% Ti	71,1	[39]	20	Da
MgH ₂ + 5at% V	62,3	[39]	20	Da
MgH ₂ + 5at% Mn	104,6	[39]	20	Da
MgH ₂ + 5at% Fe	67,6	[39]	20	Da
MgH ₂ + 5at% Ni	88,1	[39]	20	Da

Katalitički efekat prelaznih metala PM (PM = Ti, V, Mn, Fe, Ni) na sorpciju vodonika u mehanički mlevenim sistemima MgH₂-PM su istraživali Liang (*Liang*) i saradnici. Nanokompoziti sa Ti i V pokazuju najbolju kinetiku apsorpcije, odnosno izuzetno brzo desorbuju na temperaturi iznad 250 °C i apsorbuju na temperaturama nižim od 29 °C. Svi ispitivani aditivi su uticali na smanjenje aktivacione energije za desorpciju vodonika [39]. U tabeli 1.1 su navedeni aditivi i energije aktivacije za desorpciju nanokompozita MgH₂-aditiv.

Baseti (*Bassetti*) i saradnici su ispitivali uticaj količine aditiva Fe i mikrostrukture nanokompozita MgH₂-Fe na desorpciju vodonika iz uzoraka dobijenih mehaničkim mlevenjem. Pokazali su da morfologija i mikrostruktura uzorka direktno utiče na kinetiku desorpcije vodonika, a uzorci različitih karakteristika su dobijeni primenom različitih energija mlevenja kao i pri različitim koncentracijama Fe. Najbolja kinetika je dobijena za kompozit sa 10 mas.% Fe koji je na pritisku od 1bar Ar oslobodio oko 5 mas.% H₂ za 600 s na 300 °C, a na 265 °C istu količinu H je desorbovao za 3000 s [40].

Oelerih (*Oelerich*) sa saradnicima je ispitivao katalitički efekat velikog broja oksida: Me_xO_y = Sc₂O₃, TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, Mn₂O₃, Fe₃O₄, CuO, Al₂O₃, SiO₂, među kojima su V₂O₅ i Fe₃O₄ pokazali najveću brzinu desorpcije vodonika za šta su bile potrebne količine katalizatora do samo 0,3 zapreminska procenta [34,35].

TiO₂ se od gore navedenih oksida izdvaja zbog svojih katalitičkih osobina, netoksičnosti, niske cene i dostupnosti. U radu Junga (*Jung*) i saradnika je pokazano da dodatak TiO₂ značajno poboljšava kinetiku sorpcije vodonika u odnosu na čist MgH₂ [41]. Kroston (*Croston*) i saradnici su istraživali uticaj različitih parametara sinteze TiO₂ na njegova katalitička svojstva i pokazali su da se u zavisnosti od temperature kalcinacije dobijaju različite faze TiO₂ sa različitim veličinama površina [42]. Najniža temperatura desorpcije se postiže za amorfnu fazu, koja ima i najveću površinu. Pandey (*Pandey*) sa saradnicima je pokazao da je veličina čestica TiO₂ značajan faktor koji utiče na smanjenje energije aktivacije [43].

Interakcija vodonika sa titan dioksidom je predmet mnogih studija zbog neobičnog ponašanja. Naime, Jin (*Yin*) i saradnici su istraživali pokrivenost površine (110) rutil TiO₂ vodonikom pod različitim eksperimentalnim uslovima [44]. Dobili su da je maksimalna pokrivenost površine sa monoslojem vodonika samo 70% na sobnoj

temperaturi, bez obzira na primenjen parcijalni pritisak vodonika. Rezultati su potvrđeni skenirajućom tunelskom mikroskopijom (STM) i visoko-rezolutivnom spektroskopijom gubitkom energije elektrona (HREELS). Ova grupa je potvrdila da usled zagrevanja hidriranog uzorka atomi vodonika migriraju u dubinu uzorka. Ovo je neobično ponašanje u poređenju sa ostalim oksidima jer je desorpcija vodonika (u obliku H_2 ili H_2O) u gasnu fazu uobičajena u toku zagrevanja hidriranih oksidnih površina. Ove rezultate su potvrdili Kovalski (*Kowalski*) i saradnici [45].

1.1.3.3 Teorijska razmatrenja destabilizacije rešetke MgH_2 dodatkom 3d metala

Čen (*Chen*) i saradnici su teorijski istraživali uticaj Pd, i nekih 3d i 4d prelaznih metala na elektronsku strukturu MgH_2 . Došli su do zaključka da je interakcija između Mg i H, ili metala i H, dominantna kao i da je veza 70 % jonskog karaktera, ali i da je 30 % udela kovalentnosti u vezi odgovorno za osetljivost sistema na dodatak metala u matricu magnezijum hidrida. Izračunate razlike entalpija formiranja čistog MgH_2 i MgH_2 legiranog metalom pokazuju koji metali mogu poboljšati kinetiku hidriranja MgH_2 . Na stabilnost MgH_2 najviše su uticali Pd i 3d prelazni metali Co, Cr, Cu, Ni i Fe, što je u saglasnosti sa rezultatima drugih istraživačkih grupa [46].

Još jedno teorijsko istraživanje pokazuje da dodatak Ti i Co u količini od 10 mas.% dovodi do destabilizacije MgH_2 . Veza Ti-H i Co-H je jača od Mg-H veze što dovodi do slabljenja veza u drugoj i trećoj koordinaciji oko atoma Ti, tj. Co, što dalje ima za posledicu destabilizaciju jedinjenja MgH_2 [47].

Zang (*Zhang*) i saradnici su ispitivali uticaj Ti i Ni na termodinamiku dehidriranja MgH_2 i zaključili da oba dopanta snižavaju entalpiju i temperaturu desorpcije vodonika, ali je efekat Ni izraženiji. Poboljšanje je pripisano pomeranju atoma u kristalnoj rešetki MgH_2 izazvanom usled dodatka dopanta. Na osnovu analize elektronske strukture zaključeno je da uži energijski procep u blizini Fermijeveg nivoa i očigledniji kovalentni karakter veze Ti-H i Ni-H dopiranih sistema je povezan sa boljom termodinamikom dehidriranja MgH_2 [48].

Studija u kojoj su ispitivana svojstva dehidriranja (001) površine MgH_2 dopirane metalima je pokazala da su preferabilni položaji za Al i Ti položaji atoma Mg, tj. dolazi

do njegove supstitucije, dok Mn i Ni zauzimaju intersticijalne položaje [49]. Ista grupa je ispitala svojstva dehidriranja (110) površine MgH_2 i kao rezultat dobila da dodati atom Al preferira supstituciju sa atomom Mg, dok su intersticijalni položaji povoljniji za Ti, Mg i Ni [50]. Aluminijum u matrici MgH_2 ima veliku mogućnost za formiranje Al-Mg klastera usled čega slabe interakcije između atoma vodonika i magnezijuma. Ti ima tendenciju da interaguje sa dva susedna atoma vodonika, sa mogućnošću stvaranja TiH_2 faze, usled čega dolazi do destabilizacije matrice vodonika u sistemu. Mn preferira intersticijalne položaje u blizini površine čime narušava strukturu površine, ali i formira Mn-H klaster sa strukturom sličnom Mg_3MnH_7 fazi ali sa slabijom interakcijom među atomima. Ni u intersticijalnom položaju ima veliku verovatnoću za formiranje Ni-H klastera što može dovesti do formiranja Mg_2NiH_4 faze, koja je manje stabilna od MgH_2 .

1.1.4 Tanki filmovi na osnovi magnezijuma kao način sinteze nanostrukturnih materijala

U novije vreme, magnezijum hidrid u obliku tankih filmova privlači sve veću pažnju zbog jednostavnog načina sinteze i niske reaktivnosti. Sa druge strane tanki filmovi omogućavaju da se na kontrolisan način menja mikrostruktura i međufazna granica hidrid/metal i na taj način utiče na desorpciju vodonika [51].

Dosadašnja ispitivanja nisu konzistentna i kada su u pitanju dobijene energije aktivacije, ali i mehanizmi koji su odgovorni za desorpciju sa tankih filmova MgH_2 i MgH_2/Pd variraju [52,53].

Baravi (*Barawi*) sa saradnicima je ispitala proces apsorpcije i desorpcije vodonika nanokristalnih filmove magnezijuma različite debljine od 45 do 900 nm, formiranih na supstratu SiO_2 . Pokazano je da se vodonik iz filmova otpušta na nešto nižoj temperaturi (405 - 435 °C) nego iz praškastih uzoraka čistog MgH_2 (450 °C) i da kod filmova debljih od 150 nm na proces desorpcije utiču Mg_2Si i MgO faze koje se formiraju u toku hidriranja. Takođe je pokazano da je proces desorpcije kontrolisan nukleacijom i rastom kristala, što je slučaj i kod praha MgH_2 [52]. Ku (Qu) sa saradnicima je istraživao Pd-Mg-Pd tanke filmove sa različitom debljinom magnezijuma i pokazao da kinetika sorpcije vodonika zavisi od debljine sloja Mg. Kod

slojeva Mg tanjih od 60 nm, formiranje hidrida, kao i desorpcija vodonika, se odvija skoro trenutno na sobnoj temperaturi, zbog čega je zaključeno da proces difuzije ima značajnu ulogu u sorpciji vodonika [54].

Filmove magnezijum hidrida debljine 100 i 300 nm na koje je deponovan sloj paladijuma od 10 nm proučavao je Ares (*Ares*) sa saradnicima. Dekompozicija filmova MgH_2 , praćena termalnom desorpcijom, dešava se na temperaturi od oko 148 °C, što je znatno niže nego za filmove bez Pd. Uticaj debljine filma i veličina kristalita na temperaturu desorpcije nije primećen. Proces desorpcije vodonika je termodinamički kontrolisan nukleacijom i rastom kristala ili 2D-međufaznim mehanizmom sa prividnom energijom aktivacije od 135 ± 20 kJ/mol H_2 , što je vrednost energije kao za čist mleveni prah MgH_2 [55].

Tanki filmovi Mg dopirani malom količinom gvožđa (nekoliko at.% Fe) mogu brzo i reverzibilno apsorbovati do 7 mas.% vodonika na temperaturama i pritiscima pogodnim za skladištenje vodonika. Ispitivanje filmova Mg-4 at.% Fe debljine 600 nm, prekrivenih sa 6 nm Pd, pokazalo je da oni imaju sposobnost brzog cikliranja i na temperaturi od 150 °C potreban je 1 min da bi došlo do potpunog punjenja sistema vodonikom. Prividna energija aktivacije za hidriranje je znatno niža, 56 kJ/mol, nego za filmove magnezijuma bez dopanta. Zaključeno je da mehanizam zavisi od difuzije vodonika duž granice zrna MgH_2 , kao i za nedopiran film [56].

MgH_2 filmovi debljine 300 nm su bombardovani Ar^{4+} jonima energije 60 keV sa fluencijom 10^{15} jon/cm² kako bi se prouzrokovala dobro definisana distribucija defekata po dubini filma. Pokazano je da veličina, oblik i koncentracija Mg nukleusa koji se formiraju u toku desorpcije vodonika iz filma zavise od karakteristika i distribucije indukovanih defekata, ali da jonsko bombardovanje ne prouzrokuje značajnu desorpciju vodonika [57].

1.1.4.1 Teorijsko razmatranje interakcije vodonika na međupovršini hidrid/aditiv

Pored eksperimentalnih [58], rađena su i teorijska istraživanja međufazne granice MgH_2/Mg kako bi se shvatio katalitički uticaj metalnih oksida na reakciju desorpcije magnezijum hidrida [59]. Teorijsko istraživanje u kome su izučavana

strukturna stabilnost različitih dodirnih površina magnezijuma i magnezijum hidrida je urađeno od strane Tanga (*Tang*) i saradnika [59]. U ovom istraživanju su razmatrani površinska energija dve faze, konstanta rešetke i relativan položaj dve faze. Pokazano je da energija različitih površina Mg i MgH₂ snažno utiče na međufaznu energiju sa jedne strane, dok sa druge strane uticaj na stabilnost celog sistema imaju konstanta rešetke i relativni položaj dve faze. Takođe je pokazano da od stabilnosti MgH₂/Mg međufazne granice zavisi vezivanje vodonika za magnezijum. Pretpostavlja se da međufazna granica MgH₂/Mg igra odlučujuću ulogu u difuziji vodonika u toku njegove apsorpcije i desorpcije iz sistema. Proračunima elektronske strukture su određena ravnotežna svojstva i ponašanje površina Mg i MgH₂ u smislu strukturne deformacije i ukupne energije sistema, nakon čega je konstruisan sistem MgH₂/Mg koristeći potpuno relaksirane površine (010) Mg i (110) MgH₂ [60]. Rezultati simulirane molekularne dinamike sistema MgH₂/Mg na različitim temperaturama koje opisuju proces desorpcije se dobro slažu sa eksperimentalnim rezultatima. Dodatkom gvožđa u sistem MgH₂/Mg ispitana je njegova uloga kao katalizatora u procesu desorpcije vodonika [61]. Na osnovu energije formiranja i analize strukturnih podataka određen je uticaj gvožđa na temperaturu desorpcije. U proračunima molekularne dinamike dobijeno je sniženje temperature desorpcije u odnosu na sistem bez aditiva što je u saglasnosti sa eksperimentalnim podacima. Dodatkom nikla u pomenuti MgH₂/Mg sistem takođe dolazi do destabilizacije atomske strukture jer atom nikla privlači i atome H i Mg što povećava lokalnu koordinaciju i stvara prazninu na većim rastojanjima. Simulacija molekularne dinamike je potvrdila eksperimentalno dobijene podatke koji kažu da Ni, slično kao i Fe, snižava temperaturu desorpcije vodonika [62]. Nekoliko numeričkih studija kretanja vodonika kroz oksidnu površinu je urađeno sa ciljem da se razume mehanizam ove reakcije [63-65].

2 CILJ RADA

Magnezijum hidrid ima sporu kinetiku desorpcije i visoku temperaturu dekompozicije [2] pa teško može da zadovolji visoke kriterijume za ekonomski isplative materijale za čuvanje vodonika koje je postavila Američka agencija za energiju (DOE). Uprkos navedenim nedostacima, glavna motivacija za izučavanje materijala na osnovi magnezijum hidrida jeste činjenica da je jeftin i osmi najzastupljeniji element u Zemljinoj kori [13], kao i da poseduje visoku gravimetrijsku (7,6 mas. %) i volumetrijsku gustinu ($121 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$) vodonika.

Dosadašnja, kako eksperimentalna [19,20], tako i teorijska [47,66-68] istraživanja bavila su se destabilizacijom rešetke magnezijum hidrida mehaničkim mlevenjem ili jonskim bombardovanjem [27-29] kako bi se uveli defekti i skratio difuzioni put za vodonik kroz matricu hidrida ili uveli aditivi koji bi delovali kao katalizatori za reakciju desorpcije [21,23,24]. Sama reakcija sorpcije je kompleksna i sastoji se od nekoliko stupnjeva: približavanje molekula vodonika površini, fizisorpcija, disocijacija molekula vodonika, hemisorpcija, prodiranje vodonika u potpovršinske slojeve i difuzija vodonika u dubinu materijala. Svaki od ovih stupnjeva može biti limitirajući stupanj za ukupnu reakciju, a mehaničko mlevenje, jonsko bombardovanje ili hemijska aktivacija utiču samo na neki od ovih stupnjeva. U procesu prodiranja u potpovršinske slojeve i difuzije u dubinu materijala stvara se međufazna granica metal/hidrid koja takođe predstavlja energetska barijeru za reakciju desorpcije. Stoga je cilj ove teze bio da se multidisciplinarnim pristupom kroz eksperiment na prahovima i filmovima kao i kroz teorijsko ispitivanje i simulacije da odgovor na pitanja kako aditivi utiču na mehanizam desorpcije vodonika i da li i na koji način međufazna granica utiče na reakciju desorpcije, kao i da se predlože načini kako da se reakcija ubrza. Kao aditiv je izabran titan dioksid zbog netoksičnosti, niske cene i dostupnosti [43]. Dosadašnja istraživanja su pokazala da TiO_2 kao dopant značajno poboljšava kinetiku sorpcije vodonika u odnosu na čist MgH_2 tako što utiče na snižavanje energije aktivacije za desorpciju vodonika [34,35,43]. Nije jasno, međutim, kako i da li kristalna struktura aditiva utiče na reakciju desorpcije vodonika iz MgH_2 .

Stoga je cilj eksperimentalnog dela teze bio da se detaljno ispita uticaj kristalne strukture TiO_2 kao aditiva na desorpcione karakteristike materijala. Tanki filmovi

magnezijum hidrida prekriveni amorfnim tankim filmom titan dioksida su sintetisani sa ciljem lakšeg direktnog praćenja prolaska vodonika iz hidrida kroz međufaznu granicu $\text{MgH}_2/\text{TiO}_2$ i uticaja oksida na proces migracije vodonika.

Kao što smo napomenuli u uvodu, teorijski proračuni, pored entalpije formiranja, ravnotežnih položaja atoma, njihovih međusobnih rastojanja u kristalnoj rešetki i energetske bilansa reakcija mogu dati podatke i o kinetičkim parametrima reakcije. Najčešće se prate promene energije aktivacije pri dodavanju katalizatora [39], kao i najverovatniji reakcioni put. Stoga je cilj ove teze i da se pomoću proračuna zasnovanih na teoriji funkcionala gustine detaljno ispita kakve efekte ima rutil TiO_2 na proces dehidriranja magnezijum hidrida ako se nalazi kao aditiv odnosno katalizator na međufaznoj granici na različitim temperaturama i prati migracija vodonika kroz matricu TiO_2 .

3 TEORIJSKO – EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Teorijske osnove proračuna

3.1.1 Šredingerova jednačina

Šredingerova (*Schrödinger*) jednačina je osnovna dinamička jednačina kvantne mehanike i daje kompletan opis evolucije stanja kvantnog sistema u vremenu. Sve informacije koje se odnose na posmatrani kvantni sistem se mogu odrediti ako se jednačina u potpunosti može rešiti. Ova jednačina opisuje i talasnu i čestičnu prirodu elektrona, pomoću talasne funkcije Ψ i ukupne energije sistema E .

Vremenski zavisna Šredingerova jednačina je po obliku difuziona diferencijalna jednačina i može se zapisati u obliku:

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3.1)$$

gde je H Hamiltonov operator, hamiltonijan, kvantnomehanički operator koji sadrži sve energijske doprinose u sistemu koji se opisuje. Talasna funkcija $\Psi(\vec{R}, \vec{r}, \sigma_e, t)$ je funkcija položaja jezgara \vec{R} i elektrona \vec{r} , elektronskih spinova σ_e i vremena t . Ako posmatramo sistem od M jezgara sa naelektrisanjem Z_A i N elektrona u odsustvu spoljašnjeg polja, hamiltonijan, izražen u atomskim jedinicama ($m_e \equiv 1$, $e \equiv 1$, $\hbar \equiv 1$, gde je m_e masa elektrona, e apsolutna vrednost naelektrisanja elektrona, a \hbar Plankova konstanta h podeljena sa 2π , $\hbar = h/2\pi$) ima oblik:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3.2)$$

gde je:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \quad (3.3)$$

redom, operator kinetičke energije elektrona i jezgara. Operator potencijalne energije:

$$\hat{V} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} = \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (3.4)$$

redom opisuje Kulonove interakcije jezgro-elektron, elektron-elektron i jezgro-jezgro. Ovako definisan Hamiltonijan je vremenski nezavisan, što omogućava razdvajanje promenljivih, pa se talasna funkcija može napisati kao:

$$\Psi(t) = \psi e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \quad (3.5)$$

gde ψ ne zavisi od vremena, a vremenski nezavisan deo talasne funkcije svodi se na svojstveni problem hamiltonijana i nalaženje svojstvenih vektora (stacionarna stanja sistema) za sve svojstvene vrednosti energije, tako da Šredingerova jednačina dobija oblik:

$$H\psi = E\psi. \quad (3.6)$$

Ako je potencijal nezavisan od vremena i sistem se nalazi u stanju sa ukupnom energijom E , sve što je potrebno da se konstruiše vremenski zavisna talasna funkcija je da se rešenje vremenski nezavisne Šredingerove jednačine (stacionarno stanje) pomnoži sa $e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$ što predstavlja prostu faznu modulaciju. [69]

3.1.2 Born-Openhajmerova aproksimacija

Šredingerova jednačina za sistem jezgara i elektrona definisana u prethodnom poglavlju ima važno ograničenje: egzaktno rešenje je nemoguće naći zbog izrazite kompleksnosti problema. Potrebno je pojednostaviti problem, a prvi korak je Born-Openhajmerova (*Born-Oppenheimer*) aproksimacija. Naime, mase jezgara su znatno veće od masa elektrona, pa se može smatrati da je odgovor elektronskog podsistema na svaku promenu položaja jezgara trenutna. Dakle, sa priličnom tačnošću možemo pretpostaviti da se elektroni kreću u polju nepokretnih jezgara, pa kinetičku energiju jezgara (prvi član u 3.4) možemo zanemariti, dok je jezgo-jezgro odbojni član u potencijalu (treći član u 3.4) konstantan.

Kada pomenuta dva člana uklonimo u hamiltonijanu, dobijamo elektronski Hamiltonijan i elektronsku Šredingerovu jednačinu:

$$H_e \psi_e(r_i, R_A) = E_e(R_A) \psi_e(r_i, R_A). \quad (3.7)$$

Elektronska talasna funkcija zavisi od položaja jezgara samo parametarski, u smislu da različite elektronske funkcije odgovaraju različitim položajima jezgara. Isto važi i za

ukupnu elektronsku energiju koja je konstantna za datu prostornu konfiguraciju jezgara. Elektronski hamiltonijan se razlikuje od ukupnog hamiltonijana po tome što ne uključuje kinetičku energiju jezgara. Međutim, ukupna energija sistema je jednaka zbiru energije kretanja jezgara i elektronske energije, uključujući potencijalnu energiju odbijanja između jezgara.

3.1.3 Harti-Fokova aproksimacija

Iako Born-Openhajmerova aproksimacija značajno pojednostavljuje problem, tako dobijena elektronska Šredingerova jednačina je i dalje suviše složena, pre svega zbog elektron-elektron interakcije. Postoji nekoliko metoda koji se koriste za rešavanje ovog problema.

U Hartrijevom (*Hartree*) metodu stvarne (parne) interakcije elektrona zamenjuju se sa interakcijama svakog od N pojedinačnih elektrona sa usrednjenim poljem koje proizvodi ostalih $N-1$ elektrona. Tako se višečestična talasna funkcija može zameniti proizvodom ortonormalnih jednočestičnih molekularnih orbitala koje predstavljaju elektrone koji se kreću nezavisno u usrednjenom polju svih ostalih elektrona sistema. Hartijeva funkcija za N -elektronski sistem je jednostavan proizvod doprinosa pojedinih elektrona:

$$\psi = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)\dots\chi_N(\vec{x}_N) \quad (3.8)$$

gde je $\chi_i(\vec{x}_i)$ jednoelektronska spinska orbitala. Svaka χ_i je ortonormirani proizvod prostorne i spinske funkcije, koji zavisi od prostorno-spinske koordinate \vec{x} , kombinacije položaja elektrona \vec{r} i njegovog spina \vec{s} .

Fok (*Fock*) je pokazao da su Hartrijeve talasne funkcije nepotpune jer ne uzimaju u obzir Paulijev princip isključenja, tj. nisu antisimetrične u odnosu na zamenu elektrona. Fok je pokazao kako se Hartrijev proizvod može učiniti antisimetričnim odgovarajućim sabiranjem i oduzimanjem svih mogućih permutacija Hartrijevog proizvoda. Kasnije je Slejter (Slater) pokazao da je rezultujuća Harti-Fokova (Hartree-Fock, HF) talasna funkcija determinanta matrice:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.9)$$

gde faktor ispred determinante normalizuje funkciju.

Kako HF teorija pretpostavlja da se elektron kreće u potencijalu koji je srednja vrednost potencijala svih ostalih elektrona i jezgara, tako da se talasna funkcija kojom počinje iterativni ciklus mora zadati unapred. Optimalna talasna funkcija se onda nalazi iterativnim rešavanjem Šredingerove jednačine, uz uslov da E_{tot} bude minimalna. Varijacioni metod zahteva da probna funkcija bude dovoljno "blizu" tražene minimalne vrednosti energije, kako sistem ne bi konvergirao ka elektronskom stanju koje odgovara lokalnom minimumu nekog metastabilnog stanja. Obzirom da uspešnost HF metoda presudno zavisi od izbora probne talasne funkcije, značajan deo istraživanja u oblasti bio je usmeren ka njenoj optimizaciji. Kao najbolji izbor za probnu funkciju pokazala se funkcija formirana kao superpozicija atomskih gustina. HF metod daje veoma dobre rezultate za atome i molekule, ali je manje tačan za proračune u čvrstom stanju, s obzirom da daje egzaktno opis izmene i potpun tretman samointerakcije sa jedne, ali samo delimično isključuje korelacione efekte, sa druge strane.

3.1.3.1 Korelaciona energija

Kao što je već naglašeno, velika slabost HF teorije je neodgovarajući tretman korelacije u kretanju elektrona različitih spinova, dok su elektroni istih spinova delimično korelisani. To dovodi do HF energija većih od predviđenih nerelativističkih vrednosti. Ova razlika u energiji upravo definiše vrednost korelacione energije:

$$E_c = E - E_{HF} \quad (3.10)$$

ali ne i njen analitički oblik.

Nažalost, promena ukupne energije u hemijskim procesima je vrlo često reda veličine korelacione energije, a sama korelaciona energija se može značajno promeniti u mnogim hemijskim procesima. Za poređenje energija različitih faza nekog sistema često

su potrebne veće tačnosti. HF metod se pokazao uspešnim kod struktura u lokalnoj ravnoteži, međutim za procese pri kojima dolazi do drastične preraspodele naelektrisanja, kao što su kidanja i formiranja veza ili ekscitacije sistema, metod nije pouzdan. Metod interakcije konfiguracija (CI) se najčešće koristi kako bi se rešio ovaj problem. U CI metodu talasne funkcije se predstavljaju kao linearna kombinacija Slejterovih determinanti. Različite Slejterove determinante se nazivaju konfiguracije. One su obično dobijene HF metodom ali uključuju i orbitale koje su nepopunjene u Hartri-Fokovoj talasnoj funkciji osnovnog stanja sistema.

3.1.4 Teorija funkcionala gustine naelektrisanja

Teorija funkcionala gustine naelektrisanja (Density Functional Theory - DFT) je kvantno-mehanička teorija koja se izuzetno uspešno koristi za ispitivanje strukture višestrukih sistema (između ostalih i elektronskih sistema u čvrstom stanju). Svojstva elektronskog sistema mogu se u potpunosti definisati preko veličina koje su funkcionalne gustine naelektrisanja, čime se drastično smanjuje dimenzionalnost problema i čemu DFT ponajviše duguje svoju uspešnost. To znači da DFT metod izračunava energije direktno u funkciji jedne skalarne veličine, gustine naelektrisanja:

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\psi(x_1, x_2 \dots x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (3.11)$$

gde $\rho(r)$ predstavlja verovatnoću nalaženja bilo kog elektrona proizvoljnog spina unutar zapremine dr i strogo govoreći predstavlja gustinu verovatnoće. To je pozitivna funkcija za koju važi:

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (3.12)$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (3.13)$$

$$\lim_{r_A \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (3.14)$$

Ako je poznata elektronska gustina $\rho(r)$, tada se položaji jezgara mogu naći iz oblika funkcionalne zavisnosti $\rho(r)$. Promena vrednosti funkcije elektronske gustine na mestu jezgra A mora zadovoljiti uslov

$$\left. \frac{\partial}{\partial r_A} \bar{\rho}(r_A) \right|_{r_A=0} = -2Z_A \bar{\rho}_0 \quad (3.15)$$

gde $\bar{\rho}$ označava radijalno usrednjenu vrednost gustine naelektrisanja.

Teorija funkcionala gustine naelektrisanja (DFT) i metodi proračuna zasnovani na njenim pretpostavkama su dominantni u numeričkim metodama fizike čvrstog stanja i kvantne hemije.

3.1.4.1 Teoreme Hoenberga i Kona

Osnove DFT teorije postavili su Hoenberg (*Hohenberg*) i Kon (*Kohn*) pomoću dve teoreme 1964 godine [70].

Hamiltonijan koji odgovara jednačini (3.7) je oblika:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{ext}(r_i) - \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3.16)$$

i potpuno je definisan spoljnim potencijalom $V_{ext}(r_i)$.

Prva teorema Hoenberga i Kona tvrdi da je za nedegenerisano osnovno stanje, spoljni potencijal do na aditivnu konstantu određen elektronskom gustinom $\rho(\vec{r})$. Direktna posledica ovog tvrđenja je da je očekivana vrednost bilo koje varijable \hat{O} u osnovnom stanju sistema jedinstveni funkcional elektronske gustine:

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho]. \quad (3.17)$$

Druga teorema u teoriju uvodi varijacioni princip; za proizvoljnu probnu gustinu $\tilde{\rho}(r)$, takvu da je $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ i $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$ važi:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (3.18)$$

gde je E_0 osnovno stanje sistema, a $E[\tilde{\rho}]$ energija kao funkcional probne gustine. $E[\tilde{\rho}]$ je oblika (zamenimo $\hat{O} = \hat{H}$):

$$E[\tilde{\rho}] = \underbrace{\langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle}_{F_{HK}} + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.19)$$

gde su \hat{T} i \hat{V} tačni funkcionali kinetičke energije i elektron-elektron interakcije a F_{HK} član univerzalan za bilo koji višeelektronski sistem. Tačan izraz za funkcional Hoenberga i Kona F_{HK} nije poznat, ali teorema tvrdi da on postoji i da može biti iskorišćen za opis bilo kog atoma, molekula ili kristala.

3.1.4.2 Kon-Šamove jednačine

Korelaciona energija je definisana kao onaj deo totalne energije koji je prisutan u tačnom rešenju svojstvenog problema sistema, a odsutan u HF rešenju. Funkcionalni ukupne energije koji odgovaraju egzaktnom i HF hamiltonijanu su:

$$E_e = T + V \quad (3.20)$$

$$E_{HF} = T_0 + \underbrace{V_H + V_x}_V \quad (3.21)$$

gde su T i V tačni funkcionali kinetičke energije i međusobne elektronske interakcije, T_0 je funkcional kinetičke energije neinteragujućeg elektronskog gasa, V_H je Hartrijeva (čista Kulonova elektron-elektron interakcija), a V_x izmenski doprinos potencijalnoj energiji. Funkcional za korelacioni doprinos potencijalnoj energiji je:

$$V_c = T - T_0. \quad (3.23)$$

Izmenski doprinos potencijalnoj energiji prisutan je u HF, a odsutan u Hartrijevom rešenju svojstvenog problema sistema. Pošto je Hartrijeva energija definisana kao:

$$E_H = T_0 + V_H \quad (3.24)$$

sledi da se izmenski doprinos može formulisati kao:

$$V_x = V - V_H. \quad (3.25)$$

Sada se može prepisati funkcional Hoengberga i Kona u obliku:

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\ &= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V - V_H)}_{V_x} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{(V_x - V_c)}_{V_{xc}} \end{aligned} \quad (3.26)$$

gde je V_{xc} funkcional izmensko-korelacione energije sistema, čiji oblik nije eksplicitno poznat, jer sadrži komplikovane izmenske i korelacione doprinose. Oblik V_{xc} se može pretpostaviti što dozvoljava da se odredi funkcional totalne energije kao:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (3.27)$$

On se može interpretirati kao funkcional energije klasičnog neinteragujućeg elektronskog gasa koji se nalazi pod dejstvom dva spoljna potencijala: jednog koji potiče od jezgara ($V_{ext}[\rho]$) i drugog koji potiče od izmenskih i korelacionih efekata ($V_{xc}[\rho]$). Odgovarajući tzv. Kon-Šamov (*Kohn-Sham-ov*) hamiltonijan je:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{KS} &= \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \\ &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext}\end{aligned}\quad (3.28)$$

gde je izmensko-korelacioni potencijal dat kao izvod funkcionala:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}.\quad (3.29)$$

Sada se može navesti teorema Kona i Šama: egzaktna elektronska gustina osnovnog stanja sistema se može napisati kao:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r})\quad (3.30)$$

gde su jednočestične talasne funkcije $\phi_i(\vec{r})$ date kao rešenja Kon-Šamovih jednačina koja daju najnižu energiju sistema

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (i = 1, \dots, N)\quad (3.31)$$

Umesto da rešavamo klasičnu Šredingerovu jednačinu i sistem spregnutih diferencijalnih jednačina, rešavamo set nezavisnih jednočestičnih svojstvenih problema. Ove jednočestične talasne funkcije ne predstavljaju talasne funkcije elektrona već opisuju kvazičestice koje nemaju neposredni fizički smisao. Fizički smisao ima samo ukupna gustina ovih kvazičestica i ona je jednaka gustini elektrona realnog sistema u osnovnom stanju [71].

3.1.4.3 Izmensko-korelacioni funkcional

Osim što koristi nezaobilaznu Born-Openhajmerovu aproksimaciju, Kon-Šamov pristup prikazan u prethodnom poglavlju je egzaktan. Međutim, u samom pristupu postoji problem koji je vezan za činjenicu da ne znamo tačan oblik izmensko-korelacionog funkcionala. Uobičajeno i široko prihvaćeno je rešenje tog problema

pomoću aproksimacije lokalne gustine, koja pretpostavlja da je izmensko-korelacioni funkcional oblika:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.32)$$

gde je ε_{xc} poznata gustina izmensko-korelacione energije homogenog elektronskog gasa [70]. Ovo znači da izmensko-korelacioni deo energije koji potiče od gustine naelektrisanja ρ možemo izračunati tako što ćemo prostor podeliti na beskonačno male delove koji imaju konstantnu elektronsku gustinu. Svaki beskonačno mali deo doprinosi ukupnoj izmensko-korelacionoj energiji i posmatra se kao da je ispunjen homogenim elektronskim gasom koji u toj zapremini ima gustinu jednaku originalnoj gustini elektrona. Na osnovu same definicije LDA aproksimacije, može se očekivati da je ona dobra za materijale sa slabo promenljivom, skoro konstantnom gustinom elektrona. LDA se međutim pokazala uspešnom u mnogim realnim sistemima, gde pretpostavka o sporo ili slabo promenljivoj gustini elektrona nije opravdana.

Sledeći korak ka poboljšanju opisa izmensko-korelacionih efekata je uključivanje doprinosa koji ne zavise samo od lokalne gustine u datoj zapremini, već i od susednih zapremina, što je iskazano preko dodavanja gradijenta gustine. Ovo nas dovodi do generalisane gradijentne aproksimacije (GGA) koja, za razliku od LDA. GGA funkcionali mogu biti čisto teorijski, ali i semiempirijski, jer mogu da sadrže slobodne parametare koji se podešavaju prema eksperimentalnim vrednostima.

3.1.4.4 Bazisi, ravanski talasi i pseudopotencijali [72]

Sličnost između HF i KS jednačina znači da se matematički mogu rešavati na istovetan način, što podrazumeva nalaženje koeficijenata u razvoju jednočestičnih talasnih funkcija u nekom bazisnom setu:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P C_p^m \phi_p^b. \quad (3.33)$$

S obzirom da je prostor bazisnih funkcija teorijski beskonačan, potrebno je ograničiti se na neki njihov konačan broj koji „dovoljno dobro” opisuje određenu talasnu funkciju. Razvoj talasnih funkcija po nekom bazu svodi sistem Kon-Šamovih jednačina na standardni svojstveni problem:

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_P^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (3.34)$$

Matematički najjednostavniji ortogonalni bazisni set su ravanski talasi. Jedna od prednosti bazisa ravnanskih talasa je da je njihovu tačnost lako kontrolisati. Ovo je povezano sa činjenicom da se korišćenjem ovog bazisnog skupa ne pravi nikakva pretpostavka o tipu i obliku orbitala u prostoru. Problem je efikasnost ovakvog bazisa. U blizini jezgara talasne funkcije su brzo-oscilujuće i potreban je veliki broj ravnanskih talasa da ih dovoljno dobro opiše. Izlaz je nađen u uvođenju pseudopotencijala (PP) koji egzaktno opisuju samo međuprostor daleko od samih jezgara, gde su talasne funkcije slabo i sporo oscilujuće, dok se oblast u blizini jezgra obično opisuje konstantom ili sporo varirajućom funkcijom. Elektronske talasne funkcije bliže jezgru zamenjuju se atomskim rešenjima Šredingerove jednačine, a ovo je tzv. Aproksimacija zamrznutog kora [73]. Mera razdvajanja ove dve oblasti je poluprečnik odsecanja. Mera veličine i i kompleksnosti seta bazisnih talasa je energija odsecanja. Što je poluprečnik odsecanja manji, to je veći udeo brzo oscilujućih funkcija. Zamena atomskim rešenjima Šredingerove jednačine se opravdava činjenicom da je region blizu jezgra ionako sakriven od spoljnih oblasti gde se dešavaju elektronske interakcije u kondenzovanom stanju, pa se elektroni ne ponašaju suviše različito od elektrona izolovanih atoma. Broj ravnanskih talasa potrebnih da opišu talasne funkcije u ovom slučaju je mnogo manji.

Metoda pseudopotencijala ima i svoja ograničenja. On nije primenjiv na region u blizini jezgra, i ne može da opiše promene u elektronskoj konfiguraciji jače vezanih elektrona u funkciji promena ponašanja valentnih elektrona usled formiranja hemijskih veza (hiperfina polja, pobuda duboko vezanih nivoa itd.). Bazisni setovi koje se često koriste pored pseudopotencijala su: prošireni ravanski talasi (APW), linearizovani prošireni ravanski talasi (LAPW), prošireni ravanski talasi sa lokalnim orbitalama (APW + lo) i projektorski prošireni talasi (PAW).

3.1.4.5 Metod proširenih ravanskih talasa

Metode sa bazisom proširenih ravanskih talasa razlikuju se od metode pseudopotencijala prvenstveno u tome što tretiraju sve elektrone u sistemu i ne koriste aproksimativne potencijale. Konstruisanje bazisnih setova je izvedeno podelom prostora kristalne rešetke: oko svakog atoma definišu se sfere određenog poluprečnika tzv. *muffin-tin* (MT) sfere (S_α), a prostor van njih je tzv. intersticijalna oblast (I). MT sfere se ne smeju preklapati i moraju da zadovolje uslov da skoro u potpunosti obuhvataju naelektrisanje ‘core’ elektrona, sa dozvoljenim “curenjem” naelektrisanja do nekoliko promila. Ovako definisana podela prostora nema fizički smisao i dobijeni rezultati ne bi smeli da приметно zavise od izbora poluprečnika MT sfera, što je još jedan kriterijum opravdanosti njihovog izbora. Unutar MT sfera poluprečnika r_{mt} potencijal je sferno simetričan u dovoljnoj meri, pa se bazisne funkcije dobijaju rešavanjem radijalnog dela Šredingerove jednačine (sa drugačijim graničnim uslovima, prilagođenim granici važenja rešenja), dok se intersticijalna oblast opisuje bazisom ravanskih talasa. Ova strategija se zove *proširivanje* – bazisne funkcije u intersticijalnoj oblasti su proširene funkcijama nalik atomskim unutar MT sfera.

U metodi proširenih ravanskih talasa (Augmented Plane Wave - APW) [74] talasna funkcija se razvija po bazisu koji je definisan prema podeli kristalne rešetke kako je prethodno objašnjeno. Prošireni ravanski talas koji se koristi u ekspanziji talasne funkcije je definisan na sledeći način:

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \left(\sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\theta', \varphi') \right) & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.35)$$

Ovaj bazisni set zavisi od \vec{k} , kao što je to slučaj i sa bazisom ravanskih talasa. V je zapremina jedinične ćelije. Y_m^l su sferni harmonici. $A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ i E su parametri koji se određuju. u_l^α su rešenja radijalnog dela Šredingerove jednačine slobodnog atoma α sa energijom E . Za slobodan atom, u_l^α teži nuli kada $r \rightarrow \infty$, čime se ograničava broj energija za koje je moguće naći rešenja u_l^α . Pošto ovaj uslov nije relevantan za funkcije u ovako definisanom bazisu, zbog toga ne postoji kvantizacija po glavnom kvantnom broju. Parametri $A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ se dobijaju iz uslova da bazisna funkcija mora biti neprekidna na površini MT sfere.

Glavni nedostatak APW bazisa je zavisnost od energije. Za iterativni postupak kojim se određuju svojstvena stanja, neophodno je pretpostaviti vrednost E koja je dovoljno blizu svojstvenoj vrednosti, a koju zapravo pokušavamo da odredimo. Kada se pronađe energija stanja za dato \vec{k} , postupak se započinje za narednu vrednost i tako dok se ne iscrpi skup izabranih vrednosti \vec{k} , kojih mora biti dovoljno za gusto i ravnomerno pokrivanje prve Brillouinove zone. Dakle, jedna dijagonalizacija ovom metodom daje jednu svojstvenu vrednost dok se npr. bazisom ravnanskih talasa jednom dijagonalizacijom dobija P svojstvenih vrednosti. U tom svetlu je jasno da je APW metod proračunski zahtevan, pa je stoga bilo neophodno unaprediti ga.

Linearizacijom APW metode dobija se efikasniji bazisni set koji ne zavisi od energije. To se postiže razvojem APW bazisnih funkcija oko neke odabrane fiksne vrednosti energije (obično težišta zone) u Tejlorov red i zadržavanjem samo prvog (linearnog) člana razvoja. LAPW bazisni set ima sledeću formu:

$$\phi_k^n(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} (A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)) Y_m^l(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.36)$$

Parametri u razvoju, $A_{l,m}^{\alpha,k+K}$ i $B_{l,m}^{\alpha,k+K}$ se dobijaju iz uslova da je bazisna funkcija neprekidna i diferencijabilna na površini MT sfere.

Linearizacija u ovoj metodi dovodi do pitanja koja je to vrednost E_0 “dobra” da opiše bazisne funkcije sa različitim vrednostima l . Kako l opisuje različite orbitale, tako se ne može koristiti ista vrednost E_0 , već se mora uzeti ona vrednost koja je težište svake zone ponaosob. Na taj način se greška uneta linearizacijom svodi na minimum.

Odsustvo atomskih graničnih uslova i nepostojanje kvantizacije po glavnom kvantnom broju unosi nedoumicu po pitanju stanja koja se značajno prostiru van MT sfere, a imaju energiju znatno nižu od valentnih stanja. Reč je o tzv. „*semi-core*“ stanjima koja zahtevaju poseban tretman jer ih LAPW bazis ne opisuje na adekvatan način. Dakle, ako imamo dva stanja sa istim l a različitim n , od kojih je jedno ‘*semi-core*’, ono se opisuje uvođenjem dodatnih orbitala. Ove orbitale se definišu za konkretan atom α sa određenim l i m , zovu se lokalne orbitale (LO) i predstavljaju dopunu LAPW bazisnim funkcijama:

$$\phi_{\alpha,LO}^{l,m}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ (A_{l,m}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{l,m}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha)) Y_m^l(\theta', \varphi') & r \in S_\alpha \end{cases}$$

Lokalna orbitala je nenulta samo unutar MT sfere, otuda i njen naziv. U MT sferi atoma α , energija $E_{1,l}$ se koristi kao u LAPW bazisu da opiše energetske više valentne stanje, dok se energijom $E_{2,l}$ opisuje niže stanje koje naginje ‘core’ stanjima. Lokalne orbitale nisu povezane sa ravanskim talasima u intersticijalnom prostoru, te stoga ne zavise od \vec{k} . Koeficijenti razvoja se dobijaju iz zahteva da LO bude normalizovana i da je na površini MT sfere vrednost funkcije i njenog prvog izvoda jednaka 0.

Uvođenjem lokalnih orbitala povećava se bazisni set, s tim što je broj LO ipak mali u poređenju sa brojem LAPW funkcija, pa je cenu koja se mora platiti zanemarljiva u odnosu na pouzdaniji rezultat.

3.1.4.6 Metod projektorski proširenih talasa

Bloch (*Blöchl*) je razvio metodu projektorski proširenih talasa (PAW - Projected Augmented Wave) kombinujući ideju pseudopotencijala (PP) sa LAPW metodom. Ovaj metod spaja *all electron* metode i metode pseudopotencijala, koji opisuju samo valentne elektrone. PAW metod je zasnovan na konzistentnoj teoriji reverzibilnih transformacija talasnih funkcija u numerički pogodniji oblik, nazvisan od energije i oblika potencijala. Štaviše, metod pseudopotencijala se može posmatrati kao aproksimacija metode projektorski proširenih talasa. U osnovi metoda je pronalaženje specifične linearne transformacije \mathcal{T} koja će prevesti realnu talasnu funkciju Ψ u numerički pogodniji oblik, takozvanu pomoćnu funkciju $\tilde{\Psi}$:

$$|\Psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}\rangle \quad (3.37)$$

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i \quad (3.38)$$

gde je koeficijent $c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle$. Linearna transformacija je oblika:

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \quad (3.39)$$

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (3.40)$$

All-electron parcijalni talasi ϕ_i konstruišu se na osnovu realnog atomskog potencijala. Pseudo parcijalni talasi $\tilde{\Phi}_i$ dobijaju se iz pseudopotencijala tako da zadovoljavaju tipičan uslov:

$$\phi_i(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \quad \text{za } |\vec{r} - \vec{R}| > r_c \quad (3.41)$$

Projektorske funkcije p_i su izabrane tako da zadovoljavaju:

$$\tilde{\Psi}(\vec{r}) = \sum_i \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad \text{za } |\vec{r} - \vec{R}| < r_c \quad (3.42)$$

Sama transformacija je zasnovana na definiciji atomskih sfera (oblasti „proširenja“) poluprečnika r_c oko pojedinačnih atoma sistema u kome parcijalni talasi ϕ_i formiraju bazis atomskih talasnih funkcija, $\tilde{\Phi}_i$ su pseudo parcijalni talasi dobijeni iz $\tilde{\phi}_i$, a \tilde{p}_i su dualne funkcije od $\tilde{\phi}_i$ koje se nazivaju projektori.

Na osnovu ove definicije, moguće je napisati svaku veličinu koja zavisi od Ψ (gustina naelektrisanja, energija,...) kao funkciju od $\tilde{\Psi}$ i naći je rešavanjem samo-usaglašenih jednačina. PAW proračun je sličan proračunu korišćenjem metode pseudopotencijala, s tim što specifični podaci za svaki atom sistema sadrže parcijalne talasne projektore. [75,76]

3.1.5 Molekularna dinamika

DFT metod može se kombinovati sa molekularnom dinamikom (MD) kako bi se obezbedio tačan opis termodinamičkih osobina i stabilnosti faza, atomske dinamike, hemijskih reakcija ili da se odrede odlike potencijalske površine.

Simulacije molekularne dinamike generišu trajektorije u faznom prostoru tretirajući jezgra na klasičan način i rešenje se može dobiti numeričkim integraljenjem Njutnovih jednačina kretanja. Rešenje jednačina se dobija numeričkom simulacijom koristeći diskretni vremenski korak Δt baziran na diskretnim jednačinama. U svakom vremenskom koraku t položaj svakog jezgra je napredovao do sledećeg vremenskog koraka $t+\Delta t$ zaviseći od sila ostalih jezgara u datom vremenskom koraku. Uprkos činjenici da su jednačine samo približno određene za konačno vreme Δt , energija je očuvana i simulacije su stabilne za vremenski duga računanja. Sile u sistemu su izvodi funkcije potencijalne energije što je odlična aproksimacija stvarnoj potencijalnoj

energiji sistema. Tačna funkcija potencijala često je nepoznata, posebno u slučajevima kada fizički nije jasno kako bi trebalo da izgleda oblik potencijalne funkcije. Da bismo uradili MD simulaciju u ovakvim sistemima potrebno je izračunati međunuklearne sile na drugačiji način, što se može uraditi pomoću kvantnomehaničkih proračuna (*ab initio* ili kvantna molekularna dinamika, AIMD/QMD). U ovom pristupu jezgra se i dalje tretiraju kao klasične čestice dok se sile koje deluju na njih izvode iz proračuna elektronske strukture. Na ovaj način se samo elektroni tretiraju kvantnomehanički, što je opravdano zbog velike razlike u masama elektrona i jezgara. Ukupna energija sistema interagujućih jona i elektrona je funkcija klasičnih promenljivih $\{R_I\}$ za jone i kvantnih promenljivih $\{\psi_i\}$ za elektrone. Za kretanje jezgara, tj. za svaki položaj jezgara rešavaju se elektronske jednačine sa zadatim konstantnim parametrima $\{R_I\}$ koji opisuju jezgra.

Car i Parrinello (Car, Parrinello) su unapredili ovaj pristup tako što su problem sveli na traženje minimalne energije elektrona uz istovremeno rešavanje jednačina kretanja jezgara, u okviru Born-Openhajmerove (adijabatske) aproksimacije. U CP pristupu ukupna Kon-Šamova energija je ustvari potencijalna energija koja zavisi od položaja jezgara. Sile dobijene iz energija u toku MD jezgara su kriterijum tačnosti koji definiše ovu vrstu proračuna. Da bi se rešio kvantni elektronski problem, uvodi se fiktivna kinetička energija elektronskog stanja (kao i fiktivna masa elektrona), što daje fiktivni lagranžijan za jezgra i elektrone:

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (2\mu) \int d\mathbf{r} |\dot{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E[\psi_i, \mathbf{R}_I] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left[\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right] \quad (3.43)$$

Rezultujuće jednačine kretanja su:

$$\mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = - \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, t) = -H \psi_i(\mathbf{r}, t) + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, t) \quad (3.44)$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = F_I = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3.45)$$

Ove jednačine se mogu rešiti koristeći Verleov algoritam, što se postiže rešavanjem jednačina za Λ_{ik} u svakom vremenskom koraku tako da su Kon-Šamove orbitale nezavisnih čestica ψ_i ortonormirane koristeći iterativni metod.

Prednost ove metode je da se vrši simulacija spregnutog kretanja jezgara i elektrona, što omogućava tretiranje termalnih kretanja i faznih transformacija, simulaciju tečnosti ali i brzog hlađenja (annealing) kojim se može pronaći stabilna struktura sistema. [76-78]

U QMD proračunima energija i sile se mogu izračunati direktno pomoću kvantne mehanike u svakoj tački trajektorije, jer trajektorija ne zahteva poznavanje potencijalne funkcije. Glavni nedostatak ove metode je velika zahtevnost u smislu kompjuterskih resursa.

3.1.6 Detalji proračuna

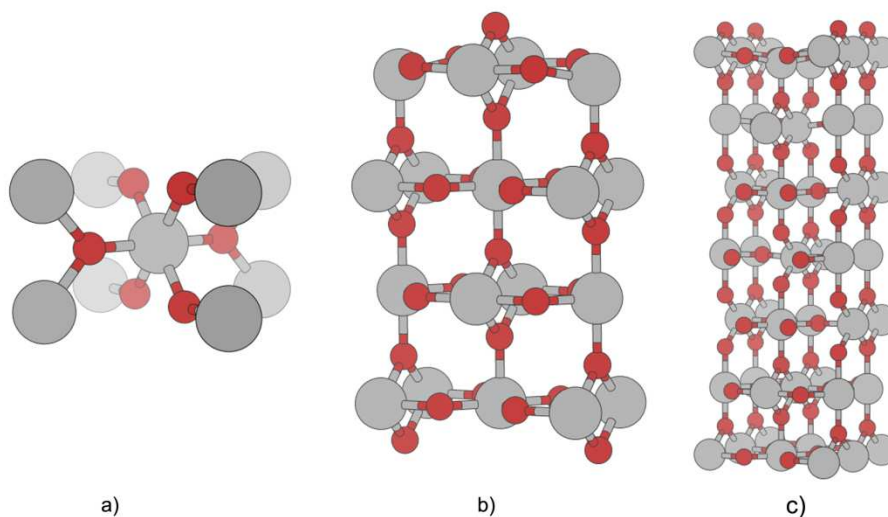
3.1.6.1 Atomski vodonik na (110) površini rutil TiO_2

Istraživanje ponašanja atomskog vodonika na (110) površini rutil TiO_2 i u njenoj blizini je urađeno koristeći metode dostupne u Abinit programskom paketu [79-81]. Korišćene su dve metode sa različitim bazisnim setovima: ravanski talasi sa Truljje-Martinovim (Troullier-Martins) pseudopotencijalima (PP) i projektorski prošireni talasi (PAW), pri čemu je za opis izmensko korelacionih efekata korišćena generalisana gradijentna aproksimacija sa dodatnim Habardovim (*Hubbard*) U članom (GGA+U). Habardov član je uveden zbog opisa lokalizovanih 3d stanja atoma titana, a za njegovu vrednost U_{eff} je izabrana energija od 7.2 eV [82]. Dve metode su korišćene radi upoređivanja njihovih prednosti i predviđanja rezultata. Ispitivanje efekta koncentracije vodonika u sistemu, kao i smanjenje interakcija između vodonika u susjednim superćelijama je takođe predmet istraživanja. Zapreminski proračuni su urađeni kako bi se proverila ispravnost izabranih metoda u slučaju sistema sa lokalizovanim ili jako koreliranim elektronima, kao što je slučaj kod TiO_2 .

Za ispitivanje interakcije vodonika sa TiO_2 konstruisane su dve superćelije: S- (1x1)(110) superćelija, ima 12 atomskih slojeva i 25 atoma, sa vodonikom, i korišćena je samo za PP proračune i L - (2x1)(110) superćelija je konstruisana tako da ima 21 atomski sloj i ukupno 85 atoma sa vodonikom, a korišćena je za PP i PAW proračune. Energija odsecanja bazisnih setova ravanskih talasa je bila 816 eV u svim slučajevima što je izabrano na osnovu testova konvergencije.

Superćelija je konstruisana pomoću prethodno potpuno relaksirane jedinične ćelije rutilnog TiO_2 (slika 3.1.a), tako što je jedinična ćelija rotirana oko z-ose za 45° kako bi se na površini dobila (110) ravan. Ovako rotirana jedinična ćelija je

upotrebljena kao strukturni šablon čijim ponavljanjem u pravcu z-ose su dobijene superćelije sa 12 i 21 atomskim slojem. Površina superćelije je dodatno odvojena od svojih periodičnih slika sa 15 Å vakuuma u pravcu normalnom na (110) površinu, što nije prikazano na slici 3.1. Ovako dobijene superćelije, manja (S – 1x1) i veća (L – 2x1), imaju dimenzije $a = 2,9812 \text{ \AA}$, $b = 6,6124 \text{ \AA}$, $c = 27,172 \text{ \AA}$, i $a = 5,9779 \text{ \AA}$, $b = 6,6124 \text{ \AA}$, $c = 37,0424 \text{ \AA}$, redom. Tri donja sloja su fiksirana i simuliraju zapreminu materijala u obe ćelije. Vodonikov atom gradi kratke OH veze sa kiseonikom i njegova difuzija se sastoji od skokova između susjednih atoma kiseonika. Proračuni su urađeni kako bi se dobile relaksirane strukture sa različitim položajima H atoma. H atom je vezan za atome O iz različitih atomskih slojeva i to do devetog sloja u slučaju manje ćelije i do četrnaestog sloja u slučaju veće ćelije (slika 3.1.b i 3.1.c). Vodonikov atom je postavljen u položaj koji se nalazi na rastojanju koje odgovara kratkoj OH vezi, na oko 1 Å.



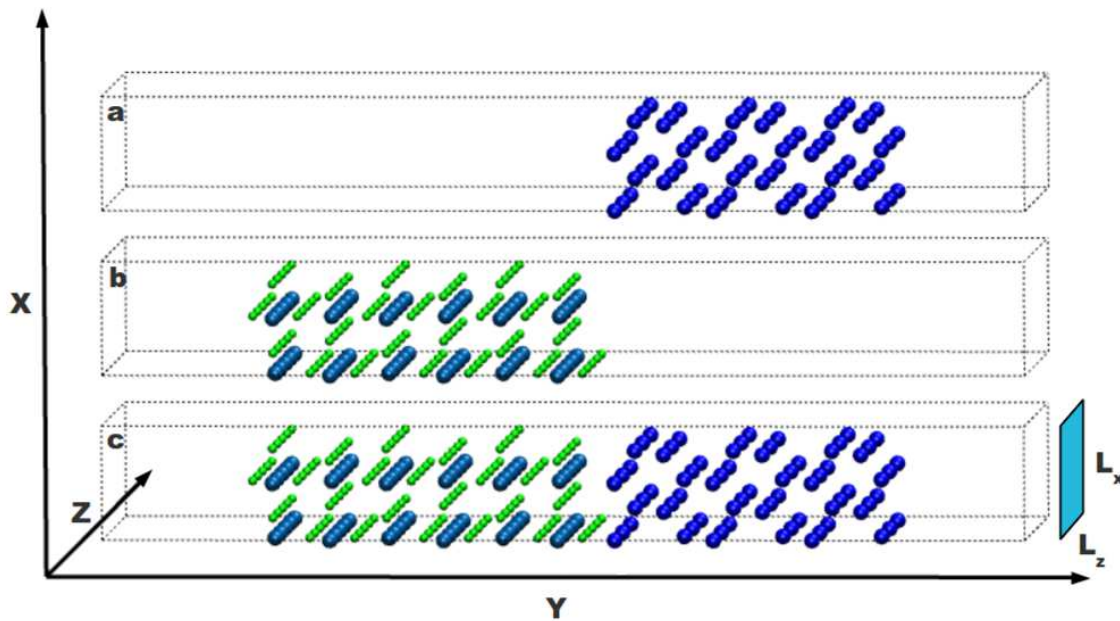
Slika 3.1. (a) Jedinična ćelija rutil TiO_2 , (b) (1x1) i (c) (2x1) (110) TiO_2 superćelija korišćena u proračunima (Ti atomi – sive, O atomi crvene sfere).

3.1.6.2 Međufazna površina MgH_2/Mg

Teorija funkcionala gustine naelektrisanja, zasnovana na ravanskim talasima/pseudopotencijalima, implementirana u CPMD (*Car-Parrinello* Molecular Dynamics) kod [77,83] je korišćena za izvođenje simulacije jonske relaksacije i molekularne dinamike sistema koji predstavlja međufaznu površinu MgH_2/Mg . CPMD programski

paket je instaliran na CRESCO-ENEAGRID sistemu računara visokih performansi [84]. Za sve atome (magnezijum, vodonik, titan i kiseonik) upotrebljeni su Trulije-Martins (*Trullier-Martins*) pseudopotencijali sa GGA izmenschkom-korelacijom uz PBE (*Perdew-Burke-Ernzerof*) aproksimaciju [85,86]. Elektronska talasna funkcija je prikazana bazisnim setom ravanskih talasa sa kinetičkom energijom odsecanja od 1090 eV. Kako bi se dobili rezultati simulacije molekularne dinamike u oblasti međufazne površine, napravljena je superćelija koja je uz pomoć periodičnih graničnih uslova (PBC – Periodic Boundary Conditions) beskonačno proširena i predstavlja pouzdanu aproksimaciju realnog sistema.

U rešetki Mg i MgH₂ izabrane su površine sa malim Milerovim indeksima koje se dobro poklapaju u smislu minimalnog neslaganja rešetki i ispunjenja periodičnih graničnih uslova. Proračunima elektronske strukture utvrđeno je da najbolje poklapanje ravan (110) MgH₂ ima sa ravnima (010) i (100) Mg. Sistem međufazne površine MgH₂/Mg je konstruisan koristeći dve slobodne potpuno relaksirane površine dobijene sečenjem kristalne rešetke duž ravni (110) MgH₂ i (010) Mg. Rastojanje između površina je menjano dok nije dostignut minimum ukupne energije celog sistema. Razmatrano je po šest slojeva atoma sa obe strane granice, tako da se superćelija sastoji od 132 atoma magnezijuma (60 u delu sa magnezijum hidridom i 72 u delu sa HCP magnezijumom) i 120 atoma vodonika (slika 3.2). Sa obe strane međufazne granice superćelija je dovoljno dugačka kako bi se u obzir uzele strukturne promene izazvane granicom faza kao i efekat relaksacije atoma u zapremini koji se oseća do trećeg ili četvrtog suseda [87]. Razmak između spoljašnjih površina Mg i MgH₂, koji simulira vakuum, je dugačak 2L_x što je dovoljno da ne dolazi do interakcije između ove dve površine. Dimenzije ovako formirane superćelije su L_x = 6,21 Å, L_y = 50,30 Å i L_z = 15,09 Å. Proračuni ukupne energije sistema na temperaturi od 0 K su uzeti za procenu stabilnosti međufazne granice, uz pažljivu primenu *ab initio* metode. Simulacije molekularne dinamike na konstantnoj temperaturi i konstantnoj zapremini su urađene pomoću Nose-Huoverovih (*Nosé-Hoover*) termostata [88,89].

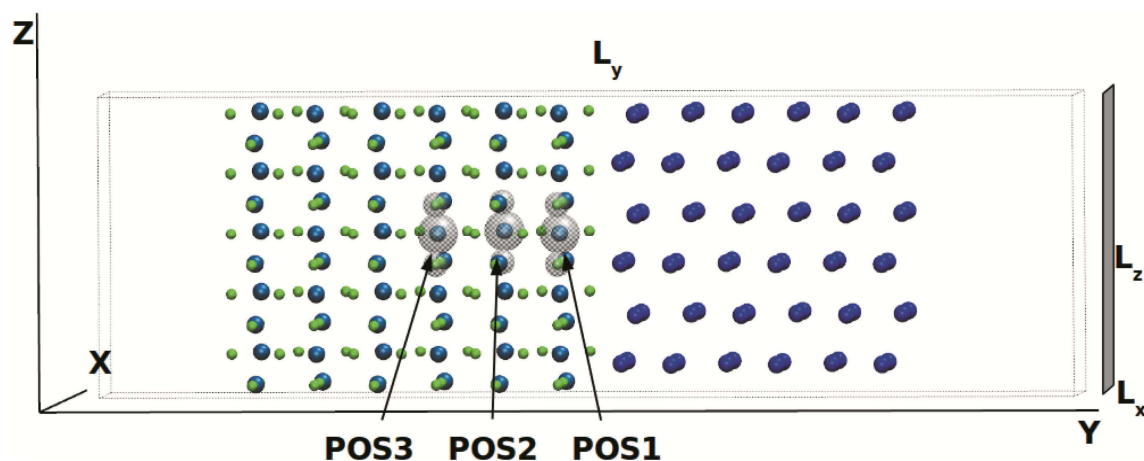


Slika 3.2. Mg i MgH_2 matrice sa slobodnim površinama na obe strane u pravcu y-ose su prikazane u delu a) odnosno b), redom. U delu c) navedene matrice čine međufaznu površinu. Spoljašnje površine su odvojene vakuumom i ne interaguju međusobno. Struktura se ponavlja duž x i z pravca, a slobodne površine i fazna granica su normalne na y-osu. H atomi su zeleni, Mg atomi su svetlo plavi u delu sa magnezijum hidridom a tamno plavi u delu ćelije sa kristalnim magnezijumom. Preuzeto iz članka sa otvorenim pristupom uz dozvolu „Creative Commons Attribution License“ (CC BY 3.0) [60].

Uticaj Ti kao dopanta je ispitivan tako što je atom Mg u položajima POS1, POS2 i POS3 zamenjen atomom Ti (slika 3.3). Na ovaj način se može videti uticaj blizine dopanta samoj međufaznoj granici. Za istraživanje uticaja TiO_2 , pored atoma Mg, zamenjena su i dva atoma H sa atomima O (manje sive sfere na slici 3.3). Ovi položaji atoma O su izabrani zato što je početni ugao između O-Ti-O atoma sličan uglu u TiO_2 molekulu, 102° dok je u gasnoj fazi taj ugao 110° [90]. Na ovaj način dobijeno je sedam međufaznih sistema koji su uzeti u razmatranje: jedan sistem bez dopanta, tri sa atomom Ti kao supstituentom ($\text{MgH}_2(+\text{Ti})/\text{Mg}$) i tri sa TiO_2 kao dopantom ($\text{MgH}_2(+\text{TiO}_2)/\text{Mg}$).

Dodatni proračuni gustine stanja (DOS) i gustine naelektrisanja (GN) međufazne granice MgH_2/Mg sa Ti i TiO_2 u položaju POS1 su izvršeni koristeći PAW metod kombinovan sa Habardovom korekcijom LDA+U, za 3d stanja atoma Ti, kao što je implementirano u Abinit programski paket. Energija odsecanja bazisnih setova je bila 408 eV, a Habardov član U_{eff} je iznosio 2,5 eV. Uzorkovanje Brillueneve zone izvedeno

je korišćenjem (1x3x4) Monkhorst-Pakove (*Monkhorst-Pack*) mreže k tačaka. Za računanje atomskih i parcijalnih gustina stanja korišćeni poluprečnici PAW sfera su: za Mg 0,801 Å; za O 0,641 Å.; za Ti 0,968 Å i za H 0,477 Å.



Slika 3.3. Superćelija međufazne površine MgH₂/Mg. H atomi su zeleni, Mg atomi su svetlo plavi u delu sa magnezijum hidridom a tamno plavi u delu ćelije sa kristalnim magnezijumom. Položaji POSx (gde je x = 1, 2 i 3) označavaju Mg atome koji su supstituisani sa atomom Ti. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

Zapreminski proračuni (2x2x3) superćelije MgH₂, u kojoj su jedan atom Mg i dva najbliža atoma H zamenjeni sa atomom Ti i dva atoma O, su izvedeni da bi se dobile dodatne informacije o interakciji Ti i TiO₂ sa matricom MgH₂. Ovde je upotrebljavan LAPW metod, kao što je implementirano u WIEN2k programski paket. Poluprečnici MT sfera korišćenih u LAPW proračunima su 0,847 Å za Mg i Ti, i 0,794 Å za H i O. Izmensko-korelacioni efekti su opisani PBE GGA aproksimacijom. Relaksirana atomska rastojanja su dobijena vršeći optimizaciju zapremine ćelije i minimizacijom sila između atoma. Rezultati su korišćeni za Baderovu analizu gustine naelektrisanja [92] pomoću programskog paketa CRITIC2 [93]. Analizom je dobijeno više detalja o hemijskom vezivanju, njegovoj prirodi i snazi u ispitivanom sistemu. Na ovaj način se mogu dobiti vrednosti gustine naelektrisanja i dužine veza u karakterističnim vezivnim kritičnim tačkama, koje se nalaze između dva atoma.

3.2 Eksperimentalni deo

U ovom poglavlju biće opisane metode sinteze i karakterizacije materijala. Sinteza nanoprahova vršena je u mlinu sa kuglama o čemu će biti reči u odeljku 3.2.1.1, dok će sinteza tankih filmova biti opisana u delu 3.2.1.2. Karakterizacija sintetisanih nanoprahova (opisana u odeljku 3.2.2) je izvršena pomoću rendgenostrukturne analize (XRD). Veličina čestica nanokompozita određena je na osnovu laserske metode za određivanje raspodele veličine čestica (PSD). Mikrostrukturna i morfološka karakterizacija sintetisanih uzoraka analizirane su tehnikama skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i transmisiona elektronske mikroskopije (TEM). Desorpcija uzoraka je ispitivana diferencijalnom termijskom analizom (DTA). *In situ* optičkim mikroskopom povezanim sa uređajem za temperaturno programiranu desorpciju (TPD) praćene su promene u strukturi tokom desorpcije sa tankog filma. Modeli iz kinetike čvrstog stanja korišćeni su kako bi se odredio kinetički mehanizam reakcije desorpcije.

3.2.1 Sinteza uzoraka

3.2.1.1 Sinteza nanokompozitnih prahova mehaničkim mlevenjem

Mehaničko mlevenje u mlinu sa kuglama predstavlja metodu pripreme i modifikacije različitih vrsta materijala, čija je osnovna namena promena veličine i oblika čestica kao i homogenizacija složenih praškastih smeša različitih materijala. Fizičkim i hemijskim promenama materijala nastalih usled strukturnih promena do kojih dolazi u toku mlevenja, postiže se povećanje njegove reaktivnosti [94].

Mehanohemijaska sinteza i modifikacija materijala vrši se u različitim tipovima mlinova kao što su vibracioni, planetarni, atritorski i horizontalni (šejker ili planetarni) kuglični mlinovi. Mlinovi se međusobno razlikuju po kapacitetu posude za mlevenje, brzini rada, mogućnosti kontrole parametara mlevenja i načina na koji međusobno reaguju kuglice za mlevenje i čestice praškastog materijala [95]. Proces mlevenja određen je složenim kretanjem kuglica za mlevenje i čestica praškastog materijala u

posudi za mlevenje fiksirane unutar nosača mlina. Veličina čestica mlevenog materijala određena je delovanjem sila trenja, smicanja, sabijanja i udara [94].

Horizontalni mlin sa kuglicama je najčešće korišćeni mlin u laboratorijama. Kuglice za mlevenje (najčešće čelične) i praškasti materijal smešteni su u hermetički zatvorenu posudu za mlevenje koja rotira duž horizontalne ose. U ovom tipu mlina, mlevenje materijala ostvaruje se udarom kuglica za mlevenje o čestice praha kao i trenjem materijala u slučaju kada se prah nađe između zida posude mlina i kuglica za mlevenje. Uzimajući u obzir da se najveći broj čestica praha usitnjava udarom velikog broja kuglica za mlevenje, za povećanje sile udara primenjuje se kriterijum kritične brzine definisan preko jednačine [95]

$$N_c = 42,3 / D^{1/2} \quad (3.46)$$

gde je N_c – teorijska brzina definisana kao broj obrtaja u minuti (Rotation Per Minute - RPM) pri kojoj je centrifugalna sila koja deluje na kuglice za mlevenje jednaka gravitacionoj sili, a D – unutrašnji prečnik posude za mlevenje izražen u metrima. Osnovi procesa mlevenja materijala u mlinu sa kuglicama je prenos kinetičke energije sa kuglica na prah materijala, tako da je potrebno definisati kinetičku energiju kuglice, E_{kin} . Kinetička energija kuglica za mlevenje definiše se opštom jednačinom za kinetičku energiju tela koje se kreće [2]:

$$E_{kin} = (1/2)mv^2 = (1/2)m(gt)^2 = 48,02mt^2 \text{ [Nm]} \quad (3.47)$$

gde je m – masa tela, u ovom slučaju masa kuglice, v – brzina kuglice tokom slobodnog pada, g – ubrzanje Zemljine teže ($9,81 \text{ ms}^{-2}$) i t – vreme slobodnog pada kuglice odnosno vreme za koje kuglica pređe put sa vrha do dna posude mlina u smeru radijusa. Energija koja se prenese sa kuglica za mlevenje na prah materijala, a samim time i struktura mlevenih uzoraka, određena je tipom mlina i reakcione posude i parametrima mlevenja: brzinom i vremenom mlevenja, vrstom, veličinom i raspodelom kuglica za mlevenje, odnosom mase kuglica prema masi uzorka (BPR – eng. *Ball to Powder Ratio*), atmosferom i temperaturom mlevenja [95].

Nanokompozitni prahovi na bazi magnezijum hidrida sa različitim masenim udelima dve polimorfne forme titan dioksida, rutila i anataza, su sintetisani mehanohemijomskom metodom u visoko energetsom mlinu sa čeličnim kuglicama *Turbula Type 2TC Mixer*. Mehanički mleven čist komercijalni prah MgH_2 (98% Alfa Aesar) i četiri različita nanokompozita $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ su sintetisani sa odnosom mase uzorka prema masi kuglica (Ball-to-Powder weight Ratio - BPR) 10:1 koji se pokazao

kao najpogodniji u smislu smanjenja temperature i ubrzanja procesa desopcije, a da ne dođe do aglomeracije čestica. Oznake, sastav i vreme mlevenja uzoraka su navedeni u tabeli 3.1. Priprema uzoraka, uključujući merenje i mlevenje, je urađena u atmosferi argona (99,999% Messer), jer je magnezijum hidrid visokoreaktivan sa kiseonikom i vlagom iz vazduha [95].

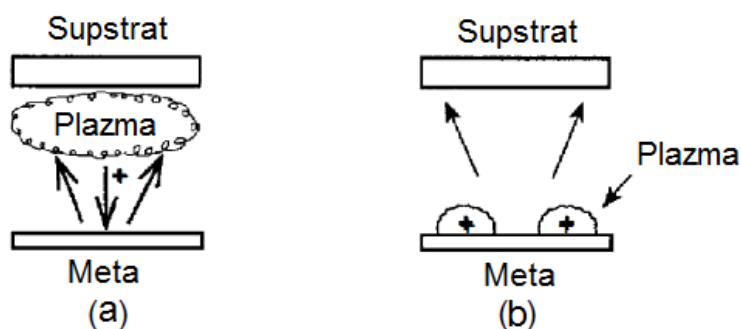
Tabela 3.1. Nazivi i sastav sintetisanih uzoraka.

Oznaka (nomenklatura)	mas.% dodatog TiO ₂	Polimorfna forma TiO ₂	Vreme mlevenja (sati)
Čist MgH ₂	0	-	10
A10	10	anataz	10
A20	10	anataz	20
R10	10	rutil	10
R20	10	rutil	20

3.2.1.2. Sinteza tankih filmova – radiofrekventno raspršivanje

Tanak film je mikroskopski tanak sloj materijala koji se deponuje na metalne, keramičke, poluprovodničke ili plastične podloge. Generalno, pojam "tanak film" se primenjuje na slojeve koji su debljine reda veličine mikrona ili manje, a mogu biti debeli i samo nekoliko atomskih slojeva [96].

Depozicija spaterovanjem je taloženje čestica isparenih sa površine pomoću fizičkog raspršivanja (Physical Vapor Deposition - PVD) (slika 3.4). Ono je netermalan proces isparavanja u toku koga se površinski atomi fizički izbacuju sa površine čvrste mete pomoću upadne čestice određene energije. Depozicija spaterovanjem se može vršiti u vakuumu, koristeći jonski top ili u plazmama niskog pritiska ($7 \cdot 10^{-6}$ bar) gde ne dolazi do sudara spaterovanih čestica sa gasnom fazom u prostoru između mete i supstrata. Spaterovanje je moguće vršiti i u plazmama sa većim pritiskom ($7 \cdot 10^{-6}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ bar), ali se tada čestice raspršene sa mete termalizuju u sudarima pre nego što dođu do površine supstrata. Plazma, koja se nalazi između mete i supstrata, se može ograničiti i samo na prostor oko površine sa koje se vrši spaterovanje (slika 3.4). Sastav



Slika 3.4 PVD tehnike: Sinteza filmova fizičkom depozicijom iz parne faze.

materijala mete može biti čist element, legura ili jedinjenje u čvrstom stanju. Meta se može postaviti tako da se raspršivanje vrši u bilo kom pravcu. Osnovne tehnike koje se koriste su: diodno (*direct current - DC sputtering*), radiofrekventno (*RF sputtering*) i magnetronsko spaterovanje, a razlikuju se u načinu formiranja plazme i geometriji sistema. Postoji još i spaterovanje jonskim snopom i reaktivno spaterovanje. Radiofrekventno spaterovanje se vrši korišćenjem naizmeničnog (AC) ili radiofrekventnog (RF) napajanja. Pozitivni joni Ar se dobijaju u sudarima sa elektronima RF plazme. Usled naizmenične promene smera, elektroni stižu dovoljno veliku kinetičku energiju da jonizuju atome Ar. Ova metoda se može koristiti za depoziciju metala, metalnih legura, oksida, nitrída i karbida [97]. Magnetronsko spaterovanje je danas najčešće korišćena tehnika i koristi se u kombinaciji sa DC ili RF tehnikom u zavisnosti od vrste mete. Magnetron koji se stavlja iza katode stvara magnetno polje direktno iznad površine mete koje „hvata“ slobodne elektrone. Na ovaj način se povećava verovatnoća jonizovanja atoma Ar i brzina spaterovanja [97].

Sinteza tankih filmova urađena je metodom fizičke depozicije iz parne faze (*physical vapour deposition*), odnosno radiofrekventnim raspršivanjem (*magnetron sputtering - Kurt J. Lesker Company PVD-75*) na sobnoj temperaturi. Komora je evakuisana do 5×10^{-8} mbar, a uzorci su sintetisani u dva koraka. Prvo je u atmosferi vodonika i argona čistoće 5N vršeno raspršivanje magnezijuma sa mete čistoće 99.999%. Na taj način su dobijeni filmovi hidrida sa malim udelom čistog Mg (MgH_2/Mg sistem) debljine 200 i 300 nm. Deponovanje je vršeno na meti od kvarca. U drugom koraku deponovan je sloj TiO_2 debljine 10 nm na sloju MgH_2/Mg . U atmosferi

kiseonika čistoće 5N i argona kao nosećeg gasa čistoće 5N raspršivan je Ti sa mete čistoće 99,98%. Debljina filma je izmerena profilometrom Ambios XP-200.

3.2.2 Karakterizacija materijala

3.2.2.1 Mikrostrukturalna i morfološka karakterizacija materijala

- **Rendgenostrukturalna analiza**

Rendgenostrukturalna analiza je nedestruktivna metoda strukturalne karakterizacije materijala u kristalnoj formi na osnovu difrakcije upadnog rendgenskog zračenja na kristalnoj rešetki. Prema Bragovom (*Bragg*) zakonu, difrakcija zračenja je ekvivalentna refleksiji zračenja sa sistema paralelnih ravni kristalne rešetke. Do konstruktivne interferencije reflektovanih rendgenskih zraka dolazi ukoliko je putna razlika reflektovanog i difraktovanog zraka jednaka celobrojnom umnošku talasnih dužina, što je definisano Bragovim zakonom:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3.48)$$

gde je: λ – talasna dužina upadnog rendgenskog zračenja, d međuravansko rastojanje, θ – ugao difrakcije i n – red refleksije. Poznavanjem vrednosti talasne dužine upadnog rendgenskog zračenja i ugla difrakcije, na osnovu jednačine (x) može se odrediti vrednost međuravanskog rastojanja d_{hkl} .

Međuravansko rastojanje d za tetragonalni sistem jedinične ćelije ($a = b \neq c$) definisano je jednačinom (3.49):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.49)$$

gde su a i c – parametri jedinične ćelije i h , k , l – Milerovi indeksi. Grafički prikaz zavisnosti intenziteta reflektovanog zračenja, I , u funkciji od dvostrukog ugla, 2θ , za koji se dobija konstruktivna interferencija, $I = f(2\theta)$ predstavlja jedinstveni difraktogram ispitivanog materijala, na osnovu koga se prema položaju i visini pikova može izvršiti njegova kvalitativna i kvantitativna analiza.

Mikrostrukturalna karakterizacija materijala (nanoprahova) je urađena korišćenjem Philips PW-1710 difraktometra sa Cu K_α zračenjem ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), dok je

veličina kristalita izračunata koristeći analizu slaganja profila pomoću programskog paketa Fullprof Suite. Difraktogrami svih uzoraka su snimani u opsegu 2θ od $20-75^\circ$ sa korakom od $0,05^\circ$ i brzinom skeniranja od 8 s po koraku.

- **Laserska metoda za određivanje raspodele veličine čestica (PSD)**

Analiza raspodele veličine čestica metodom difrakcije laserske svetlosti (Particle size distribution - PSD) zasniva se na činjenici da čestice različite veličine različito rasejavaju svetlost. Opseg veličine čestica koji se metodom laserske difrakcije zavisi od talasne dužine upotrebljenog laserskog zračenja. Dugotalasno zračenje koristi se za određivanje velikih čestica, dok se za određivanje manjih čestica koristi kratkotalasno lasersko zračenje.

Prolaskom suspenzije uzorka kroz fokusirani snop laserske svetlosti dolazi do njegovog rasejanja i skretanja pod uglom koji je određen veličinom čestica. Ugao skretanja i intenzitet rasejane svetlosti određeni su veličinom čestica disperzije ispitivanog materijala. Manje čestice rasipaju lasersku svetlost manjeg intenziteta i pod širokim uglom, dok velike čestice rasipaju svetlost većeg intenziteta pod oštrim uglom [98].

Određivanje raspodele veličine čestica metodom difrakcije laserske svetlosti zasniva se na primeni Fraunhoferove (*Fraunhofer*) aproksimacije i Miove (*Mie*) teorije. Fraunhoferova aproksimacija daje zadovoljavajuće rezultate samo za krupnije čestice; ne uzima u obzir zavisnost efikasnosti rasejanja laserske svetlosti od veličine čestica. Dobri rezultati raspodele veličine čestica kako za krupne tako i za veoma fine čestice ispitivanog materijala dobijaju se primenom Miove teorije, koja se zasniva na Maksvelovim jednačinama elektromagnetnog polja.

Miova teorija polazi od pretpostavke da su čestice sfernog oblika, da je suspenzija ispitivanog uzorka razblažena kao i da su optička svojstva čestica i okolnog medijuma poznata.

Metodom određivanja raspodele veličine čestica, koja se zasniva na Miovoj teoriji, dobijaju se vrednosti intenziteta primarno rasejane svetlosti sa površine čestica uzorka i intenziteta sekundarno rasejane svetlosti koja nastaje usled prelamanja svetlosti

prilikom prolaska čestice. Rezultati raspodele veličine čestica ispitivanog uzorka dati su u obliku zavisnosti zapremine čestica, prikazanoj u zapreminskim procentima, u funkciji njihovog prečnika.

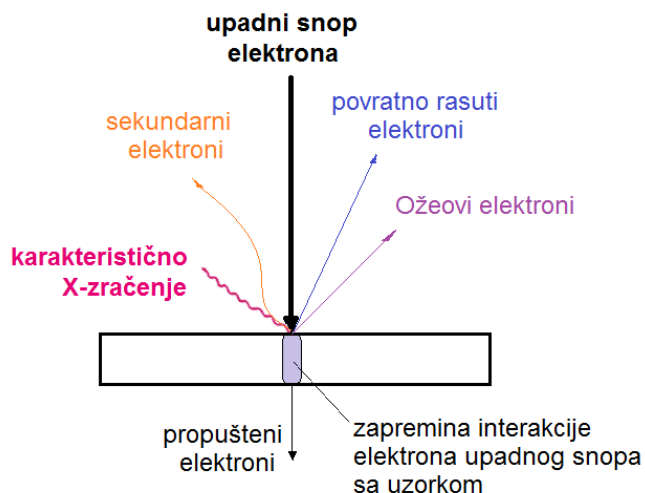
Rezultati kvantitativne raspodele veličine čestica uzoraka ispitivanih u okviru ove disertacije dobijeni su primenom *Mastersizer 2000SM* sistema koji detektuje čestice u opsegu od 0,02 - 2000 μm . Dispergovani uzorci u izopropanu su ultrazvučno tretirani u vodenom kupatilu pre merenja raspodele veličine čestica.

- **Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)**

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je metoda kojom se ispituje topografija površine i hemijski sastav različitih materijala na mikrometarskom ili nanometarskom nivou, direktnim posmatranjem materijala ili proučavanjem digitalnih zapisa (mikrografija). Uvećana slika materijala dobija se skeniranjem njegove površine dobro fokusiranim snopom visokoenergetskih elektrona koji emituje elektronski top skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

Interakcijom primarnih visokoenergetskih elektrona sa površinom ispitivanog čvrstog materijala generišu se različiti signali koji pružaju informacije o morfologiji, teksturi i hemijskom sastavu uzorka. Signali koji se mogu detektovati usled pomenute interakcije su: visokoenergetski povratno rasuti elektroni, niskoenergetski sekundarni elektroni, (kontinualno (*Bremsstrahlung*) i karakteristično rendgensko zračenje nastalo usled pobuđivanja unutrašnjih elektrona, katodoluminiscencija kao rezultat pobuđivanja valentnih elektrona u oblasti vidljivog dela spektra, Ožeovi (*Auger*) elektroni i (toplota) (slika 3.5).

Sekundarni elektroni su male energije i napuštaju ispitivani materijal sa dubine od nekoliko nanometara i predstavljaju sliku površine, tj. nose informacije o morfologiji i topografiji materijala. Povratno rasuti elektroni daju informacije o dubini ispitivanog materijala jer potiču iz dubine od 1-2 μm . Karakteristično rendgensko zračenje koristi se za dobijanje informacija o zastupljenosti hemijskih elemenata i njihovoj raspodeli po površini ispitivanog materijala. Za površinsku analizu uzoraka mogu se koristiti i Ožeovi elektroni. [99]



Slika 3.5. Vrste zračenja nastala usled interakcije upadnog snopa elektrona i uzorka.

Morfologija, homogenost i raspodela faza u nanokompozitnim praškastim uzorcima ispitivanim u okviru ove disertacije određena je korišćenjem uređaja SEM JEOL JSM 6460LV. Uzorci su biadhezivnom karbonskom trakom fiksirani na nosač, napareni zlatom i uneti u evakuisanu komoru skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

- **Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)**

Slika uzorka kod transmisionog elektronskog mikroskopa se formira tako što propušteni elektroni interaguju sa uzorkom i detektuju se na fluorescentnom ekranu ili senzoru CCD kamera. Transparentnost uzorka zavisi od energije elektrona i atomskog broja atoma uzorka što dovodi do pojave slike na kojoj različiti delovi uzorka imaju različito zatamnjene u zavisnosti od njegove gustine [100]. Kod skenirajućeg transmisionog mikroskopa (STEM) postoji mogućnost programiranog skeniranja elektronskog snopa u cilju posmatranja određene površine objekta. Analizom pomoću ovog mikroskopa mogu se posmatrati neisparljivi tanki uzorci kao što su tanki filmovi dok se masivniji uzorci moraju tanjiti mehanički, hemijskim ili elektrohemijskim nagrivanjem, ili jonskim bombardovanjem u vakuumu [99]. Ovom metodom se može ispitivati morfologija površine, sastav uzorka ili njegovih delova, i kristalna struktura uzorka, tj. orijentacija kristalita na površini.

Uzorci za TEM analizu su pripremljeni tako što su površine dva tanka filma zalepljene jedna za drugu. Iz centralnog dela zalepljenih filmova isečen je disk prečnika 3 mm, mehanički je tanjen do debljine od 20 μm i zatim bombardovan jonima Ar^+ energije 4 keV kako bi se dobile oblasti transparentne za elektrone u oblasti uzorka tankog filma. U cilju smanjenja kontaminacije površine, TEM uzorci su dodatno tretirani 30 minuta jonima Ar^+ energije 500 eV i upadnog ugla od 6° . Eksperimentalno dobijene slike uzoraka kao i difrakcija elektrona sa odabranih oblasti filma (SAED - Selected Area Electron Diffraction) su snimane JEM-2010F TEM/STEM mikroskopom (200 keV, $C_s = 0.48$ mm, fokalno širenje $\Delta f = 8$ nm) opremljenim sa energetski disperzivnim rendgenskim spektrometrom (EDXS-ISIS300, Oxford Instruments) i HAADF-STEM detektorom (HAADF - High-Angle Annular Dark Field).

3.2.2.2 Ispitivanje desorpcionih osobina materijala

Tehnike koje se baziraju na zavisnosti temperature od neke fizičko-hemijske osobine materijala mogu se iskoristiti za dobijanje različitih kinetičkih i termodinamičkih parametara desorpcionih procesa ili procesa razlaganja u materijalima. U okviru ove teze korišćene su metode diferencijalne termijske analize i temperaturski programirane desorpcije, a na osnovu analize rezultata dobijenih ovim metodama dobijene su informacije o kinetici posmatranih sistema.

- **Diferencijalna termijska analiza (DTA)**

Diferencijalna termijska analiza se zasniva na merenju temperaturskih razlika između ispitivanog uzorka i termički inertnog etalona pri njihovom zagrevanju pod identičnim uslovima. Razlike u temperaturi se javljaju kao posledica različitih fizičkih ili hemijskih procesa u uzorku praćenih promenom entalpije. U zavisnosti da li se radi o egzotermnom ili endotermnom procesu, temperatura uzorka je viša, odnosno niža, od temperature etalona. DTA se koristi za analizu termijskih osobina uzoraka poznatog

hemijskog sastava, pomoću koje se može odrediti entalpija reakcije kao i njena kinetika [99].

Desorpcija vodonika iz sintetisanih uzoraka (kompozita) je praćena koristeći uređaj SDT 2960 u temperaturskom intervalu od 50-550°C i sa brzinom zagrevanja od 10°C/min u protočnoj atmosferi argona.

- **In-situ optička mikroskopija povezana sa uređajem za temperaturno programiranu desorpciju (TPD)**

Temperaturno programirana desorpcija (TPD) je pogodna metoda za izučavanje površinskih reakcija. Metoda se zasniva na adsorpciji jedne ili više molekularnih vrsta u površinskom sloju uzorka na različitim temperaturama ili na kontrolisanom linearnom zagrevanju uzorka i praćenju gasnih vrsta koje se oslobađaju u vakuum i simultano odvođe do masenog analizatora. Signal je ustvari promena pritiska oslobođene vrste u funkciji vremena ili temperature. Dobijeni podaci, tj. pikovi, su takvi da je površina ispod pika proporcionalna količini desorbovane vrste, dok je položaj pika povezan sa entalpijom desorpcije, tj. jačinom veze desorbovane vrste sa površinom. Takođe, dobijeni rezultati se mogu koristiti za određivanje kinetičkih parametara desorpcije.

Desorpcija vodonika iz uzoraka tankih filmova je urađena koristeći uređaj za temperaturno programiranu desorpciju povezanu sa kvadrupolnim masenim spektrometrom (QMS 200 Balzers) u protočnoj atmosferi argona (1 bar). Proces desorpcije je praćen *in situ* optičkim mikroskopom (Nikon mod. Eclipse) sa nosačem uzorka koji omogućava zagrevanje. Da bi se mogla odrediti količina oslobođenog vodonika iz uzorka urađeni su kalibracioni eksperimenti kojima je određena granica osetljivosti TPD sistema za H₂ [101]. Brzine zagrevanja uzoraka tankih filmova je 5°C/min, pri čemu je proces desorpcije praćen *in situ* koristeći optički mikroskop.

- **Kinetički modeli i analiza podataka**

Pod pretpostavkom da se pri neizotermalnim uslovima, reakcija odvija izotermalno u beskonačno kratkom vremenskom periodu, brzina desorpcije površinskih vrsta se može prikazati sledećom jednačinom Arenijusovog (*Arrhenius*) tipa [102]:

$$\frac{d\theta}{dt} = A e^{\frac{-E_a^{des}}{RT}} f(\theta) \quad (3.50)$$

gde je: A-predeksponencijalni faktor, dθ/dt-brzina desorpcije, E_a^{des}-energija aktivacije za desorpciju. f(θ) zavisi od mehanizma procesa koji se odvija. Ako je brzina zagrevanja uzorka konstantna i predstavljena je jednačinom β=dT/dt, jednačina (x) postaje:

$$\frac{d\theta}{f(\theta)} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a^{des}}{RT}} dT \quad (3.51)$$

Integracijom ove jednačine dobija se integralni oblik izraza za brzinu reakcije:

$$g(\theta) = \int_0^\theta \frac{d\theta}{f(\theta)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E_a^{des}}{RT}} dT \quad (3.52)$$

U zavisnosti od analitičkog oblika funkcija f(θ) i g(θ), razvijen je veliki broj kinetičkih modela prikazanih u tabeli 3.2. Svaka od ovih funkcija opisuje reakcije sa različitim limitirajućim stupnjem. Da bi se odredili kinetički parametri potrebno je nacrtati grafik:

$$\ln \left[\frac{g(\theta)}{T^2} \right] = f \left(\frac{1000}{T} \right) \quad (3.53)$$

Energija aktivacije i predeksponencijalni faktor se određuju iz nagiba krive i odsečka na ordinati. Funkcija koja najbolje fituje eksperimentalne podatke je ona koja najbolje opisuje ispitivanu reakciju. Procesom fitovanja eksperimentalnih podataka se dobijaju vrednosti konstante brzine reakcije [27].

Modeli iz kinetike čvrstog stanja navedeni u tabeli 3.2 su korišćeni kako bi se odredio kinetički mehanizam reakcije desorpcije. Program za kinetičku analizu napisan je u okviru ove doktorske teze, koristeći SciLab programski paket i pomoću njega su izračunate energije aktivacije i Avramijev parameter. Na osnovu rezultata predložen je kinetički modeli koji najbolje opisuju mehanizam desorpcije vodonika iz kompozita i tankih filmova.

Tabela 3.2. Reakcioni modeli za brzinu hemijske reakcije u čvrstom stanju. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2012) - originalno delo autora [27].

Reakcioni model	$f(\theta)$	$g(\theta)$
Nukleacioni modeli		
Eksponecijalni	$4\theta^{3/4}$	$\theta^{1/4}$
	$3\theta^{2/3}$	$\theta^{1/3}$
	$2\theta^{1/2}$	$\theta^{1/2}$
Avrami-Erofejev	$4(1-\theta)[- \ln(1-\theta)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\theta)]^{1/4}$
	$3(1-\theta)[- \ln(1-\theta)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\theta)]^{1/3}$
	$2(1-\theta)[- \ln(1-\theta)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\theta)]^{1/2}$
Difuzioni modeli		
Jednodimenzionalna difuzija	$(1/2)\theta^{-1}$	θ^2
Difuziono kontrolisani (Janders)	$2(1-\theta)^{2/3} [1 - (1-\theta)^{1/3}]$	$[1 - (1-\theta)^{1/3}]^2$
Difuziono kontrolisani (Crank)	$(3/2)[(1-\theta)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$1 - 2/3\theta - (1-\theta)^{2/3}$
Red reakcije i modeli kontrakcije zapremine		
Reakcija prvog reda (Mampel)	$(1-\theta)$	$-\ln(1-\theta)$
Reakcija drugog reda	$(1-\theta)^2$	$(1-\theta)^{-1} - 1$
Kontraktioni ciliundar	$2(1-\theta)^{1/2}$	$1 - (1-\theta)^{1/2}$
Kontraktiona sfera	$3(1-\theta)^{2/3}$	$1 - (1-\theta)^{1/3}$

4 REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Difuzija vodonika kroz TiO₂ površinu

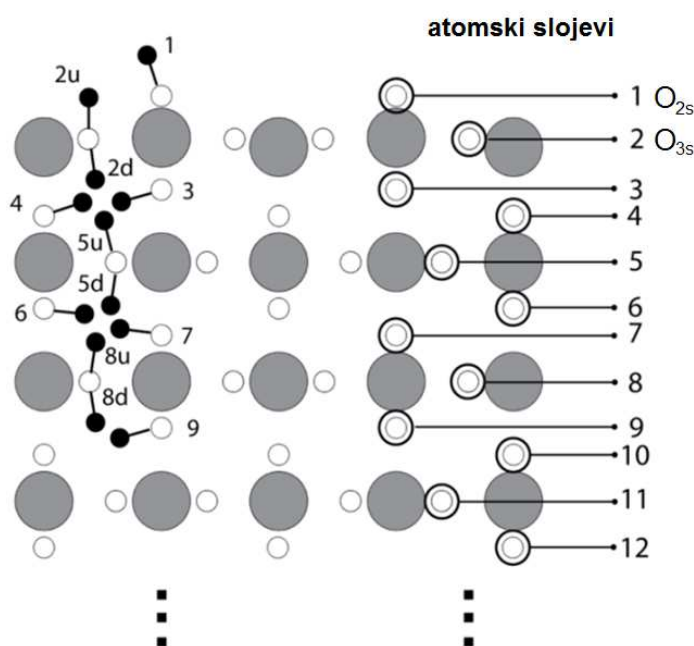
Ponašanje atomskog vodonika na površini (110) rutilnog TiO₂ i u blizini njegove površine je ispitivano koristeći dva metoda sa različitim bazisnim setovima dostupnim u Abinit programskom paketu, PP i PAW. Zapreminski proračuni su urađeni kako bi se proverila ispravnost izabranih metoda zbog istraživanja sistema sa lokalizovanim ili snažno koreliranim elektronima, kao što je TiO₂. Rezultati dati u tabeli 4.1 pokazuju da PAW metod daje bolje slaganje sa eksperimentalnim podacima od metode pseudopotencijala. Takođe, uključenje GGA+U metoda, njegova parametrizacija (vrednosti U_{eff}) i tretman spinske polarizacije značajno ne menja izračunate parametre jedinične ćelije.

Tabela 4.1. Parametri jedinične ćelije rutilnog TiO₂ (a, c) izračunati korišćenjem različitih metoda i izmensko-korelacionih funkcionala. Eksperimentalna vrednost je navedena radi poređenja.

	a [Å]	c [Å]	c/a
Eksperimentalna vrednost [103]	4.59366	2.95868	0.64408
PP	4.80060	3.10840	0.64750
PAW LDA	4.54786	2.91414	0.64077
PAW GGA	4.64580	2.96128	0.63741
PAW GGA + U	4.66748	3.02866	0.64888
PAW GGA + U SP1	4.66750	3.02871	0.64889
PAW GGA + U SP2	4.65700	3.00175	0.64457

U slučaju proračuna sa pseudopotencijalima konstruisane su dve superćelije, manja (1x1)(110) ćelija sa 12 atomskih slojeva i 25 atoma, i veća (2x1)(110) ćelija sa 21 atomskim slojem i 85 atoma. PAW proračuni su urađeni samo sa većom superćelijom. Tri donja sloja su fiksirana kako bi simulirali zapreminu materijala. Pretpostavljeno je da vodonik formira kratku OH vezu sa kiseonikom, a da se njegova difuzija vrši tako što atom H skokovito prelazi i veže se za atome kiseonika iz susednih atomskih slojeva. H

atom je vezan za atome kiseonika iz različitih atomskih slojeva u položaju koji se nalazi na rastojanju od oko 1 Å od kiseonika, što odgovara kratkoj OH vezi. Konfiguracije koje odgovaraju H atomu vezanom za O atome iz međuslojeva su označene samo brojevima, dok H atomi vezani za O atome istog slojeva sa atomima Ti imaju dve orijentacije, na gore označenu dodatnim slovom “u” (up - gore) i na dole “d” (down - dole) (slika 4.1). Ranija istraživanja su potvrdila da H atom ima veliku barijeru za prelazak iz orijentacije “gore” u poziciju “dole” [44].



Slika 4.1. Atomski slojevi i neke početne pozicije H atoma – pogled sa strane.

Detalji duž putanje minimalne slobodne energije bi mogli biti pronađeni koristeći NEB proračune, ali se već i na osnovu energija relaksiranih konfiguracija sa vodonikom na različitim O atomima duž putanje difuzije mogu razlučiti određene karakteristike sistema. Potvrđeno je da su neke konfiguracije nakon relaksacije sila iste, u smislu da H atom nakon relaksacije nije vezan za početni O atom već za drugi O atom koji se nalazi u suprotnoj poziciji od početne. Takve konfiguracije u (1x1)(110) manjoj superćeliji S su 3 i 4, 2d i 5u, 6 i 7, 5d i 8u. U slučaju veće ćelije L i proračuna urađenih korišćenjem PAW metode ista situacija se dešava za konfiguracije 3 i 4, dok se za

metodu PP energija i položaji H atoma u ove dve pozicije dovoljno razlikuju da se konfiguracije tretiraju odvojeno.

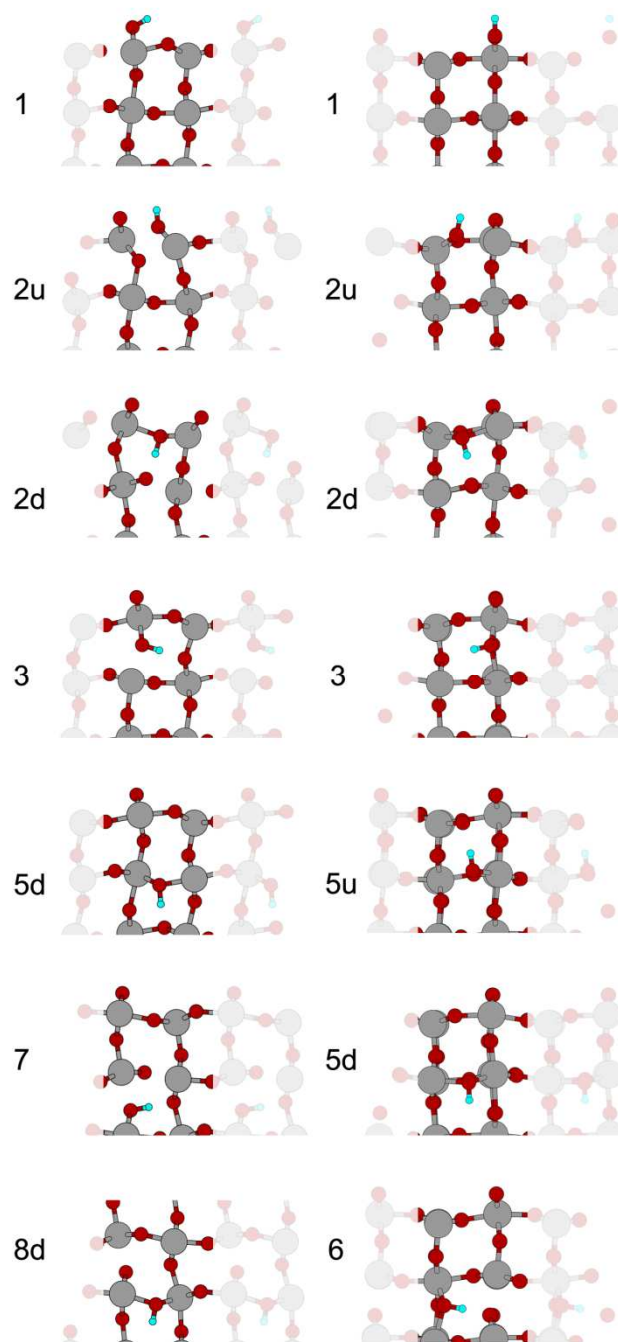
Rezultati za strukturno preferencijalne konfiguracije 1, 2u, 2d, 3, 5d, 7, 8d i 9 u (1x1)(110) superćeliji su prikazane na slici 4.2 levo, dok degenerisane konfiguracije nisu prikazane. Uvođenje H atoma u strukturu prouzrokuje distorziju na okolnim atomskim položajima usled elektrostaticke interakcije ogoljenog H atoma u kratkoj O-H vezi koja karakterom i dužinom veze podseća na OH grupu, gde H atom kao manje elektronegativan igra ulogu donora elektrona. Na površini (konfiguracija 1) u PP proračunima u (1x1)(110) superćeliji, H atom gradi vezu sa dvostruko vezanim O (O_{2s}) atomom na površini, pri čemu je ugao O-H veza sa površinom veći od 75° . U svim ostalim konfiguracijama vodonik prouzrokuje odstupanja od pravilne strukture i savijanje susednih O-Ti veza u (1x1) superćeliji. Ova pojava nije izražena u (2x1) superćeliji. Uzrok može biti usled manje koncentracije H atoma u većoj superćeliji, mada se efekat lokalne preraspodele naelektrisanja ne može isključiti u slučaju GGA+U proračuna.

Posmatrana postrance, superćelija TiO_2 korišćena u (110) površinskim proračunima se sastoji od oblasti približno kvadratnog oblika (naizgled sa izraženim osiromašenjem naelektrisanja). Ove oblasti određuju O atomi 2d, 3, 4 i 5u, zatim 5d, 6, 7 i 8u itd (videti sliku 4.1). Oblasti su odvojene atomskim ravnima sa Ti i O atomima velike gustine naelektrisanja koje su paralelne sa površinom. U ovim oblastima postoje četiri različite konfiguracije koje odgovaraju vezivanju H atoma za četiri različita O atoma. Za jednu oblast možemo označiti konfiguracije “levo”, “desno”, “gore” i “dole”, u zavisnosti od položaja O atoma za koji se veže H atom (slika 4.1).

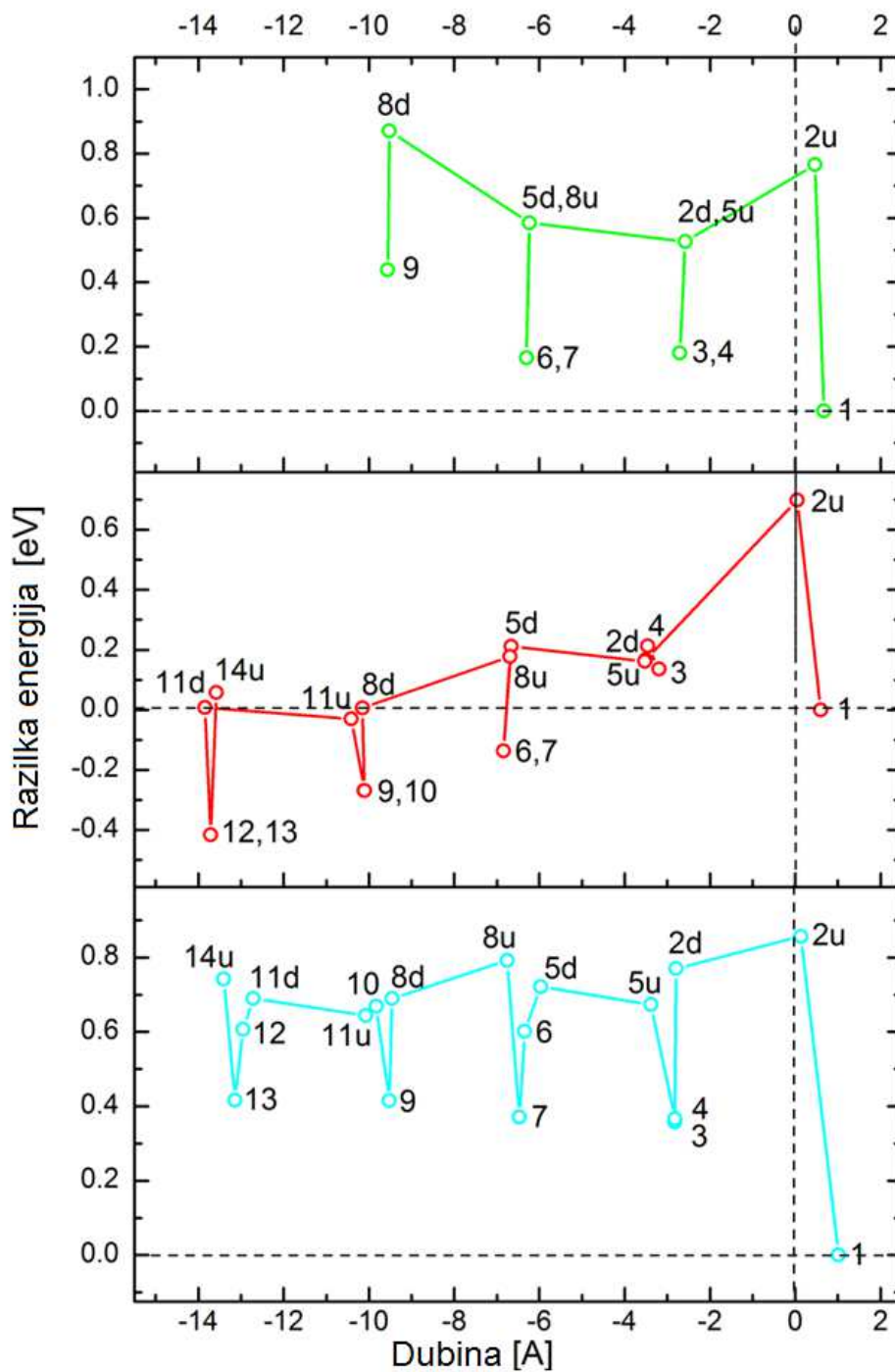
Rezultati dobijeni korišćenjem pseudopotencijala za (1x1) superćeliju pokazuju da su konfiguracije sa vezanim H atomom za suprotne strane kaveza uvek degenerisane. Takođe, konfiguracija “dole” je uvek favorizovana u odnosu na konfiguraciju “gore” što ukazuje na preferentni položaj H atoma u kristalu u neposrednoj blizini površine. Ovo se ne odnosi na konfiguraciju “gore” u drugom atomskom sloju, 2u, jer u drugom sloju ne postoji konfiguracija “dole”. Pozitivno naelektrisani vezani H atom uvek privlači O atom sa naspramne strane iste oblasti. Tako formirana O-H-O sekvenca je kolinearna, sa ukupnim rastojanjem od oko $2,6 \text{ \AA}$ za sve “suprotne/naspramne” konfiguracije (slika 4.2). O-H rastojanje za konfiguracije 1 i 2u, gde nedostaje naspramni O atom, je $0,96 \text{ \AA}$

što je veoma blisko eksperimentalnom rastojanju u OH grupi. Za sve ostale konfiguracije rastojanje je veće (ide čak do 1,13 Å za 5d), što je posledica privlačne elektrostatičke interakcije sa naspramnim O atomom. U slučaju veće superćelije ne dolazi do ovakve vrste degeneracije što znači da je efekat posledica velike koncentracije H atoma i neke vrste dugodometne H-H interakcije. Takođe, PAW rezultati pokazuju da dužina O-H veze manje varira i to u opsegu od 0,96 do 1,04 Å. Na slici 4.3 su prikazane promena energije u funkciji rastojanja H atoma od površine za (1x1)(110) PP, (2x1)(110) PP i (2x1)(110) PAW GGA+U proračune. Razlike u energijama su prikazane na x-osi pri čemu je za referentnu vrednost uzeta energija sistema u konfiguraciji 1. Kao referentna vrednost rastojanja od površine korišćena je z-koordinata položaja nerelaksiranog O_{2s} atoma. Periodična zavisnost energije od dubine H atoma se uočava za sva tri sistema. Prema Jinu i Filiponeu [44,104] barijera za skok H atoma sa jednog O atoma na drugi je od 0,5 do 1,1 eV, u zavisnosti od O atoma za koji se vezuje H atom i od rastojanja od površine. Ove barijere mogu biti savladane već na umereno visokim temperaturama [44]. U pristupu ovde prikazanom, detaljan energijski profil, kao što su barijere, nije vidljiv. Ovde prikazane energije početnih i krajnjih stanja koje odgovaraju prelasku H atoma sa jednog O atoma na drugi mogu dati određene detalje i moguće putanje H atoma od površine i ka njoj.

Na slici 4.3 gore ((1x1)(110) PP proračun) vidi se da je prelazak sa O_{2s} na O atom u drugom sloju praćen porastom energije od 0,76 eV. Sledeći korak u kome dolazi do promene orijentacije od 2u do 2d položaja i skoka do susednog O atoma u prvom kavezu ispod površine je energijski verovatniji/poželjniji položaj. U prvoj međuslojnoj oblasti (prvoj ispod površine), 2d i 3 orijentacije su preferabilne u odnosu na 5u i 4. Takođe, prelaz iz 5u u 5d orijentaciju nije energetski pogodan, ali sledeći skok u položaj 7 jeste povoljniji. U konfiguracijama 8d i 9 dolazi do porasta energije sistema koja se može pripisati blizini donje površine i fiksiranim atomskim slojevima koji oponašaju „bulk” – beskonačni kristal daleko od površine. Relaksacija sistema sa H u ovim položajima nije potpuna jer je sistem pod određenim stresom što utiče na povećanje elektronske energije sistema u konfiguracijama sa H atomom dalje od površine. Zbog ove pojave urađeni su i zahtevniji proračuni sa superćelijom koja je dodatno produžena duž z-ose.



Slika 4.2. Položaji vodonika (svetlo plave sfere) u različitim slojevima nakon potpune relaksacije strukture. Levo) TiO_2 pseudopotencijali u 1×1 superćeliji, desno) TiO_2 PAW GGA+U metod u 2×1 superćeliji.

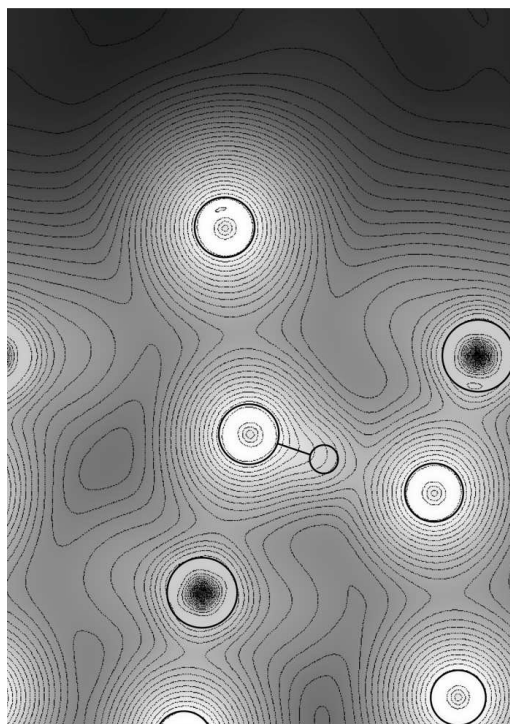


Slika 4.3. Promena energije u funkciji rastojanja H atoma od površine. Z-koordinata položaja nerelaksiranog O_2 atoma je uzeta za referentnu vrednost površine. Gore) (1x1)(110) PP proračun; sredina) (2x1)(110) PP proračun; dole) (2x1)(110) PAW GGA+U proračun.

Na slici 4.3 dole ((2x1)(110) PAW GGA+U proračun) konfiguracije označene sa u i d su energijski manje povoljne od konfiguracija u kojima je H atom vezan za jedan

od dva O atoma unutar datog kaveza. Prelaz iz 1 u 2u konfiguraciju je praćen promenom energije slične vrednosti kao i kod (1x1) PP, oko 0,8 eV. Sve naredne promene u kojima H atom prelazi ka ili od O atoma iz slojeva veće gustine su manje, i iznose od 0,1 do 0,4 eV. Periodičnost energijskih promena je utvrđeno već u trećem i četvrtom atomskom sloju, što znači da se uticaj površine oseti u nekoliko slojeva najbližih površini.

U sva tri sistema karakteristični energijski profil u oblasti blizu površine pokazuje da atomski slojevi paralelni površini deluju kao barijere za prolazak vodonika u dubinu kristala. Istovremeno, H atom može relativno lako da se premešta sa jednog na drugi O atoma unutar jedne oblasti omeđene O atomima.



Slika 4.4. Gustina valentnog naelektrisanja u (010) ravni u (1x1) superćeliji za konfiguraciju 3. O-H vezivni par je predstavljen kružnicama povezanim linijom. Svetlije oblasti odgovaraju većoj gustini naelektrisanja.

Na slici 4.4 data je gustina valentnog naelektrisanja za relaksiranu konfiguraciju 3 u (010) ravni u (1x1) superćeliji. Položaji atoma su označeni kružnicama, dok je O-H vezivni par predstavljen dodatnom linijom. Vidi se da H atom ima ulogu donora usled niže elektronegativnosti u poređenju sa O atomom. Takođe, postoji distorzija i značajno

nakupljanje naelektrisanja prema naspramnom O atomu. Taj O atom je privučen i slabo vezan za ogoljeni H jon na suprotnoj strani oblasti. Uloga pokrivenosti površine vodonikom nije razmatrana. Promena trenda u poređenju sa prethodno objavljenim istraživanjima vodi do zaključka da je koncentracija vodonika vezanog na površini od presudnog značaja za posmatranje kretanja vodonika u dubini TiO₂ materijala.

4.2 Uloga Ti i TiO₂ na desorpciju vodonika iz međufaznog sloja MgH₂/Mg

Da bi se objasnila (de)sorpcija vodonika iz magnezijum hidrida potrebno je ispitati njegovo ponašanje u blizini međufaznog sloja MgH₂/Mg koji postoji u toku (de)hidriranja materijala. Uticaj Ti i TiO₂ u toku (de)hidriranja materijala je ispitivan na sistemima MgH₂(+Ti)/Mg i MgH₂(+TiO₂)/Mg koji su opisani u poglavlju 3.1.6.2.

Rad adhezije je glavni pokazatelj korišćen za procenu pouzdanosti i mehaničkih osobina prikazanog modela. Definisani su kao energija po jedinici površine potrebna za potpuno razdvajanje faza u kontaktu zanemarujući plastične i difuzione stepene slobode. Energija formiranja je parametar koji takođe može dati uvid u stabilnost međufazne površine. Rad adhezije je definisan razlikom ukupnih energija međufaznih površina i njenih izolovanih površina:

$$W = (E_{slab}^{Mg} + E_{slab}^{MgH_2+M} - E_{inter}^M) / A \quad (4.1)$$

gde je E_{slab}^{Mg} ukupna energija Mg površine, $E_{slab}^{MgH_2+M}$ ukupna energija MgH₂ površine sa dopantom M (M = Ti ili TiO₂), E_{inter}^M ukupna energija MgH₂/Mg međupovršine dopirane sa M. A ($A = L_x \cdot L_z$) je površina međugraničnog sloja.

Preferabilni položaji supstituisanih atoma su određeni vrednošću energije formiranja za različite položaje, koje su izračunate pomoću jednačina:

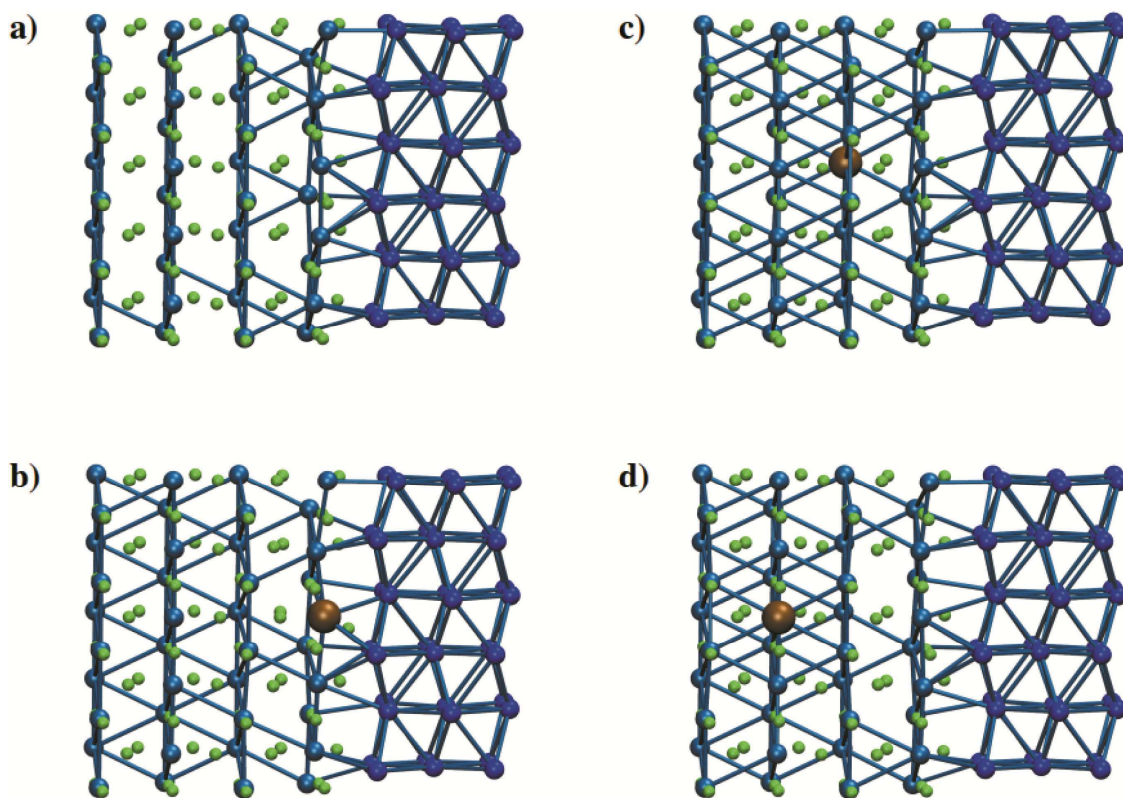
$$\Delta H(Ti) = [E_{inter}^{Ti} + E'(Mg)] - [E_{inter} + E'(Ti)] \quad (4.2)$$

$$\Delta H(TiO_2) = [E_{inter}^{TiO_2} + E'(Mg) + 2E'(H)] - [E_{inter} + E'(Ti) + 2E'(O)] \quad (4.3)$$

gde je E_{inter} ukupna energija međufazne površine MgH₂/Mg bez dopanata, a E' je ukupna energija jednog izolovanog atoma u simulacionoj zapremini. Negativne vrednosti energije formiranja ukazuju na to da dodatak dopanta povećava stabilnost sistema.

4.2.1 Rad adhezije

Optimizacija geometrije, kao i proračuni ukupne energije, su urađeni za sedam različitih sistema – konfiguracija. Na slikama 4.5 i 4.6 (b, c i d) prikazane su konfiguracije sistema sa supstituisanim atomima Ti i TiO_2 nakon optimizacije geometrije. Potpuno relaksirani sistem međufazne površine bez dopanata (slika 4.5 a i slika 4.6 a) je prikazan radi boljeg isticanja uticaja dopanata. Izračunate vrednosti rada adhezije W i energije formiranja po supstituisanom atomu ΔH , pre (W_{ow}^{POSx} , ΔH_{ow}^{POSx}) i posle (W_{og}^{POSx} , ΔH_{og}^{POSx})¹ optimizacije geometrije su prikazane u tabeli 4.2. Vrednosti W za MgH_2/Mg sisteme bez dopanata su prikazane radi poređenja.

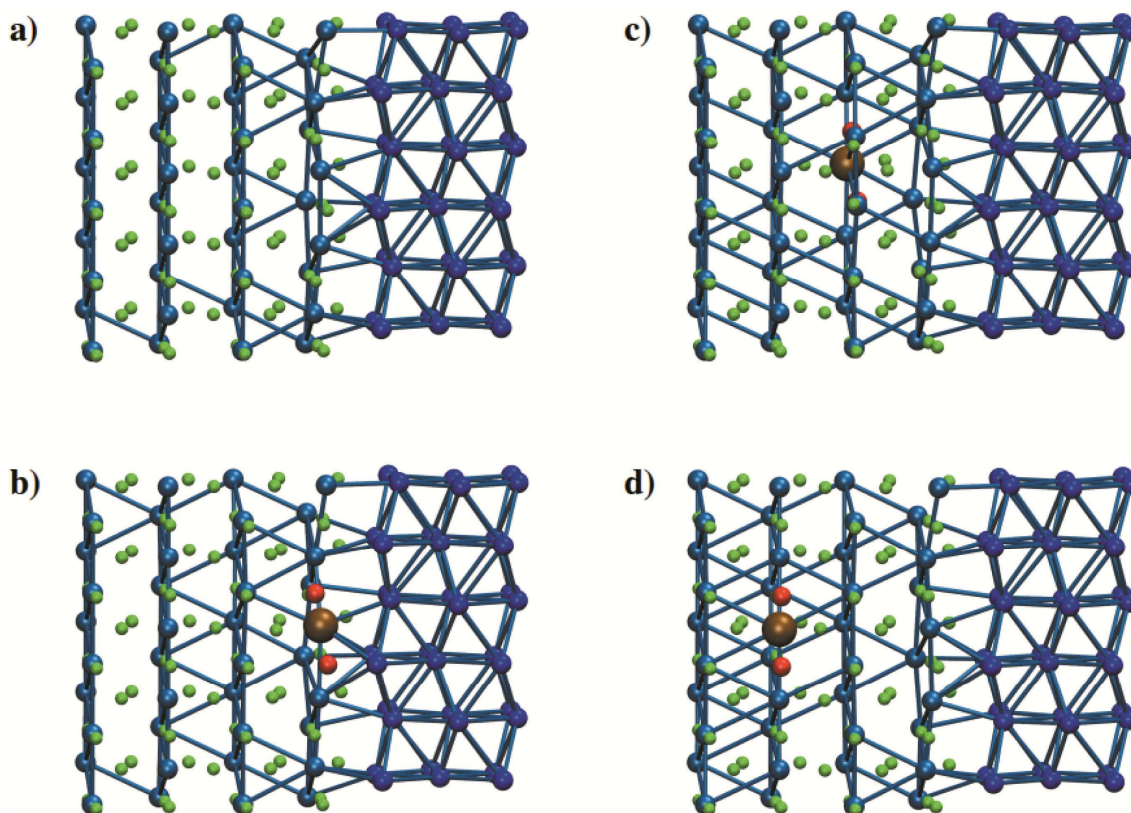


Slika 4.5. Detalj MgH_2/Mg međufazne površine bez Ti dopanta i sa Ti u pozicijama POS1, POS2 i POS3 na kraju jonske relaksacije: paneli a), b), c) i d), redom. H atomi su zeleni, Mg atomi su svetlo plavi (MgH_2 strana) i tamno plavi (Mg strana), atomi Ti su braon boje. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

¹ ow – optimizacija talasnih funkcija (wave function optimisation - WO), og – optimizacija geometrije (geometry optimisation - GO)

Treba naglasiti da su za razumevanje uticaja dopanata na relativnu stabilnost sistema sa fiksnim brojem ravni važnije razlike vrednosti rada adhezije W nego apsolutne vrednosti. Poznato je da vrednost W nije monotona funkcija od broja ravni ako se posmatra sistem u dubini (oblast „bulk“-a). S obzirom da je broj ravni fiksni, i da posmatramo razlike vrednosti rada adhezije, možemo smatrati da su dobijeni rezultati pouzdani.

Primećeno je da su vrednosti rada adhezije za $\text{MgH}_2(+\text{Ti})/\text{Mg}$ sistem generalno veće od odgovarajućih vrednosti za $\text{MgH}_2(+\text{TiO}_2)/\text{Mg}$ sistem, što znači da je interakcija između površina jača kada je prisutan samo atom Ti. Razlike u radu adhezije su prikazane u tabeli 4.2. a iz njih se može uočiti da se najznačajnija promena dobija za dopant u položaju POS1.



Slika 4.6. Detalj MgH_2/Mg međufazne površine bez TiO_2 dopanta i sa TiO_2 u pozicijama POS1, POS2 and POS3 na kraju jonske relaksacije: paneli a), b), c) i d), redom. H atomi su zeleni, Mg atomi su svetlo plavi (MgH_2 strana) i tamno plavi (Mg strana), O atomi su crveni a atomi Ti su braon boje. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

Primećeno je opadanje vrednosti W sa porastom rastojanja supstituisanog atoma od međupovršine, i vrednosti za W_{ow}^{POS1} i W_{og}^{POS1} su najveće. Razlike W za Ti i TiO_2 (W_{ow}^{POS1} i W_{og}^{POS1}) u poređenju sa vrednostima za sistem bez dopanata (W_{ow} i W_{og}) su reda veličine nekoliko stotina mJ/m^2 . Porast rada adhezije za sistem sa Ti u POS1 je +327 i +331 mJ/m^2 , dok za TiO_2 iznosi +225 and +238 mJ/m^2 . Za sisteme sa dopantom u POS2 i POS3 vrednost promene W je reda veličine 10 mJ/m^2 .

Tabela 4.2. Rad adhezije i energije formiranja po supstituisanom atomu pre (W_{ow}^{POSx} , ΔH_{ow}^{POSx}) i posle (W_{og}^{POSx} , ΔH_{og}^{POSx}) jonske relaksacije sistema. Prvi red se odnosi na sistem bez dopanta, od drugog do četvrtog reda su vrednosti za sistem sa Ti, i poslednja tri reda se odnose na sistem sa TiO_2 . Vrednosti W su poredene sa odgovarajućim vrednostima za MgH_2/Mg bez katalizatora i razlike su date u zagradama. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

Dopant POSx		Rad adhezije (mJ/m^2)		Energija formiranja (eV/atom)	
		W_{ow}^{POSx}	W_{og}^{POSx}	ΔH_{ow}^{POSx}	ΔH_{og}^{POSx}
Bez dopanta [57]		337	286	-	-
Ti	POS1	664 (+327)	617 (+331)	-5.14	-6.22
	POS2	376 (+39)	335 (+49)	-4.88	-5.19
	POS3	352 (+15)	313 (+27)	-4.75	-4.84
TiO_2	POS1	592 (+225)	524 (+238)	-6.36	-6.64
	POS2	359 (+22)	308 (+22)	-6.21	-6.54
	POS3	348 (+11)	289 (+3)	-6.18	-6.49

Negativne vrednosti energije formiranja i za Ti i TiO_2 dopante pokazuju da je formiranje defekata energijski povoljniji proces. Važno je napomenuti da energije formiranja zavise od izbora referentnih energija. U ovom slučaju ΔH zavisi od izračunate energije za izolovane atome Ti, O, H i Mg. Upoređujući vrednosti ΔH uočava se da je sistem stabilniji sa dodatkom TiO_2 . Međutim, primećeno je i za Ti i za TiO_2 dopant, da vrednosti energije formiranja rastu sa porastom rastojanja dopanta od površine kontakta faza: $\Delta H(POS1) < \Delta H(POS2) < \Delta H(POS3)$.

4.2.2 Strukturna analiza

Da bi se bolje razumelo značenje vrednosti ΔW i ΔH i različito ponašanje sistema u prisustvu dopanata urađena je analiza strukture sistema nakon optimizacije geometrije, pri čemu je posebno posvećena pažnja strukturnim destabilizacijama izazvanim prisustvom dopanata. Promene u strukturi rešetke izazvane na atomskom nivou u MgH_2 delu superćelije praćene su preko koordinacije atoma Ti u šest sistema, pre i posle optimizacije geometrije, i prikazane su u tabelama 4.3 i 4.4. Prema kristalnoj strukturi MgH_2 [57], u „bulk“ magnezijum hidridu svaki Mg atom je okružen sa 2 H atoma u prvoj H-ljusci (1NN)², sa po 4 H atoma u drugoj (2NN), trećoj (3NN) i četvrtoj (4NN) i 8 H atoma u petoj (5NN) H-ljusci. Ovi H atomi se nalaze na rastojanjima od 1,89 Å, 1,94 Å, 3,34 Å, 3,56 Å, i 3,94 Å, redom (druga kolona tabela 4.3). Što se tiče koordinacije atoma magnezijuma, svaki atom magnezijuma je okružen sa 2 Mg atoma u prvoj Mg-ljusci (1NN-Mg) na 3,02 Å, 8 Mg atoma u drugoj Mg-ljusci (2NN-Mg) na 3,45 Å, i 4 Mg atoma u trećoj Mg-ljusci (3NN-Mg) na 4,39 Å (druga kolona u tabeli 4.4).

Posmatrajući početne konfiguracije sistema (treća kolona tabela 4.3 i tabela 4.4) uočava se da atomi u položajima POS2 i POS3 imaju iste koordinacije kao i atomi u MgH_2 kristalu. Atomi u položaju POS1, koji su na samoj međugraničnoj površini, su okruženi različitim brojem atoma u odnosu na MgH_2 bulk, i to 1 1NN-H atom, 2 4NN-H atoma i 4 5NN-H atoma; 9 2NN-Mg atoma (od kojih 3 pripadaju Mg delu superćelije) i 6 3NN-Mg atoma (od kojih 4 pripadaju Mg delu superćelije).

Koordinacije H i Mg atoma MgH_2/Mg sistema bez dopanata sa potpuno relaksiranom strukturom su prikazane u četvrtoj koloni i slične su rezultatima dobijenim koristeći LDA pseudopotencijale [62]. Postoji samo mala razlika u koordinaciji vodonika za sistem sa dopantom u položaju POS1.

² NN – najbliži sused (nearest neighbor), 1NN-H – prvi najbliži susedi atomu H, 2NN-Mg – drugi najbliži susedi atomu Mg

Tabela 4.3. Koordinacija vodonika do pete ljuske za atome u položaju POS1, POS2 and POS3 (pogledati sliku 3.3). Za svaku poziciju date su koordinate za „bulk“ MgH₂ (druga kolona), za početne konfiguracije (PK, treća kolona), za konfiguracije nakon optimizacije geometrije sa Mg u položaju POSx (Mg, četvrta kolona), sa Ti u POSx (Ti, peta kolona) i sa TiO₂ u POSx (TiO₂, šesta kolona). Ljuske su određene na osnovu rastojanja u MgH₂ „bulk“-u, a prosečna rastojanja u svakoj ljusci su data u Å. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

H-ljuska	MgH ₂ bulk	PK	Mg	Ti	TiO ₂
POS1					
1.	2 (1.89)	1 (1.89)	0 (-)	4 (1.83)	2 (1.88)
2.	4 (1.94)	4 (1.94)	5 (1.97)	1 (1.94)	1 (1.95)
3.	4 (3.34)	4 (3.34)	3 (3.33)	1 (3.44)	2 (3.27)
4.	4 (3.56)	2 (3.56)	3 (3.59)	3 (3.52)	4 (3.63)
5.	8 (3.94)	4 (3.94)	2 (4.10)	2 (3.80)	2 (3.99)
O atomi	-	-	-	-	2 (1.86)
N _{ukupno}	22	15	13	11	11+2
POS2					
1.	2 (1.89)	2 (1.89)	0 (-)	6 (1.82)	4 (1.84)
2.	4 (1.94)	4 (1.94)	6 (1.93)	0 (-)	0 (-)
3.	4 (3.34)	4 (3.34)	4 (3.35)	3 (3.32)	2 (3.21)
4.	4 (3.56)	4 (3.56)	4 (3.59)	5 (3.62)	6 (3.61)
5.	8 (3.94)	8 (3.94)	6 (3.94)	6 (3.95)	6 (3.95)
O atomi	-	-	-	-	2 (1.81)
N _{ukupno}	22	22	20	20	18+2
POS3					
1.	2 (1.89)	2 (1.89)	0 (-)	6 (1.83)	4(1.85)
2.	4 (1.94)	4 (1.94)	6 (1.94)	0 (-)	0 (-)
3.	4 (3.34)	4 (3.34)	4 (3.34)	4 (3.33)	3 (3.31)
4.	4 (3.56)	4 (3.56)	4 (3.60)	4 (3.66)	5 (3.61)
5.	8 (3.94)	8 (3.94)	8 (4.00)	8 (3.95)	5 (3.88)
O atomi	-	-	-	-	2 (1.80)
N _{ukupno}	22	22	22	22	19+2

Tabela 4.4. Koordinacija magnezijuma do treće ljuske za atome u položaju POS1, POS2 and POS3 (pogledati sliku3.3). Za svaku poziciju date su koordinate za „bulk“ MgH₂, početnu konfiguraciju (PK), i posle optimizacije geometrije sa Mg u POSx (Mg), sa Ti u POSx (Ti) i TiO₂ u POSx (TiO₂). Ljuske su određene na osnovu rastojanja u MgH₂ „bulk“-u, a prosečna rastojanja u svakoj ljusci su data u Å. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

Mg-ljuska	MgH ₂ bulk	PK	Mg	Ti	TiO ₂
POS1					
1.	2 (3.02)	2 (3.02)	3 (3.10)	5 (3.02)	4 (3.08)
2.	8 (3.45)	9 (3.43)	8 (3.45)	6 (3.52)	7 (3.47)
3.	4 (4.39)	6 (4.56)	6 (4.54)	6 (4.49)	6 (4.59)
N _{ukupno}	14	17	17	17	17
POS2					
1.	2 (3.02)	2 (3.02)	2 (3.02)	3 (3.03)	3 (3.11)
2.	8 (3.45)	8 (3.45)	8 (3.47)	7 (3.43)	7 (3.46)
3.	4 (4.39)	4 (4.39)	4 (4.50)	4 (4.50)	4 (4.48)
N _{ukupno}	14	14	14	14	14
POS3					
1.	2 (3.02)	2 (3.02)	2 (3.02)	2 (3.00)	2 (3.05)
2.	8 (3.45)	8 (3.45)	8 (3.49)	8 (3.41)	8 (3.47)
3.	4 (4.39)	4 (4.39)	4 (4.44)	4 (4.41)	4 (4.41)
N _{ukupno}	14	14	14	14	14

U MgH₂(+Ti)/Mg sistemima, u kojima je atom Mg supstituisan sa atomom Ti, primećuje se smanjenje ili odsustvo H atoma u drugoj H-ljusci. U pozicijama Ti POS2 i POS3 nema 2NN-H atoma, dok za Ti položaj POS1 ima samo jedan 2NN-H atom. Unutrašnji H atomi se približavaju atomu Ti smanjujući njihovo međusobno rastojanje od 1,94 Å do 1,83 Å. Takođe, dolazi i do promene broja H atoma u trećoj H-ljusci, za slučaj POS1 broj H atoma se smanjuje sa 3 na 1, a za POS2 jedan H atom prelazi iz treće u četvrtu H-ljusku. Popunjenost ostalih H-ljuski je nepromenjena kao i odgovarajuća prosečna rastojanja, koja su praktično ostala ista.

Popunjenost Mg-ljuski u MgH₂(+Ti)/Mg sistemu je slična kao i za MgH₂/Mg sistem. Koordinacija Mg atoma je ista za oba sistema u slučaju POS3, dok su za atom Ti u POS1 dva atoma Mg iz druge ljuske prešla u prvu. Slični je i za Ti u POS2 samo što je u ovom slučaju jedan Mg atom prešao u prvu ljusku. Što se tiče prosečnog rastojanja po ljuskama, došlo je do njegovog smanjenja.

U MgH₂(+TiO₂)/Mg sistemima situacija je malo složenija zbog zamene dva H atom sa dva atoma kiseonika, koji su uzeti u obzir. Smanjenje rastojanja između Ti i unutrašnjih H atoma se uočava za sve položaje atoma Ti, tj. sve sisteme (poređenje

četvrte i šeste kolone u tabeli 4.3). Kao posledica toga, druga H-ljuska postaje prazna za sisteme sa Ti u POS2 i POS3 položajima, dok za POS1 položaj atoma titana ostaje samo jedan H atom u drugoj ljusci. Atomi vodonika u prvoj i drugoj ljusci prilaze atomu titana na prosečnu udaljenost u opsegu od 1,83–1,95 Å, što je slično literaturnom podatku. Koordinacija spoljašnjih H-ljusaka (treća, četvrta i peta ljuska) zavise od položaja supstituisanog atoma. U slučaju POS1, koordinacija oko atoma Ti je 2 3NN-H, 4 4NN-H i 2 5NN-H atoma, kod POS2 konfiguracije 2 3NN-H, 6 4NN-H i 6 5NN-H atoma, a u slučaju POS3 3 3NN-H, 5 4NN-H i 5 5NN-H atoma. Za sva tri $\text{MgH}_2(+\text{TiO}_2)/\text{Mg}$ sistema, rastojanje atoma kiseonika od atoma Ti je približno isto i iznosi 1,86 Å u POS1 i $\sim 1,8$ Å u POS2 i POS3 slučajevima, što je čak i kraće od rastojanja H atoma od Ti.

Mg koordinacija nakon optimizacije geometrije se nije značajno promenila ni u jednom od tri sistema sa TiO_2 dopantom. Došlo je do dislokacije jednog Mg atoma iz druge u prvu Mg-ljusku u POS1 i POS2 sistemima, bez drugih veoma izraženih efekata.

Interesantno je uporediti i promene u sistemima $\text{MgH}_2(+\text{Ti})/\text{Mg}$ i $\text{MgH}_2(+\text{TiO}_2)/\text{Mg}$ koje se odnose na pozicije Ti i TiO_2 (petu i šestu kolonu u tabelama 4.3 i 4.4). Što se tiče koordinacije H atoma treba napomenuti da je broj 1NN-H atoma smanjen za dva (-2) zbog blizine atoma kiseonika za konfiguracije POS1 i POS2, dok za POS3 nije došlo do promene u prvoj koordinacionoj ljusci vodonika (čak je i prosečno rastojanje atoma ostalo isto). Što se tiče drugih najbližih suseda, ista je situacija: 1 H atom za POS1 i bez vodonikovih atoma za POS2 i POS3. Poredeći popunjenost spoljašnjih ljuski, tj. treće, četvrte i pete ljuske, u sistemu sa Ti u položaju POS1, postoje 1 3NN-H, 3 4NN-H i 2 5NN-H atoma, dok u odgovarajućem položaju TiO_2 ima 2(+1) 3NN-H, 4(+1) 4NN-H i 2(=) 5NN-H atoma. Kod sistema sa Ti i TiO_2 u položaju POS2 situacija je sledeća: 3 3NN-H, 5 4NN-H i 6 5NN-H atoma za Ti; i 2(-1) 3NN-H, 6(+1) 4NN-H i 6(=) 5NN-H atoma u sistemu sa TiO_2 . U poslednjem položaju POS3 ima 4 3NN-H, 4 4NN-H i 8 5NN-H atoma u sistemu dopiranom Ti, a 3(-1) 3NN-H, 5(+1) 4NN-H i 5(-3) 5NN-H atoma za sistem dopiran sa TiO_2 . Ako se posmatra Mg koordinacija, postoji samo razlika u popunjenosti prve i druge ljuske u sistemu sa položajem POS1, i to jedan Mg atom manje u prvoj ljusci a jedan atom više u drugoj Mg-ljusci za sistem $\text{MgH}_2(\text{TiO}_2)/\text{Mg}$ u poređenju sa $\text{MgH}_2(\text{Ti})/\text{Mg}$ sistemom. Kod

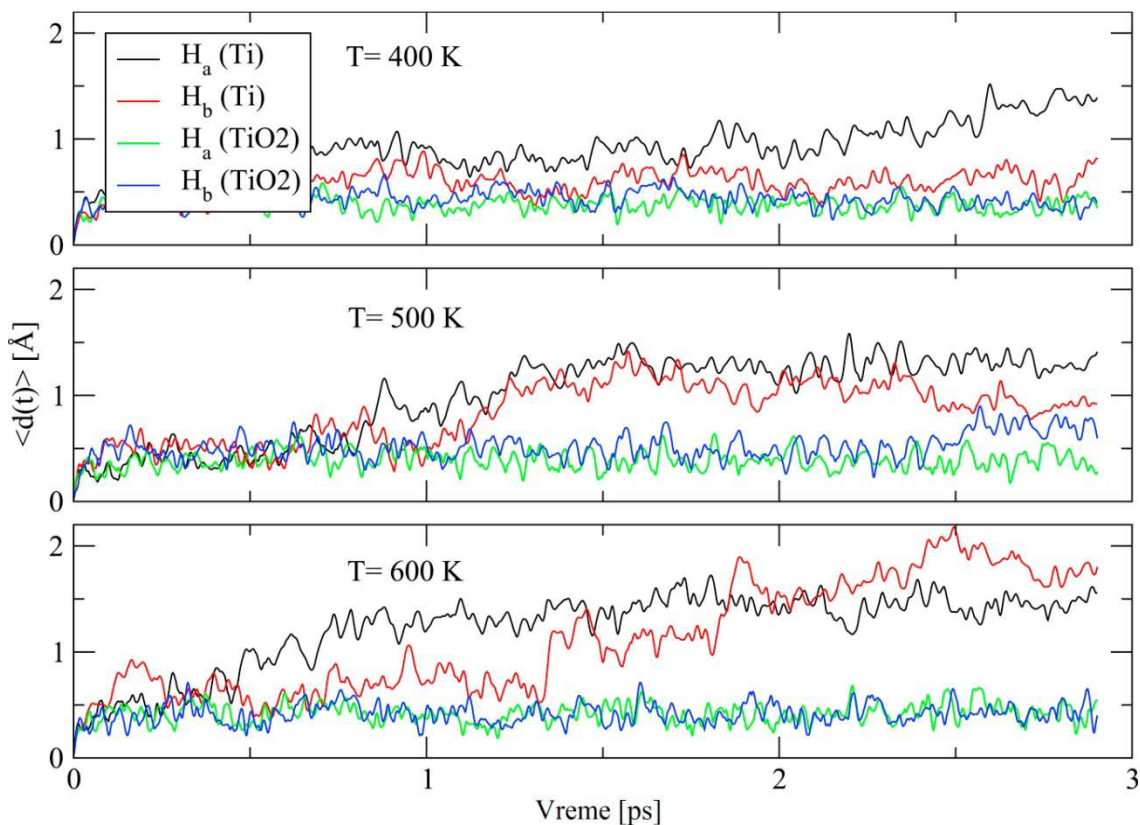
sistema dopiranog sa Ti i TiO₂ u položajima POS2 i POS3 nema razlike u Mg koordinaciji.

4.2.3 Molekularna dinamika

Simulacija molekularne dinamike na konstantnoj temperaturi i zapremini je urađena za sisteme sa dopantima. Simulacije su urađene u temperaturskom opsegu od 200-700 K, ali najinteresantniji efekti su dobijeni za opseg 400-600 K. Za početne konfiguracije korišćene su konfiguracije dobijene nakon optimizacije geometrije, a temperature je povećavana u koracima od 100 K. Na svakoj temperaturi MD simulacija je trajala oko 3 ps, tj urađeno je 30000 MD koraka sa trajanjem vremenskog koraka od $t_s = 0,097$ fs. Poslednja konfiguracija (položaji i brzine) na nižoj temperaturi je korišćena kao početna konfiguracija za MD simulacije na većoj temperaturi.

- **Mobilnost vodonika**

Ponašanje atoma vodonika je praćeno na različitim temperaturama. Dve grupe H atoma (H_a i H_b) su definisane na osnovu njihovog rastojanja od međufazne površine. Grupu H_a čini 5 H atoma koji su na samoj međufaznoj površini. Grupu H_b čini 10 H atoma koji se nalaze odmah ispod H_a atoma. Ove dve grupe atoma su inicijalno uključene u proces desorpcije vodonika. Prosečno pomeranje $\langle d(t) \rangle$ ove dve grupe atoma je prikazano na slici 4.7 i to za tri različite temperature. Jasno je da H atomi u sistemu dopiranom Ti počinju da difunduju već na 400K. U sistemu dopiranom TiO₂ kretanje H atoma se ne dešava čak ni na višim temperaturama, potvrđujući da dolazi do manje destabilizacije sistema nego kada je prisutan samo Ti i da je potrebno duže trajanje simulacije molekularne dinamike.



Slika 4.7. Prosečno pomeranje vodonikovih atoma u blizini međugranične površine koja sadrži dopant Ti ili TiO₂ u položaju POS1. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

- **Strukturalna analiza sistema nakon simulacije molekularne dinamike**

H i Mg koordinacije atoma su ispitivane i u toku MD simulacija na različitim temperaturama. Rezultati za MgH₂(Ti)/Mg i MgH₂(TiO₂)/Mg sisteme u opsegu temperature 400-600 K su navedene u tabelama 4.5 i 4.6, gde je prikazano ponašanje sistema u toku MD simulacija u zavisnosti od vrste dopanta, njegovog položaja POSx i temperature.

Koordinacije H atoma za MgH₂(Ti)/Mg sisteme su prikazane u tabeli 4.5 (leva strana). Ako se uporedi broj H atoma, i nakon MD simulacije i nakon optimizacije geometrije, za sistem označen sa POS1 uočava se smanjenje broja atoma u trećoj i četvrtoj H ljusci na račun popunjenosti prve i pete H ljuske. Ovaj rezultat je potvrđen i za sisteme sa Ti u položajima POS2 i POS3 u kojima je smanjenje atoma više primetno. Uočeno je da se u toku MD simulacije broj 2NN-H atoma kreće u opsegu od 1 do 2, dok

je na kraju jonske relaksacije druga H ljuska prazna. Što se tiče koordinacije Mg atoma (leva strana tabele 4.6), posmatrajući rezultate MD simulacija u odnosu na jonsku relaksaciju javlja se slično ponašanje za slučajeve POS2 i POS3. Porast atoma u prvoj Mg ljusci je povezan sa smanjenjem atoma u drugoj Mg ljusci. Broj 1NN-Mg atoma je skoro dupliran, broj 2NN-Mg atoma skoro prepolovljen, dok je broj atoma u trećoj ljusci manje izmenjen, a broj 3NN-Mg atoma je malo smanjen. Isti trend ali malo manje očigledan se javlja i kod sistema POS1.

Što se tiče koordinacije H atoma u sistemu $\text{MgH}_2(\text{TiO}_2)/\text{Mg}$ POS1 (desna strana tabele 4.5), uočeno je da nema jasne razlike između rezultata MD i GO za 1NN-H i 2NN-H atome. Delimično smanjenje broja atoma u trećoj i četvrtoj ljusci je povezano sa porastom atoma u petoj H ljusci, što se lakše uočava na višim temperaturama. U sistemima POS2 i POS3 uočeno je da se broj 1NN-H atoma kreće od 2,3 do 3,1, što su manje vrednosti od onih koje odgovaraju jonskim relaksacijama. Ovo znači da se H atomi udaljavaju od atoma Ti i popunjavaju drugu H ljusku. Poredeći rezultate jonske relaksacije primetno je da se broj H atoma u trećoj H ljusci kreće u intervalu od 2,3 do 3,0, što nije značajna promena, ali je njihov broj smanjen u četvrtoj ljusci, što je povezano sa porastom broja H atoma u petoj ljusci. Koordinacija Mg atoma (desna strana tabele 4.6) pokazuje slične rezultate za POS2 i POS3 konfiguracije sa TiO_2 . Smanjenje broja atoma u drugoj ljusci je izbalansirano sa povećanjem broja atoma u prvoj ljusci, što je izraženije sa porastom temperature. Broj 3NN-Mg atoma je ostao nepromenjen. Kod sistema označenim sa POS1 postoji oscilacija broja Mg atoma u prvoj Mg ljusci, dok se u drugoj i trećoj Mg ljusci javlja suprotan trend kada je njihova popunjenost u pitanju.

MD simulacije $\text{MgH}_2(\text{TiO}_2)/\text{Mg}$ međufazne površine obezbeđuju nam informacije o ponašanju atoma kiseonika. U toku MD simulacije na različitim temperaturama O atomi ne menjaju rastojanje od atoma Ti i koordinaciju koja je jednaka 2 na kraju jonske relaksacije. Prosečno rastojanje O atoma iznosi od 1,8 do 2,1 Å, dok dolazi do njegovog blagog porasta sa porastom temperature i smanjenjem rastojanja O atoma od međufazne granice. Može se zaključiti da u toku MD simulacije na različitim temperaturama za sva tri $\text{MgH}_2(\text{TiO}_2)/\text{Mg}$ sistema ne dolazi do difuzije O atoma dalje od Ti, što bi se dalo pretpostaviti s obzirom na stabilnost MgO i veliki afinitet Mg za kiseonike.

Tabela 4.5. Koordinacija vodonika do pete ljuske oko Ti i TiO₂ u POS1, POS2 i POS3 položajima. Za svaki POSx položaj titana date su koordinacije za MgH₂(Ti)/Mg međufaznu granicu nakon optimizacije geometrije i simulacije MD na T = 400 K, T = 500 K i T = 600 K. Isti podaci su prikazani i za MgH₂(TiO₂)/Mg međufaznu granicu. Srednje rastojanje u svakoj ljusci je dato u zagradi u angstromima (Å). Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

H-ljuska	MgH ₂ (Ti)/Mg				MgH ₂ (TiO ₂)/Mg			
	G.O.	T = 400 K	T = 500 K	T = 600 K	G.O.	T = 400 K	T = 500 K	T = 600 K
POS1								
1.	4 (1.83)	4.4 (1.82)	5.4 (1.84)	5.0 (1.82)	2 (1.88)	1.9 (1.82)	1.6 (1.81)	2.2 (1.83)
2.	1 (1.94)	1.6 (2.00)	0.6 (1.95)	1.0 (1.98)	1 (1.95)	1.1 (1.97)	1.5 (2.00)	0.6 (1.97)
3.	1 (3.44)	0.9 (3.31)	0.8 (3.30)	0.6 (3.30)	2 (3.27)	2.2 (3.25)	0.9 (3.24)	0.8 (3.36)
4.	3 (3.52)	2.1 (3.60)	1.4 (3.64)	1.8 (3.62)	4 (3.63)	3.6 (3.62)	0.7 (3.63)	1.3 (3.63)
5.	2 (3.80)	2.4 (3.97)	4.3 (3.96)	4.2 (3.94)	2 (3.99)	3.0 (3.92)	3.8 (3.96)	4.2 (3.97)
O atomi	-	-	-	-	2 (1.86)	2 (1.84)	2 (2.08)	2 (2.04)
N _{ukupno}	11	11.4	12.5	12.6	11+2	11.8+2	8.5+2	9.1+2
POS2								
1.	6 (1.82)	6.0 (1.82)	5.0 (1.80)	5.3 (1.80)	4 (1.84)	3.1 (1.83)	2.6 (1.80)	2.3 (1.77)
2.	0 (-)	1.1 (1.96)	2.0 (2.02)	1.7 (1.98)	0 (-)	0.9 (1.99)	1.4 (1.98)	1.8 (2.06)
3.	3 (3.32)	0.1 (3.42)	0.2 (3.42)	0.1 (3.43)	2 (3.21)	2.3 (3.17)	3.0 (3.20)	2.4 (3.09)
4.	5 (3.62)	2.2 (3.64)	2.8 (3.60)	3.2 (3.62)	6 (3.61)	4.4 (3.61)	4.2 (3.59)	2.8 (3.64)
5.	6 (3.95)	9.3 (3.96)	7.5 (3.99)	7.0 (3.96)	6 (3.95)	6.1 (3.94)	5.7 (3.95)	8.2 (3.94)
O atomi	-	-	-	-	2 (1.81)	2 (1.85)	2 (1.86)	2 (1.85)
N _{ukupno}	20	18.7	17.5	17.3	18+2	16.8+2	16.9+2	17.5+2
POS3								
1.	6 (1.83)	6.3 (1.81)	6.4 (1.79)	6.3 (1.80)	4 (1.85)	2.8 (1.83)	2.6 (1.81)	2.5 (1.79)
2.	0 (-)	1.7 (1.96)	1.6 (1.98)	1.8 (2.00)	0 (-)	1.2 (1.98)	1.5 (2.06)	1.5 (2.00)
3.	4 (3.33)	0.2 (3.41)	0.1 (3.39)	0.1 (3.41)	3 (3.31)	2.7 (3.24)	2.4 (3.22)	2.7 (3.17)
4.	4 (3.66)	2.0 (3.61)	3.4 (3.66)	3.2 (3.63)	5 (3.61)	4.7 (3.60)	4.1 (3.61)	3.6 (3.62)
5.	8 (3.95)	8.0 (3.96)	8.9 (3.95)	7.1 (3.95)	5 (3.88)	6.6 (3.93)	6.5 (3.94)	7.9 (3.93)
O atomi	-	-	-	-	2 (1.80)	2 (1.77)	2 (1.83)	2 (1.85)
N _{ukupno}	22	18.2	20.4	18.5	19+2	18.0+2	17.1+2	18.2+2

Tabela 4.6. Koordinacija magnezijuma do treće ljuske oko Ti i TiO₂ u POS1, POS2 i POS3 položajima. Za svaki POSx položaj titana date su koordinacije za MgH₂(Ti)/Mg međufaznu granicu nakon optimizacije geometrije i simulacije MD na T = 400 K, T = 500 K i T = 600 K. Isti podaci su prikazani i za MgH₂(TiO₂)/Mg međufaznu granicu. Ljuske su određene na osnovu rastojanja u MgH₂ „bulk“-u. Srednje rastojanje u svakoj ljusci je dato u zagradi u angstromima (Å). Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

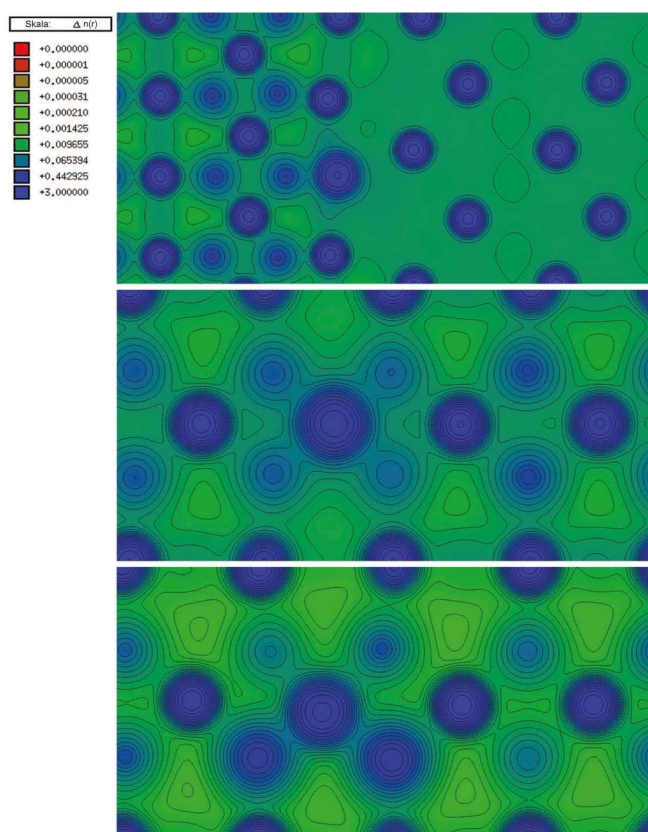
Mg-ljuska	MgH ₂ (Ti)/Mg				MgH ₂ (TiO ₂)/Mg			
	G.O.	T = 400 K	T = 500 K	T = 600 K	G.O.	T = 400 K	T = 500 K	T = 600 K
POS1								
1.	5 (3.02)	4.0 (3.04)	6.2 (2.94)	6.9 (3.01)	4 (3.08)	3.9 (3.09)	4.5 (3.00)	3.4 (3.02)
2.	6 (3.52)	7.0 (3.48)	3.1 (3.53)	4.1 (3.44)	7 (3.47)	7.1 (3.44)	7.1 (3.53)	8.6 (3.59)
3.	6 (4.49)	5.8 (4.56)	7.4 (4.35)	3.4 (4.48)	6 (4.59)	6.0 (4.61)	4.8 (4.26)	5.0 (4.38)
N _{ukupno}	17	16.8	16.7	14.4	17	17.0	16.4	17.0
POS2								
1.	3 (3.03)	5.6 (3.02)	4.8 (3.00)	5.9 (3.03)	3 (3.11)	3.1 (3.02)	3.3 (3.09)	3.8 (3.08)
2.	7 (3.43)	4.4 (3.45)	5.4 (3.49)	3.5 (3.40)	7 (3.46)	6.9 (3.46)	6.7 (3.50)	6.2 (3.48)
3.	4 (4.50)	3.4 (4.42)	3.6 (4.56)	3.2 (4.48)	4 (4.48)	4.0 (4.50)	4.0 (4.41)	4.0 (4.53)
N _{tot}	14	13.4	13.8	12.6	14	14.0	14.0	14.0
POS3								
1.	2 (3.00)	4.7 (3.06)	5.5 (3.10)	4.4 (3.05)	2 (3.05)	2.2 (3.09)	2.3 (3.06)	2.6 (3.10)
2.	8 (3.41)	5.7 (3.56)	4.5 (3.46)	6.4 (3.59)	8 (3.47)	7.8 (3.45)	7.7 (3.51)	3.4 (3.48)
3.	4 (4.41)	2.3 (4.46)	3.2 (4.45)	3.2 (4.63)	4 (4.41)	4.0 (4.46)	3.4 (4.41)	4.0 (4.42)
N _{tot}	14	12.7	13.2	14.0	14	14.0	13.4	14.0

4.2.4 Elektronska struktura i analiza gustine naelektrisanja

- **Gustina naelektrisanja**

Gustine naelektrisanja (GN) MgH₂(Ti)/Mg i MgH₂(TiO₂)/Mg sistema sa Ti u položaju POS1 su prikazane na slici 4.8. Prvo što se uočava je nivo detalja MgH₂ (levo) i metalnog Mg (desno), koji se javljaju zbog jače izraženih gradijenata u gustinama naelektrisanja jonskih sistema, barem u intersticijalnom regionu sa niskom GN. Heksagonalna gusto pakovana – (HGP) Mg strana međufazne površine ostaje

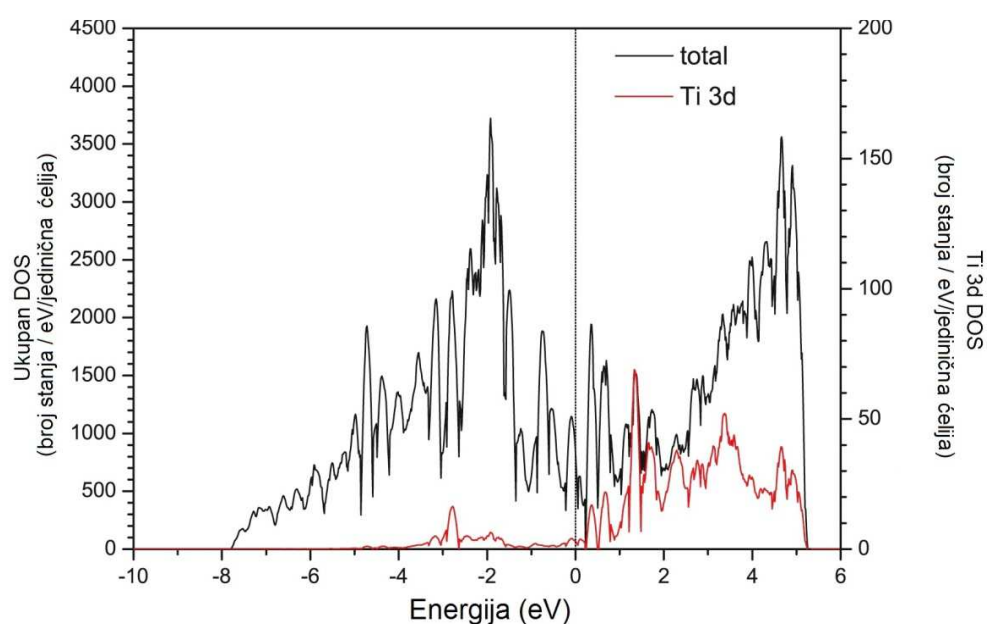
nepromenjena, sa nenuklearnim malim koncentracijama naelektrisanja između tri susedna planarna Mg atoma (nije vidljivo u prikazanoj ravni), što je tipična odlika nekih alkalnih i zemnoalkalnih metala. Oblasti smanjene gustine naelektrisanja (crveno) na položaju atoma Ti odgovaraju vakantnim 3d orbitalama, orijentisanim u pravcu između susednih H atoma. Jonska priroda vezivanja je nešto manje izražena nego u slučaju čistog MgH_2 . Specifična orijentacija 3d orbitala i uključivanje GGA+U korekcije vodi do više usmerenih veza i većeg udela kovalentnosti u ukupnoj Ti-H vezi, što vodi ka slabljenju okolnih Mg-H veza. U slučaju TiO_2 (Slika 4.8 dole), iako su O i H atomi malo izvan predstavljene ravni, vidi se jače vezivanje 1NN-O atoma sa Ti i dva Mg atoma. Veći elektronski afinitet O atoma vodi ka izrazitije jonskom i snažnijem vezivanju sa manjim dužinama veza. Ti – 1NN-H veza je takođe izmenjena prisustvom kiseonika, što se manifestuje takođe kraćim vezama.



Slika 4.8. Gustine stanja u valentnoj zoni – presek ravni koje sadrže Ti i TiO_2 u položaju POS1. Ravni normalne na (010) (gore) i (100) (sredina) u slučaju Ti, i (100) (dole) za TiO_2 . Crvene oblasti odgovaraju manjoj a plave većoj gustini naelektrisanja. Korišćena logaritamska skala je prikazana sa leve strane. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

- **Gustine stanja**

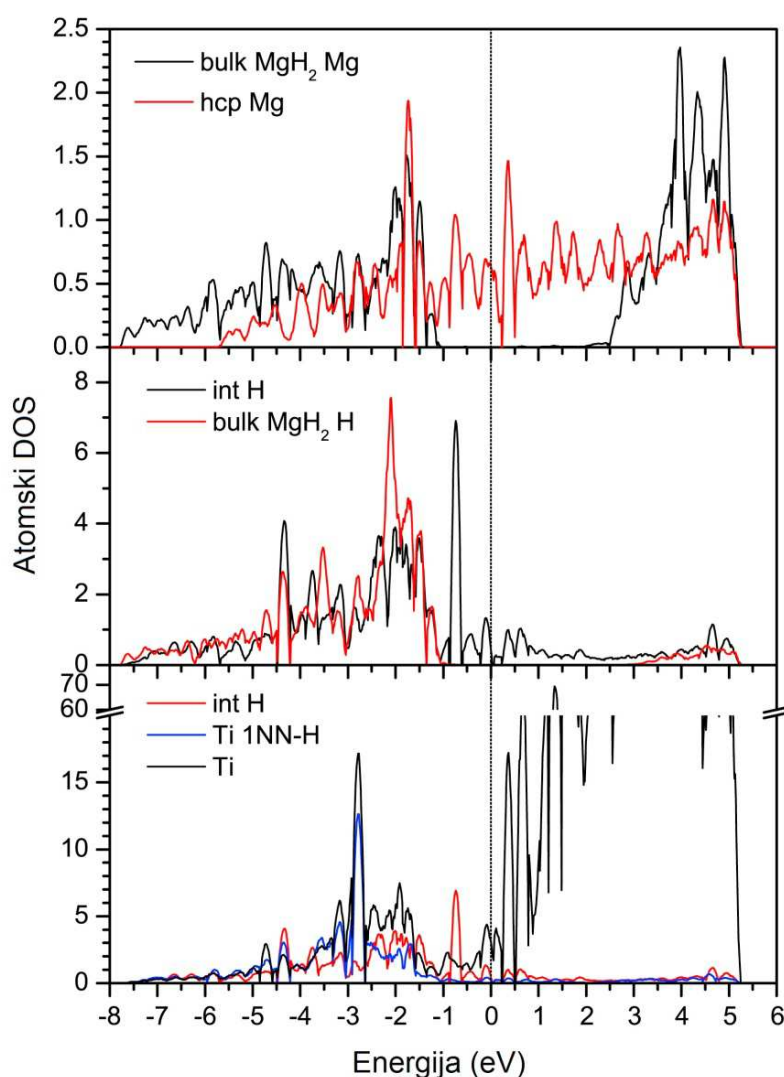
Na slikama 4.9 i 4.10 prikazane su ukupne i atomski dekomponovane gustine stanja sistema dopiranog sa Ti. Gustine stanja (Densities of states - DOS) su naknadno uglačane jer je broj k-tačaka korišćen za uzorkovanje Brillouneve zone bio mali. Ukupni DOS-ovi pokazuju metalni karakter međufazne granice sa konačnim brojem stanja na Fermijevom nivou. Oblik i detalji ukupnog DOS-a mogu se posmatrati kao združeni doprinosi metalne Mg i poluprovodničke MgH₂ faze.



Slika 4.9. Ukupna gustina stanja i 3d Ti parcijalne gustine stanje međufazne površine MgH₂(Ti)/Mg. Fermijev nivo je označen vertikalnom isprekidanom linijom. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

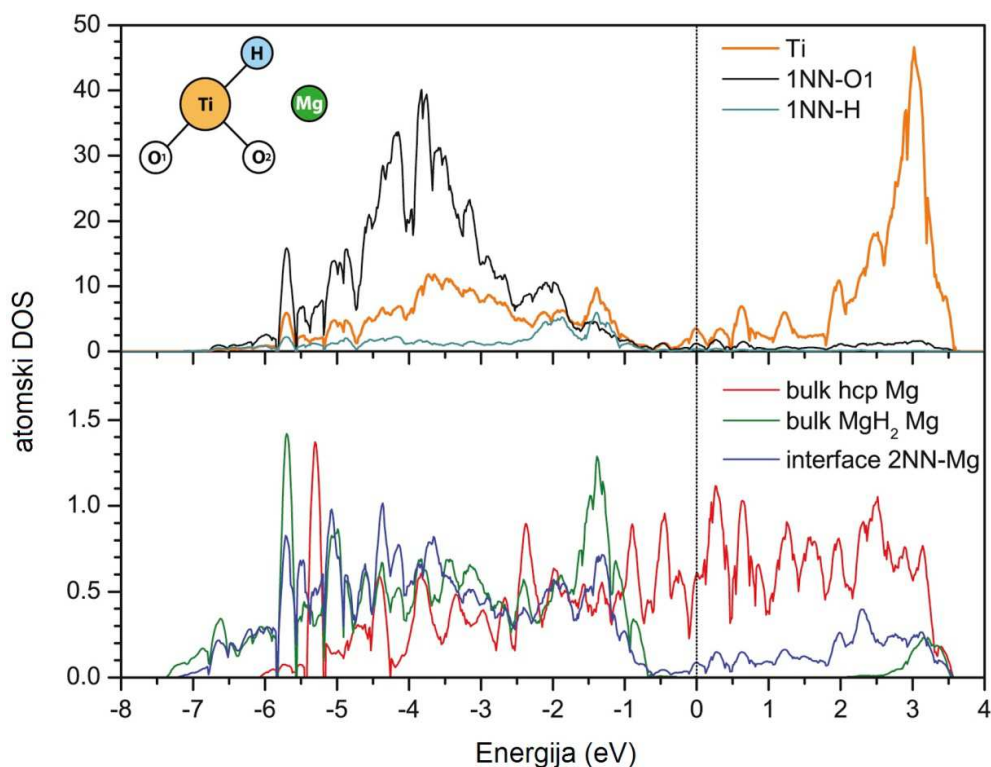
Doprinos različitih faza se jasnije vidi na slici 4.10 gde je dat doprinos različitih atomskih položaja MgH₂(Ti)/Mg sistema ukupnom DOS-u. Na slici 4.10-gore atomski doprinos Mg „bulk“-a DOS-ovima sa obe strane međufazne površine veoma podseća na ukupne DOS-ove konstitutivnih struktura prikazanih na slikama 4.12-gore i 4.12-sredina. Neslaganje dna valentne zone je posledica činjenice da većina stanja valentne zone MgH₂ potiče od H atoma tako da je sabiranje Mg doprinosa indirektno. Na slici 4.10-sredina dati su doprinosi koji potiču od H atoma u MgH₂ bulk-u i atoma u blizini međufazne granice. Dok većina H atoma pokazuje tipičnu sliku jonskog MgH₂ sa

valentnom zonom koja većinski ima karakter H 1s, preklapanje H atoma iz oblasti međufazne površine sa okolnim metalnim Mg atomima daje više “razmazane” DOS-e i menja broj stanja na Fermijevom nivou. 1NN-H atom ima nekoliko uobičajenih pikova Ti atoma (najistaknutiji pik na oko -3 eV) koji su nastali hibridizacijom sa njegovim 3d stanjima, što je prikazano na slici 4.10-dole. Većina stanja samog Ti je smeštena iznad Fermijevog nivoa što je u skladu sa početnom konfiguracijom ($4s^23d^2$). To je rezultat složenog međudejstva delimičnog osiromašenja njegovih elektrona, usled velikog elektronskog afiniteta 1NN-H atoma, i uticaja dodatog Habardovog člana, koji rezultira

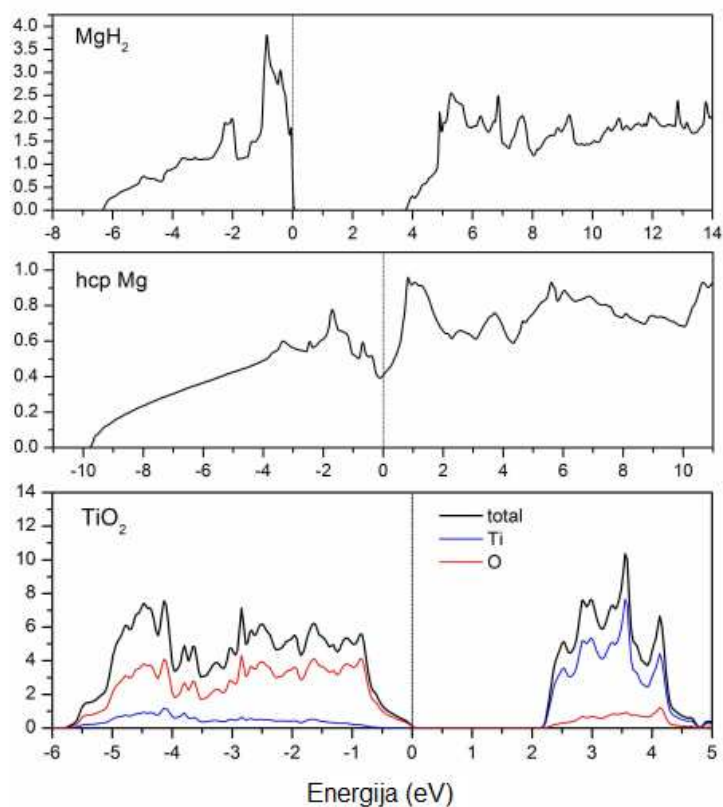


Slika 4.10. Poređenje različitih doprinosa ukupnoj gustini stanja sistema MgH₂(Ti)/Mg. Gore: Mg u MgH₂ „bulk“-u i metalnom HCP Mg; sredina: doprinos H atoma iz bulk MgH₂ i H iz međufazne površine (H int); dole: ukupan Ti, Ti kao najbliži sused vodoniku i H iz međufazne površine prikazan radi poređenja. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

većom lokalizacijom elektronske naseljenosti na položaju Ti atoma. Pozicija praznih Ti 3d stanja je niža nego u slučaju dopiranog MgH_2 (nalaze se dublje u energetske procepu MgH_2). Ova stanja su široka, kontinualna i rasuta u blizini metalne Mg faze, što je potpuno suprotno uskim, „core”-nalik i lokalizovanim stanjima unutar energetske procepa. Stanja su takođe bliska minimumu provodne zone, ponovo kao u slučaju sistema sa dopiranim MgH_2 .



Slika 4.11. Poređenje različitih doprinosa gustina stanja ukupnom DOS-u za sistem $\text{MgH}_2/\text{TiO}_2$. Gore: doprinos Ti i najbližih suseda O i H; dole: Mg u „bulk“ MgH_2 , u delu međufaznog sloja sa HGP metalnim Mg i 2NN-Mg od atom Ti na međufazi. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].



Slika 4.12. Ukupni DOS-evi, gore: rutilni MgH_2 ; sredina: HGP metalni Mg; dole: ukupni i atomski DOS-evi TiO_2 , prikazani radi poređenja.

- **Analiza naelektrisanja zapreminskog MgH_2 dopiranog sa TiO_2**

Kako bi se dobile dodatne informacije o mehanizmu vezivanja Ti i TiO_2 urađeni su dodatni proračuni za sistem MgH_2 „bulk“ dopiran sa TiO_2 . Ukupno naelektrisanje u atomskim basenima, definisanim korišćenjem uslova nultog fluksa vektorskog polja gradijenta gustine naelektrisanja, predstavljeno je u tabeli 4.7. Mg1 i H1 su atomi najudaljeniji od ugrađenog TiO_2 . Oni imaju skoro isto naelektrisanje kao u čistom MgH_2 . Mg6 i Mg9 su Mg atomi sa jednim i dva O atoma kao prvim susedom (1NN), redom. Oni ne pokazuju приметno pražnjenje naelektrisanja u odnosu na bulk MgH_2 . Sa druge strane, H9 i H16 (H atomi sa jednim 1NN-Ti i jednim i dva 2NN-O atoma, redom) pokazuju značajno smanjenje prihvaćenog naelektrisanja sa okolnih atoma metala. Ovo je posledica prisustva jednog ili dva O atoma koji su više elektronegativni i koji prihvataju, tj. privlače, više elektrona (višak naelektrisanja je $-1,273e$) nego H atomi ($-0,7e$ do $-0,8e$ u zavisnosti od broja 2NN susednih O atoma).

Tabela 4.7. Koordinacioni detalji i višak naelektrisanja unutar različitih atomskih basena u bulk $\text{MgH}_2/\text{TiO}_2$ sistemu. Rezultati čistog MgH_2 su dati radi poređenja. Višak naelektrisanja je razlika između atomske i ukupne vrednosti unutar datog atomskog basena. Atomski indeksi odgovaraju različitim neekvivalentnim atomima u jediničnoj ćeliji. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

Element	Višak naelektrisanja (e)	Opis	Koordinaciona struktura
Mg	1,627	Mg u čistom MgH_2	6 1NN-H
Mg1	1,628	bulk Mg	6 1NN-H
Mg6	1,655		5 1NN-H 1 1NN-O
Mg9	1,680		4 1NN-H 2 1NN-O 2 2NN-Ti
H	-0,814	H u čistom MgH_2	3 1NN-Mg
H1	-0,816	bulk H	3 1NN-Mg
H9	-0,734		1 1NN-Ti 2 1NN-Mg 1 2NN-O
H	-0,778	1NN-H u $\text{MgH}_2 - \text{Ti}$ [68]	
H16	-0,707		1 1NN-Ti 2 1NN-Mg 2 2NN-O
Ti	1,955		4 1NN-H 2 1NN-O
O1	-1,273		1 1NN-Ti 2 1NN-Mg

Dužina veze, gustina naelektrisanja i laplasijan u vezivnim kritičnim tačkama (vKT) između susednih atoma daju informacije o njihovoj prirodi i jačini vezivanja. Izračunate vrednosti gustine anelektrisanja i njihovi laplasijani u karakterističnim vKT tačkama u MgH_2 bulk-u dopiranom TiO_2 su date u tabeli 4.8. Treba napomenuti da su dužine veza nešto kraće za optimizovan bulk sistem nego one dobijene u MD simulacijama. One su slične vrednostima dobijenim za međufaznu površinu dopiranu sa TiO_2 u položaju POS3, gde je TiO_2 najudaljeniji od međufazne površi što je i za očekivati.

Gustina naelektrisanja u vKT tačkama duž Mg-H putanje vezivanja pokazuje malu zavisnost od promena u prvoj koordinacionoj ljusci Mg ili H. Prisustvo Ti kao najbližeg suseda vodoniku snižava gustinu naelektrisanja u vKT od 0,187 na 0,166 e/Å³. Sa druge strane, u vKT Ti – O gustina naelektrisanja je mnogo veća i ukazuje na jače vezivanje. Veće i pozitivnije vrednosti laplasijana mogu značiti da je Ti – O vezivanje više jonske prirode. Iako znak i vrednost laplasijana u vKT tački nije dobar pokazatelj prirode i jačine vezivanja za 3d metale [105], ostale vrednosti laplasijana (Mg-H poredeći sa Ti–H4 i Mg6–O1) izgledaju očekivano.

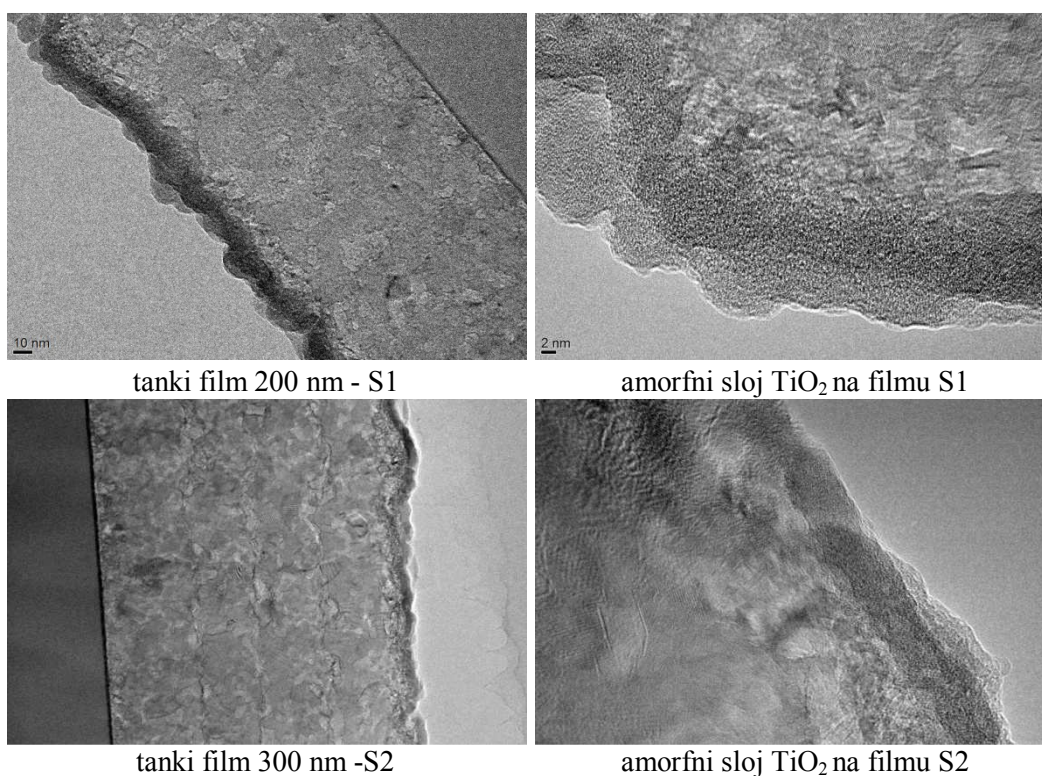
U sistemu MgH₂ dopiranom sa TiO₂, Ti je okružen sa 4 H i 2 O atoma. U prisustvu dva 1NN – O atoma, jače vezivanje O atoma je povezano sa smanjenjem dužine veze za 1NN H atome (1,893 u odnosu na 1,919 kod MgH₂ dopiranim jednim atomom Ti [68]). Čini se da je smanjenje viška naelektrisanja na 1NN H atomima (u poređenju sa slučajem kada je MgH₂ dopiran jednim atomom Ti, pogledati Tabelu 4.7) efekat koji im omogućava da se dodatno približe atomu titana. Ovo može objasniti smanjenu pokretljivost ovih H atoma, u skladu sa rezultatima dobijenim za simulaciju MD međufazne površine.

Tabela 4.8. Dužina veze, gustina naelektrisanja i laplasijan u karakterističnim vezivnim kritičnim tačkama. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [91].

Atom 1	Atom 2	Dužina veze [Å]	ρ [e/Å ³]	$\Delta\rho$ [e/Å ⁵]	Komentar
Mg	H	1,944	0,196	2,432	Mg – H veza u čistom MgH ₂
Mg1	H1	1,952	0,187	2,246	Bulk 1NN Mg-H daleko od Ti i O
Mg2	H16	2,090	0,166	2,138	H16 je 1NN sused atomu Ti
Ti	O1	1,770	0,825	9,408	Ti – O1
Ti	O2	1,772	0,825	9,417	Ti – O2
Ti	H	1,919	0,351	2,974	Ti – H u MgH ₂ -Ti bulk sistemu [68]
Ti	H16	1,893	0,398	2,276	Ti – H16 u MgH ₂ -TiO ₂ bulk sistemu
Mg6	O1	2,028	0,318	5,873	1NN Mg – O1 veza
H2	H1	2,517	0,131	0,423	Bulk H – H 2NN veza daleko od Ti i O
H16	H15	2,593	0,120	0,399	H16 je 1NN sused atomu Ti

4.3 Desorpcija vodonika sa tankih filmova MgH₂-TiO₂

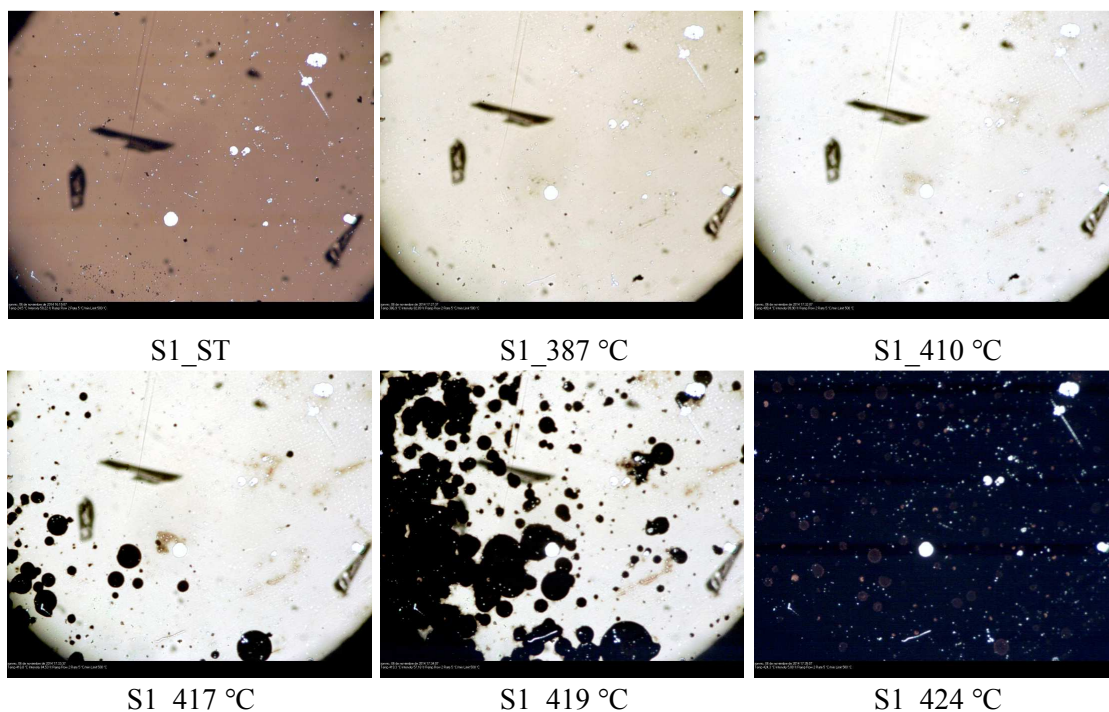
Struktura tankih filmova MgH₂ debljine 200 (S1) i 300 nm (S2), prekrivenih amorfnim filmom TiO₂ od 10 nm su ispitivani transmisionim elektronskim mikroskopom. Na oba filma se može uočiti više slojeva MgH₂ koji su posledica načina formiranja filmova, koje se sastoji od deponovanja nekoliko slojeva MgH₂ kako bi se postigla željena debljina filmova. TEM analizom se potvrđuje da MgH₂ ima kristalnu strukturu, dok je sloj TiO₂ amorfan kod oba uzorka (slika 4.13).



Slika 4.13. TEM slike poprečnog preseka tanjeg, S1, i debljeg, S2, filma.

Nukleacija tanjeg filma (S1) i debljeg filma (S2) od sobne temperature do 424°C, praćena *in situ* optičkom mikroskopijom je prikazana na slikama 4.14 i 4.15. Očekivalo bi se da će nukleacija i rast novih nukleusa početi na nehomogenostima na površini (pukotine, rupe i ogrebotine na filmovima), ali to nije slučaj ako se pogleda tanji S1 film. Promena boje oko oštećenja na filmu je uočljiva kod debljeg uzorka. Takođe je uočeno da promena boje uzorka minimalno zavisi od debljine filma jer oni menjaju boju kako temperatura raste i približava se temperaturi iniciranja desorpcije.

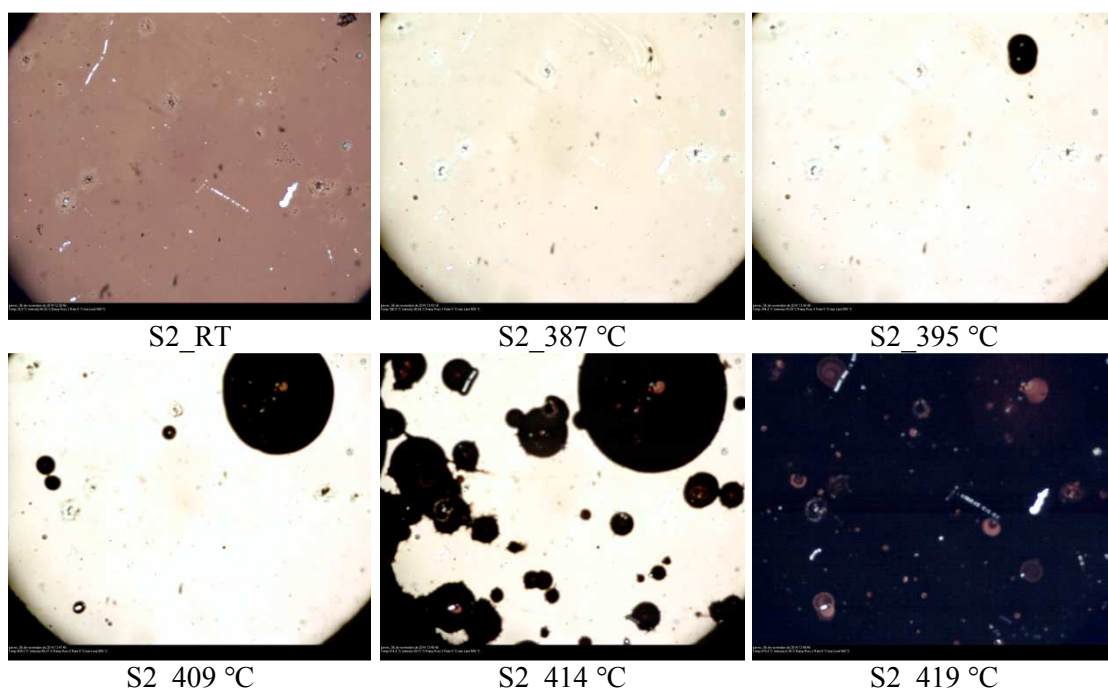
Kada počne desorpcija javlja se vidljiva promena osvetljenosti kod oba ispitivana uzorka. U radu Rašković–Lovre i saradnika [57] koji se bavi optičkim osobinama tankih



Slika 4.14. Slike dobijene optičkim mikroskopom u toku *in situ* desorpcije od sobne temperature do 424 °C za film S1.

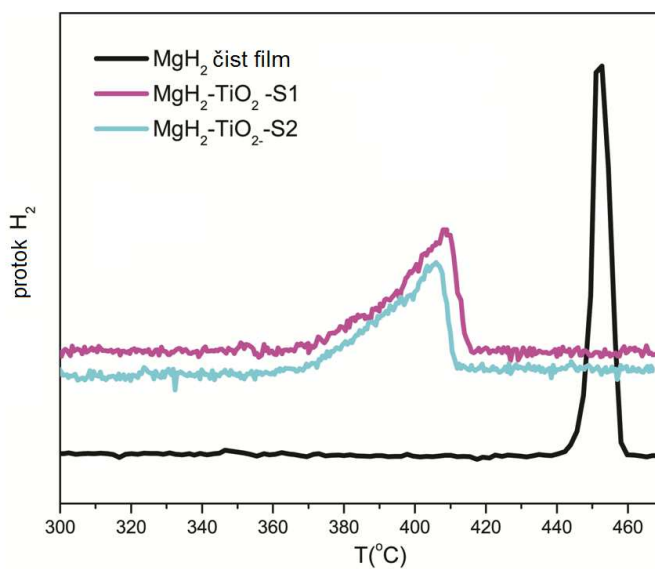
filmova čistog MgH_2 i MgH_2 filma u koji su defekti uneti jonskim bombardovanjem jonima argona, primećeno je značajno drugačije ponašanje; za razliku od filmova prekrivenih slojem TiO_2 , čist film MgH_2 pokazuje promenu boje do trenutka desorpcije. Dalje, odsustvo tačkastih defekata (vakancija, umetnutih atoma ili jona) kod $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ filmova čini da je oblik nukleusa čistog Mg tokom desorpcije sferičan za razliku od sistema u kojima postoje defekti [57].

Proces nukleacije nove faze (magnezijuma), odnosno desorpcija vodonika praćena je termalno programiranom desorpcijom (slika 4.16). Na spektru se može uočiti simetričan pik filma čistog MgH_2 sa maksimumom na 452 °C, što je temperatura slična tipičnim temperaturama desorpcije dobijenim za čist netretiran MgH_2 [2]. Uzorci filmova prekriveni TiO_2 imaju jedan asimetričan TPD pik, što je slično TPD pikovima dobijenim za nanokompozite [106]. Kod oba uzorka TPD pik se počinje formirati na oko 360 °C, polako raste do 405 °C (za film S2), tj. 410°C (za film S1), i nakon



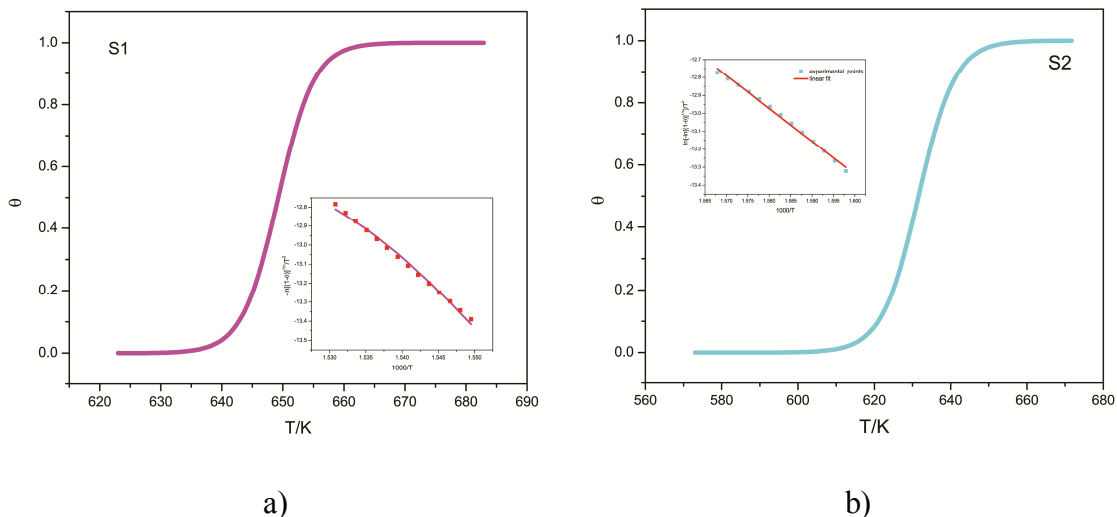
Slika 4.15. Slike dobijene optičkim mikroskopom u toku *in situ* desorpcije od sobne temperature do 419 °C za film S2.

dostizanja maksimuma se naglo završava. Uočeno je da je temperatura desorpcije snižena za oko 50° kod oba filma i da ne zavisi od debljine filma.



Slika 4.16. Temperaturno programirana desorpcija sa čistog MgH_2 filma (crna kriva) i filmova dopiranih sa TiO_2 (film S1 – ljubičasta kriva, film S2 – plava kriva).

Početak nuklacije kod filma od 200 nm možemo vezati za postojanje čistog Mg u sistemu što je potvrđeno i većom temperaturom desorpcije, jer vodonik u tom slučaju mora da prevaziđe barijeru koju prouzrokuje međufazna granica MgH₂/Mg.



Slika 4.17. Temperaturna zavisnost reakcione kordinate kod tankih filmova: a) film S1; b) film S2.

Ispitivanjem kinetike dehidriranja filmova dobijeno je najbolje slaganje sa kinetičkim modelom Avrami Erofejeva za parameter $n = 4$, kao i kod prahova MgH₂ (slika 4.17). Dakle nije došlo do promene mehanizma desorpcije kad se nanese amorfnii sloj TiO₂, ali se prividna energija aktivacije znatno menja od 320 kJ/mol H₂ [57] za čist film magnezijum hidrida do 112 kJ/mol H₂ za deblji film. Izračunate prividne energije aktivacije su date u tabeli 4.9.

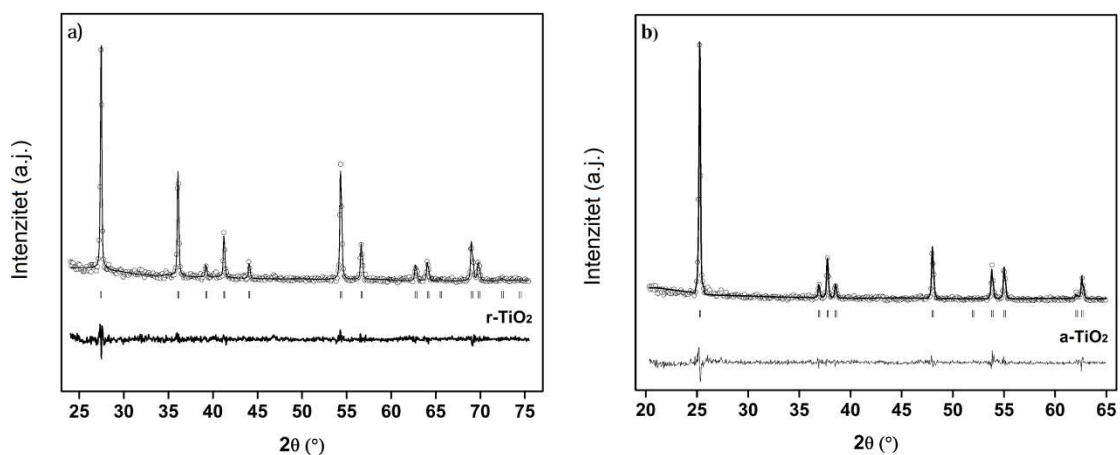
Tabela 4.9. Prividne energije aktivacije za desorpciju sa tankih filmova.

Naziv filma	E_a / kJ/mol H ₂	n
Čist MgH ₂	319 [57]	4
S1 (200nm)	200	
S2 (300nm)	112	
ozračeni MgH ₂	137 [57]	2,5

Kod ozračenog uzorka (tabela 4.9) Avrami parametar n je 2,5 ($E_a = 137 \text{ kJ / mol H}_2$), dok je za neozračeni uzorak $n = 4$ ($E_a = 319 \text{ kJ/mol H}_2$) [57]. Ove vrednosti parametra n ukazuju na to da su u oba slučaja procesi nukleacije i rasta odgovorni za kinetiku sistema. Vrednost 2.5 je slična vrednostima dobijenim za prahove MgH_2 [22], ali je u slučaju filmova nukleacija brža. Autori su ovakvo ponašanje pripisali velikom broju indukovanih tačkastih defekata u materijalu [57]. S druge strane, vrednost parametra $n = 4$ koja je dobijena za čist magnezijum hidrid i za filmove prekrivene slojem TiO_2 zahteva složenije objašnjenje. Ova vrednost je slična onima dobijenim za magnezijum hidrid filmove sintetisane isparavanjem elektronskim bombardovanjem [53] i može se objasniti trodimenzionalnim rastom nukleusa sa konstantnom brzinom, mada je dvodimenzionalni rast kristala u filmovima očekivan. Međutim, kada se nukleacija jezgara javlja na granici zrna ili oko nečistoća, tj. prostorno je ograničena 3D dimenzionalni rast je očekivan proces. Na početku procesa nukleacije rast nukleusa može biti slučajan i neometan, što dovodi do povećanja vrednosti za n (3 ili 4).

4.4 Desorpcione osobine $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ nanokompozita

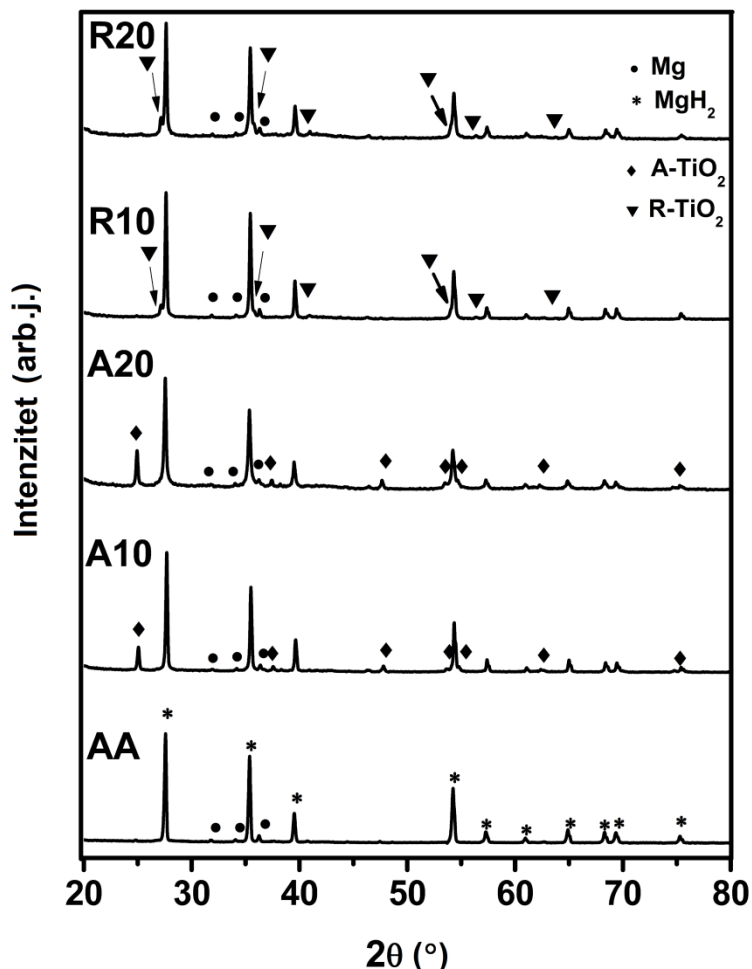
Strukturna karakterizacija uzoraka pripremljenih na način opisan u poglavlju 3.2.1.1 je urađena rendgenostrukturnom analizom, laserskim određivanjem veličine čestica i skenirajućim elektronskim mikroskopom.



Slika 4.18. XRD difraktogram praha TiO_2 a) anataz, b) rutil. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [107].

Difraktogrami uzoraka praha rutilnog TiO_2 , prikazani na slici 4.18, su snimani u intervalu ugla 2θ od $20\text{--}75^\circ$ sa korakom od 0.05° i vremenom snimanja od 8 s/koraku. R- TiO_2 (rutilni TiO_2) faza pripada $P4_2/mnm$ prostornoj grupi tetragonalnog kristalnog sistema (ICSD No $^\circ$ 167964), sa kristalitima veličine od oko 52 nm. Difraktogrami sintetisanih nanokompozitnih prahova (slika 4.19) su snimani u intervalu od $20\text{--}80^\circ$ za vrednost ugla 2θ , korakom od 0.05° i vremenom snimanja od 10 s po koraku. Na difraktogramima se uočava prisustvo četiri faze: tetragonalna $\beta\text{-MgH}_2$ faza (sa pikovima na pozicijama $2\theta = 27,6; 35,4; 39,5; 54,3; 57,3; 64,9; 68,3; 69,4$ i $75,3^\circ$), anataz ($2\theta = 25,1; 37,7; 53,8$ i $54,8^\circ$) i rutil TiO_2 ($2\theta = 27,2; 35,8; 54,1$ i $56,5^\circ$), kao i metalni magnezijum ($2\theta = 31,9; 34,1$ i $36,3$), koji se i očekuje zbog prisutnosti u komercijalnom prahu magnezijum hidrida. Primećeno je odsustvo pikova karakterističnih za kristalni Mg(OH)_2 , ali se ne može zanemariti postojanje amorfnog

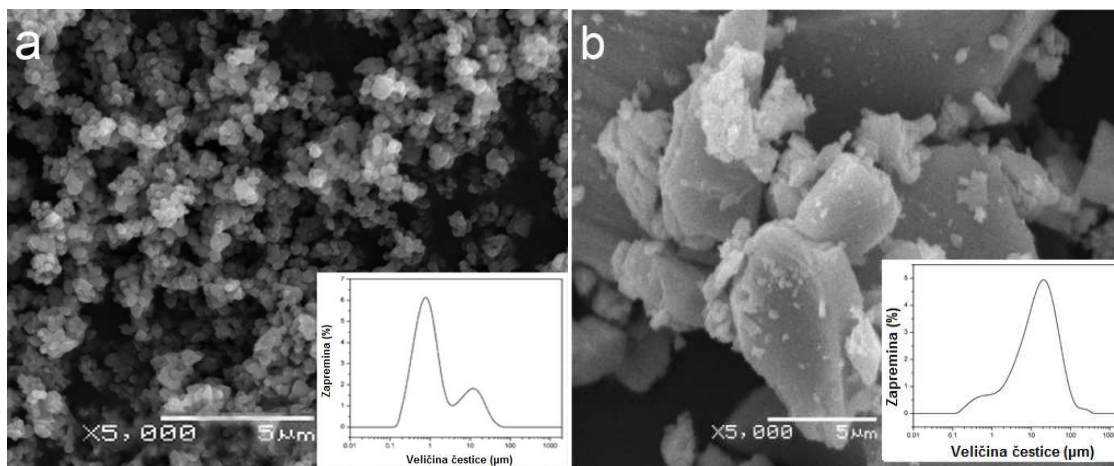
Mg(OH)₂ kao što je objasnio Fridrihs (*Friedrichs*) sa saradnicima [108]. Pik MgO faze niskog intenziteta na $2\theta = 46,37^\circ$ je posledica oksidacije Mg.



Slika 4.19. Difraktogrami komercijalnog MgH₂ i sintetisanih nanokompozita A10, A20, R10 i R20. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [107].

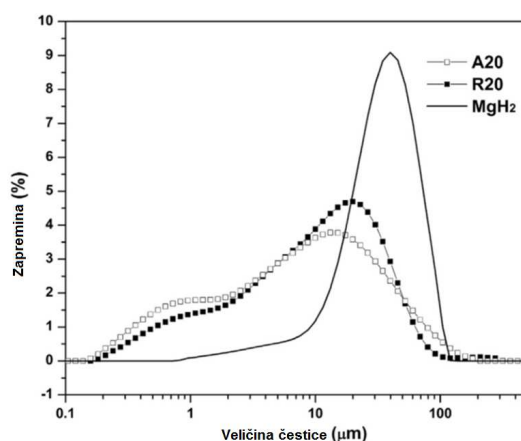
Na slici 4.20 su prikazane SEM fotografije A-TiO₂ i sintetisanog R-TiO₂ kao i njihove raspodele čestica po veličinama. Uniformna raspodela čestica sfernog oblika dijametra od oko 0,2 μm grupisanih u obliku grozda veličine od nekoliko čestica do nekoliko desetina čestica je uočljiva na fotografiji uzorka A-TiO₂ (slika 4.20.a). Analizom raspodele veličine čestica je potvrđena bimodalna raspodela čestica sa oko 80% čestica veličine oko 0,8μm i 20% čestica veličine ~12μm. Na fotografijama sintetisanog R-TiO₂ (slika 4.20.b) vidi se prisustvo čestica nepravilnog oblika veličine

od 1 μm do 100 μm . PSD analiza je potvrdila prisustvo oko 10% čestica veličine oko 0,5 μm i oko 90% čestica veličine $\sim 20 \mu\text{m}$.



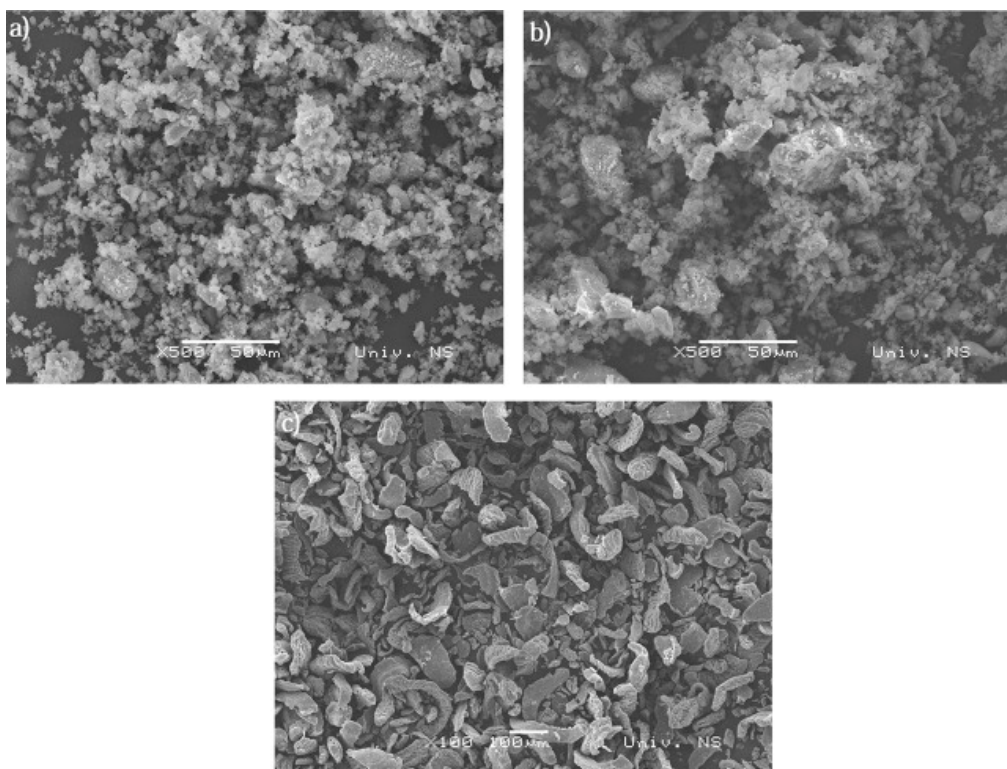
Slika 4.20. SEM mikrografije a) komercijalnog praha A-TiO₂; Umetnuta slika pokazuje A-TiO₂ PSD; b) sintetisan R-TiO₂; na umetnutoj slici je predstavljen PSD od R-TiO₂. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [107].

Komercijalni prah MgH₂ ima monomodalnu raspodelu veličine čestica sa maksimumom za čestice veličine 40 μm [109], dok sintetisani nanokompoziti imaju polimodalnu raspodelu veličine čestica (slika 4.21), što je u saglasnosti sa SEM mikrografijama na kojima se vide aglomerisane čestice različitih veličina (slika 4.22).



Slika 4.21. PSD dijagrami sintetisanih nanokompozita A20, R20 i komercijalnog MgH₂. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [107].

Pored promene oblika raspodele veličine čestica nanokompozita u odnosu na komercijalan prah MgH_2 dolazi i do promene morfologije, tj. čestice nepravilnog oblika MgH_2 poprimaju sunderastu strukturu, najverovatnije zbog tvrdoće titan dioksida (slika 4.22) [110].

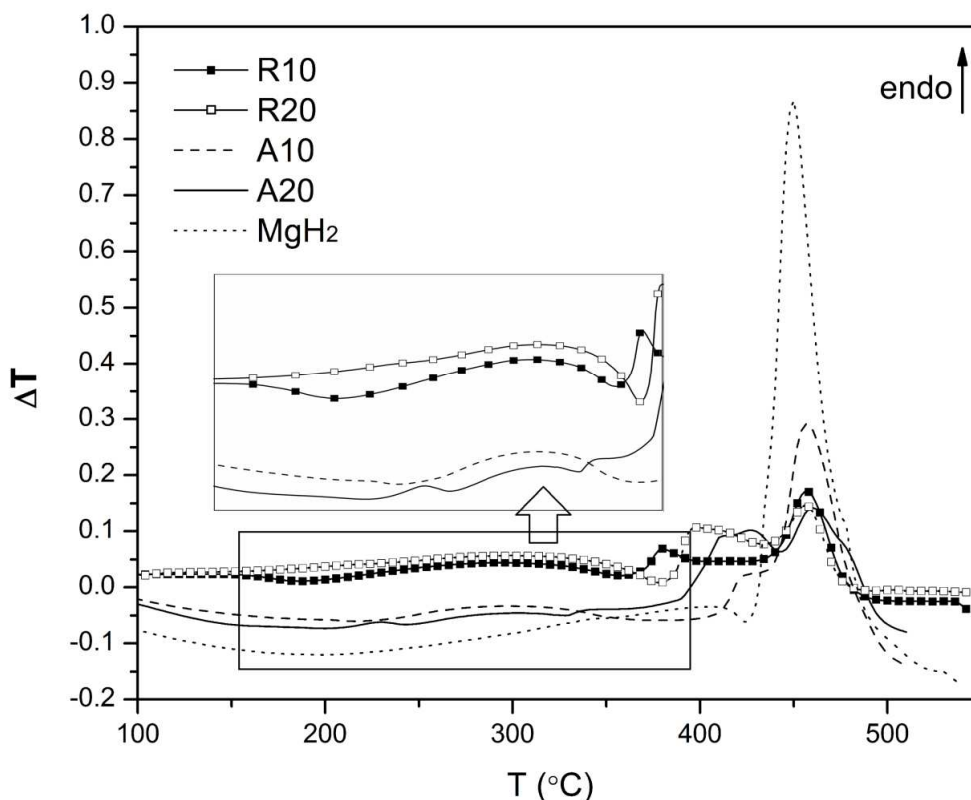


Slika 4.22. SEM mikrografije sintetisanih nanokompozita: a) A20, b) R20, c) komercijalni prah MgH_2 . Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [107].

Krive dobijene diferencijalnom termijskom analizom za komercijalni prah MgH_2 i A10, A20, R10 i R20 kompozite su prikazane na slici 4.23. Na toj slici se vidi da se desorpcioni pik komercijalnog praha MgH_2 nalazi na $450^\circ C$ dok se kod svih kompozita javljaju tri desorpcioni maksimuma koji potiču od desorpcije različitih formi vodonika [109,111].

Niskotemperaturski maksimum (NT) niskog intenziteta (T_{onset} na $\sim 200^\circ C$) se može pripisati oslobađanju atoma vodonika i površinskih OH grupa [111] koje su formirane na kompozitu usled njegove izloženosti vazduhu u toku rada. Srednjetemperaturski (ST) pik potiče od katalitičkog efekta titan dioksida iz kompozita, dok visokotemperaturski (VT) pik odgovara desorpciji H_2 iz nekatalizovanog MgH_2

[40]. Pojava nekoliko DTA pikova je posledica nehomogeno dispergovanog katalizatora TiO₂ i prisustva čestica različite veličine.



Slika 4.23. Promena temperature reakcione frakcije (θ) koja odgovara dekompoziciji MgH₂, dobijena integracijom visokotemperaturskog H₂ pika za sintezu nanokompozita. Umetnute slike: grafici zavisnosti $\ln[g(\theta)/T^2]=f(1/T)$, najbolje fitovanje eksperimentalnih podataka je dobijeno za $g(\theta)=[-\ln(1-\theta)]^{(1/n)}$. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [107].

U tabeli 4.10. prikazane su temperature desorpcije vodonika čistog MgH₂ i MgH₂-TiO₂ kompozita dobijene DTA merenjima. Dodatak rutilnog titan dioksida smanjuje temperature desorpcije efikasnije od anataz forme verovatno zbog uniformne raspodele TiO₂ u MgH₂ matrici [43,112]. Prema Jungu i saradnicima (*Jung*) [113] homogena raspodela rutila je verovatnija zbog činjenice da i rutil TiO₂ i MgH₂ imaju tetragonalnu primitivnu kristalnu ćeliju sa sličnim parametrima. Parametri kristalne rešetke MgH₂ su $a = b = 4,5168 \text{ \AA}$ i $c = 3,0205 \text{ \AA}$, dok su rutilnog TiO₂ $a = b = 4,5937 \text{ \AA}$ i $c = 2,9609 \text{ \AA}$.

Tabela 4.10. Temperature desorpcije vodonika čistog MgH₂ i MgH₂-TiO₂ kompozita dobijene DTA merenjima. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [107].

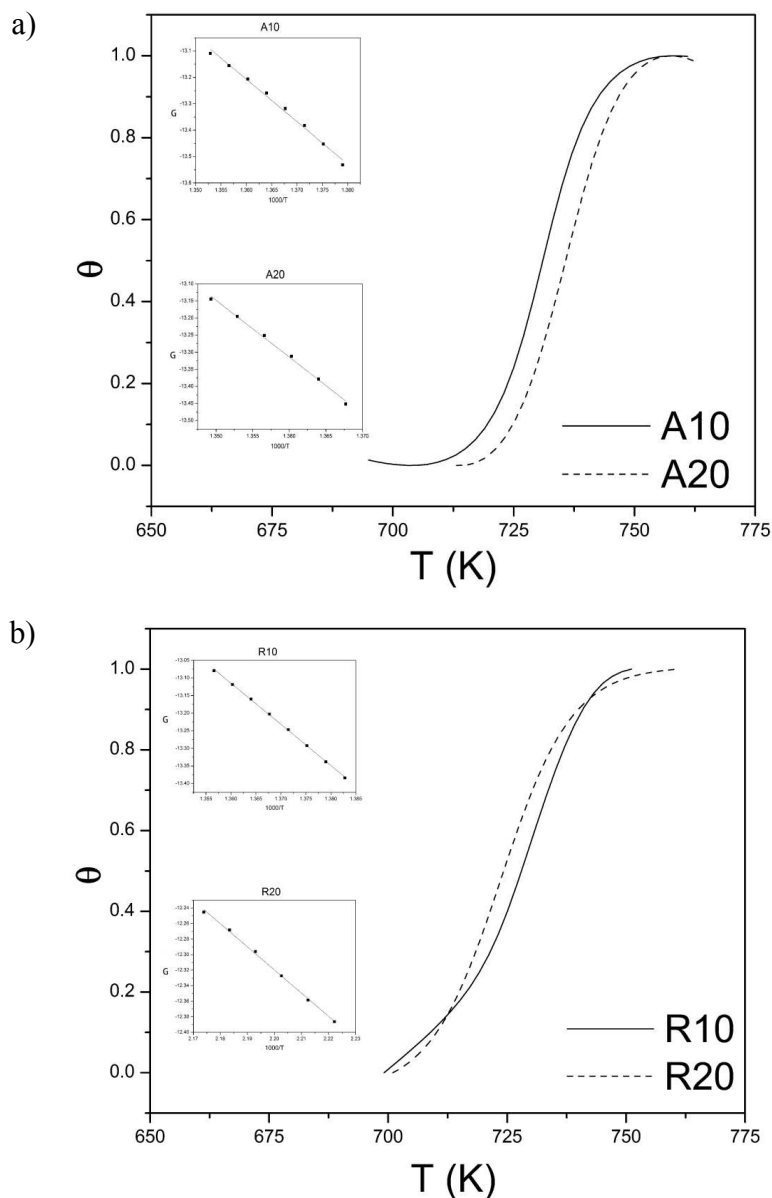
Uzorak	NT _{max} [°C]	ST _{max} [°C]	VT _{max} [°C]
MgH ₂	/	/	450
A10	300	425	457
A20	298	412	456
R10	299	380	456
R20	298	398	457

Poznato je da se mehanizam reakcije (de)hidriranja sastoji iz sledećih koraka [27,114,115]:

- (a) premeštanje molekula vodonika kroz gasnu fazu do površine čestica metala;
- (b) difuzija vodonika kroz granični sloj između gasne faze i čestica metala u čvrstom stanju;
- (c) fizisorpcija molekula vodonika na čvrstu površinu;
- (d) disocijacija vodonikovih molekula i hemisorpcija nastalih atoma;
- (f) ulazak vodonikovih atoma kroz površinu;
- (g) difuzija atoma vodonika kroz sloj formiranog hidrida do granice faze hidrid/metal.

Svaki od ovih koraka može određivati brzinu reakcije tako da se za opis mehanizma reakcije koriste različiti kinetički modeli. Informacija o mogućim promenama reakcionog mehanizma može se dobiti iz oblika sorpcione krive koja može imati sigmoidni ili monotono opadajući oblik [13]. Monotono opadajući oblik krive brzine (de)sorpcije se dobija kada brzinu kinetike reakcije određuju površinski procesi, kao što je disocijacija ili difuzija vodonika. Sa druge, sigmoidalan oblik krive se može objasniti procesima nukleacije i rasta kao odlučujućim koracima za brzinu celokupne reakcije desorpcije. Ispitivani sistem MgH₂-TiO₂ prikazan na slici 4.24 ima tipičan sigmoidalan oblik krive koji, kao što je gore rečeno, objašnjava mehanizme nukleacije i rasta. Avrami-Erofejev (*Avrami-Erofeev*) model sa parametrom $n = 3$ daje najbolje slaganje za komercijalni MgH₂. Huot i saradnici su takođe potvrdili da se procesi nukleacije i rasta odvijaju tokom desorpcije [17] i ovu vrednost su protumačili kao trenutnu nukleaciju praćenu trodimenzionalnim rastom kontrolisanim na međufaznoj površini. Ovo je u skladu sa većinom istraživanja vezanih za korak koji određuje brzinu dekompozicije MgH₂. Sa druge strane, kod uzoraka kompozita vrednost parametra n je

4, što isključuje difuziju kao odlučujući korak uz nukleaciju i/ili višedimenzionalan rast nukleusa.



Slika 4.24. Promena temperature reakcione frakcije (θ) koja odgovara dekompoziciji MgH_2 , dobijena integracijom visokotemperaturnog H_2 pika za sintezu nanokompozita. Umetnute slike: grafici zavisnosti $\ln[g(\theta)/T^2]=f(1/T)$, najbolje fitovanje eksperimentalnih podataka je dobijeno za $g(\theta)=[-\ln(1-\theta)]^{(1/n)}$. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2016) - originalno delo autora [107].

Prividne energije aktivacije za desorpciju (E_a^{des}) za čist MgH_2 , mleveni prah MgH_2 i $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ kompozita sintetisanih u ovoj tezi zajedno sa literaturnim podacima radi poređenja su date u tabeli 4.11. Primećuje se da dodatak anataza ne utiče na prividnu energiju aktivacije. Dobijena vrednost se nalazi u opsegu koji odgovara vrednostima za mleveni nekatalisani sistem (tabela 4.11). Sa druge strane, dodatak rutil TiO_2 značajno smanjuje E_a^{des} . Osim toga, kako je prikazano u tabeli 4.10, E_a^{des} se menja u zavisnosti od prirode katalizatora, ali takođe zavisi i od dodate količine aditiva. Pošto se o katalitičkoj aktivnosti oksida može govoriti u smislu različitih valentnosti prelaznog metala, različitih elektronskih stanja, vakantnosti strukture, količini defekata, itd. [116,117] još uvek nije jasno koji je stvaran mehanizam katalize sorpcije vodonika oksidima i da li je oksid aditiv ili katalizator.

Tabela 4.11. Prividne energije aktivacije koje odgovaraju desorpciji H_2 na HT_{max} piku dobijenom neizotermalnim kinetičkim modelom za sve uzorke.

Materijali	Aktivaciona energija za desorpciju E_a^{des} (kJ/mol)	Ref.
Čist mleveni MgH_2	139	Teza
Nemleven neaktiviran/aktiviran MgH_2	120-168	[118]
Mleven MgH_2	140-160	
$\text{MgH}_2 + 20 \text{ wt.}\% \text{ TiO}_2$	94	[119]
$\text{MgH}_2 + 1 \text{ mol.}\% \text{ BaRuO}_3$	90	[120]
$\text{MgH}_2 + 50 \text{ wt.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$	80	[121]
$\text{MgH}_2 + 20 \text{ wt.}\% \text{ TiO}_2$	72	[41]
$\text{MgH}_2 + 1 \text{ mol}\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$	71	[122]
$\text{MgH}_2 + 5 \text{ wt.}\% \text{ Mm-Oksid}$	66	[123]
$\text{MgH}_2 + 0.2 \text{ mole}\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$	62	[124]
$\text{MgH}_2 + 10\text{wt.}\% \text{ rutil- TiO}_2 \text{ 20 h}$	71	
$\text{MgH}_2 + 10 \text{ wt.}\% \text{ anataz-TiO}_2 \text{ 20 h}$	133	
$\text{MgH}_2 + 10 \text{ wt.}\% \text{ rutil- TiO}_2 \text{ 10 h}$	97	
$\text{MgH}_2 + 10 \text{ wt.}\% \text{ anatas- TiO}_2 \text{ 10 h}$	138	Teza

Dobijene vrednosti prividne energije aktivacije u ovoj tezi su slične onima koje su objavili Polanski sa saradnicima [119] i Kroston [42]. Rezultati pokazuju (i) da katalitička aktivnost zavisi od kristalne strukture upotrebljenog oksida, jer rutil TiO_2 pokazuje katalitičku aktivnost ka desorpciji vodonika nasuprot anataz fazi. Razlog boljeg katalitičkog ponašanja rutila u poređenju sa anatazom može biti ista kristalna

struktura kao MgH_2 uz slične parametre kristalne rešetke (MgH_2 su $a = b = 4,5168 \text{ \AA}$ i $c = 3,0205 \text{ \AA}$ [60], dok su R- TiO_2 $a = b = 4,594 \text{ \AA}$ i $c = 2,958 \text{ \AA}$ [110] i $a = b = 4,5937 \text{ \AA}$ i $c = 2,9609 \text{ \AA}$ [teza]). Ovo znači da se međufazna granica $\text{MgH}_2/\text{R-TiO}_2$ može lako formirati duž iste kristalografske ravni koja se nalazi na površini, bez mnogo naprezanja i potrebe za menjanjem (prilagođavanjem) pozicija atoma. Sa druge strane proračuni su pokazali (odjeljak 4.2) da idealno sastavljene ravni na granici faza i pravilno raspoređeni atomi čine sistem stabilnijim, te da prisustvo defekata u strukturi igra glavnu ulogu u ubrzanju procesa desorpcije. Upravo su ekperimenti na tankim filmovima prekrivenim amorfnim slojem TiO_2 potvrdili ulogu defekata (odjeljak 4.3). Dalje, zbog slične tvrdoće anataza i rutila na Mosovoj (Mohs) skali (oko 6) [125] i istih uslova mlevenja (i zbog toga dobijenih sličnih raspodela veličine čestica, kao što je prethodno objašnjeno) može se isključiti različita količina defekata kao mogući razlog za dobru katalitičku aktivnost rutila. Imajući u vidu činjenicu da rutil TiO_2 ima vakantnu strukturu prisutnu i u njegovom redukovanom obliku, pojava Ti^{3+} jona je uobičajena karakteristika [126] sistema. Stoga, dobra katalitička aktivnost rutila može biti objašnjena i u smislu pojave multivalentnosti Ti. Zapravo, Cui i saradnici [127] su predložili postojanje multivalentnosti kod Ti kao mogući mehanizam desorpcije kroz sledeće korake: prvo $\text{Ti}^{3+/4+}$ vrsta prihvata e^- od H^- jona, menja valencu do $2+$ (Ti^{2+}) zajedno sa slabljenjem Mg-H veze a zatim sledi disocijacija H i i rekombinacija u H_2 molekul. Ovakav mehanizam potvrđen je u radu Milošević i saradnika [128].

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu su prikazani rezultati eksperimentalnog i teorijskog istraživanja interakcije TiO_2 sa vodonikom kao i uticaj TiO_2 na (de)sorpcione osobine MgH_2 . Rezultati proračuna interakcije najstabilnije (110) površine rutilnog TiO_2 i atoma H pokazuju da uvođenje atoma vodonika značajno menja matricu TiO_2 , a veličina uticaja zavisi od koncentracije vodonika u sistemu preko veličine površinske superćelije, kao i od mehanizma preraspodele naelektrisanja koji je definisan dodatnim LDA+U tretmanom lokalizovanih 3d stanja Ti, što je standardna metoda za okside prelaznih metala. Izračunate su energije optimizovanih konfiguracija sa H atomom vezanim za različite O atome u funkciji rastojanja od površine. Karakterističan energijski profil u blizini površine pokazuje da atomski slojevi koji sadrže i Ti i O atome i paralelni su površini deluju kao barijere za prolazak vodonika u dubinu materijala. Istovremeno, atomi H mogu relativno lako prelaziti sa jednog atoma kiseonika na drugi unutar oblasti osiromašenog naelektrisanja između dva atomska sloja. Posmatrajući rezultate dobijene za sistem sa više atomskih slojeva može se zaključiti da je uticaj površine ograničen na samo nekoliko atomskih slojeva najbližih vakuumu.

Urađeni su i zapreminski proračuni MgH_2 dopiranog sa Ti i TiO_2 , kao i standardni i MD proračuni međupovršine MgH_2 - metalni Mg, dopirane sa Ti i TiO_2 . Srednji pomeraj atoma H u blizini međufazne površine pokazuje da difuzija vodonika u sistemu dopiranom sa Ti počinje na 400 K. U sistemu sa TiO_2 nema primetne difuzije vodonika čak i na višim temperaturama. Slično, nema primetnog odaljavanja atoma kiseonika od atoma titana u sistemu dopiranom TiO_2 . Pokazano je da dopiranje zapreminskog i površinskog MgH_2 sa Ti i TiO_2 utiče na smanjenje mobilnosti atoma vodonika u blizini međufazne površine hidrid-metal. Kiseonik u blizini Ti kao izrazitiji akceptor elektrona posredno utiče na skraćenje Ti-1NN H veze i samim tim smanjuje mobilnost vodonika u blizini dopanta. Ovaj efekat je primećen i u blizini MgH_2 -Mg međugranične površine kao i u slojevima koji se nalaze udaljeni od spomenute površi. Moguće je da ograničenja modela i samim tim koncentracija primesa utiču dodatno na dobijene rezultate.

Rad adhezije i energije formiranja MgH_2 -Mg sistema sa Ti su više od odgovarajućih vrednosti za MgH_2 /Mg sistem sa TiO_2 , što znači da je sistem sa TiO_2

stabilniji od sistema sa Ti kao dopantom. Takođe je pokazano da vrednosti rada adhezije opadaju sa rastojanjem dopanta od međufazne površine. Međutim, kod energija formiranja je trend obrnut, tj. vrednosti energije rastu sa porastom rastojanja dopanta od međufazne površine.

Rezultati strukturne analize posle jonske relaksacije ne pokazuju značajnije razlike u koordinaciji Mg atoma za MgH_2/Mg sistem sa Ti i TiO_2 dopantima u sva tri položaja u odnosu na čist MgH_2 . Mala razlika u koordinaciji atoma H je prisutna i to samo u prve dve ljuske. Naime, u svim sistemima rastojanje H-Ti je smanjeno i svi atomi iz druge ljuske oko Ti su prešli u prvu ljusku. Koordinacija H i Mg atoma na višim temperaturama daje različite rezultate u odnosu na one dobijene nakon optimizacije geometrije. Treća i četvrta ljuska imaju manje atoma, dok broj vodonikovih atoma raste u prvoj i petoj ljusci. Analiza koordinacije Mg atoma pokazuje smanjenje broja atoma u drugoj ljusci oko Mg sa porastom temperature, što se kompenzuje porastom broja atoma u prvoj ljusci oko Mg.

U eksperimentalnom delu rada sintetisani su kompoziti $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ sa istom koncentracijom anataza i rutila, ali su korišćena različita vremena mlevenja kako bi se ispitao uticaj koji ovi polimorfi imaju na brzinu i temperaturu desorpcije. SEM analizom i analizom veličine čestica svih kompozita pokazano je da je, bez obzira na vreme mlevenja, morfologija i mikrostruktura kompozita ista čime je isključen uticaj morfologije na temperaturu i kinetiku desorpcije. Desorpcione vrste, praćene su diferencijalnom termalnom analizom. Pokazano je da se desorpcija odvija u tri stupnja. Maksimumi na niskim temperaturama su posledica oslobađanja atoma vodonika i površinskih OH grupa formiranih na kompozitu kao posledica izloženosti vazduhu u toku rada sa uzorcima. Srednjetemperaturni pikovi se pojavljuju zbog katalitičkog dejstva titan dioksida, dok visokotemperaturni pik odgovara desorpciji H_2 iz nekatalizovanog MgH_2 . Mehanizam desorpcije i prividna energija aktivacije za desorpciju su ispitivani primenom izokonverzione metode analize DTA spektra. Pokazano je da dodatak rutilnog TiO_2 vodi do primetnog smanjenja energije potrebne za desorpciju vodonika. Do promene mehanizma, od Avrami-Erofejevog $n = 3$ za čist prah MgH_2 do Avrami-Erofejev $n = 4$ za uzorke kompozita, je došlo usled različitih brzina nukleacije ili promene dimenzionalnosti nukleusa. Ovako visoke vrednosti parametra n isključuju difuziju kao proces koji određuje brzinu desorpcije vodonika. Kako je uticaj

morfologije na brzinu i temperaturu desorpcije sveden na minimum zaključeno je da kristalna struktura aditiva igra presudnu ulogu u ubrzanju reakcije desorpcije jer je dodatak rutila pokazao katalitičku aktivnost za razliku od anataza. Jedan od razloga bolje katalitičke aktivnosti rutila može biti činjenica da su parametri kristalnih rešetki rutila TiO_2 i MgH_2 jako slične.

Tanki filmovi MgH_2 dopirani amorfnim slojem TiO_2 pokazuju znatno bolju kinetiku od čistog filma MgH_2 . Prividna energija aktivacije je snižena tri puta: sa 319 kJ/mol H_2 kod čistog filma na 112 kJ/mol H_2 kod filma čija je debljina 300 nm. Pokazano je da prekrivanje MgH_2 slojem amorfnog TiO_2 snižava temperaturu desorpcije za čak 60 stepeni, ali da kinetika zavisi od debljine sloja MgH_2 . Takođe je pokazano da način na koji dolazi do nukleacije metalne faze zavisi od debljine filma. Očekivano je da nukleacija metalne faze započne na nehomogenostima kakve su rupe i ogrebotine, ali to je slučaj samo kod debljeg filma. Početak nukleacije kod filma od 200 nm možemo vezati za postojanje čistog Mg u sistemu što je potvrđeno i većom temperaturom desorpcije, jer vodonik u tom slučaju mora da prevaziđe barijeru koju prouzrokuje međufazna granica MgH_2/Mg .

6. LITERATURA

- [1] W. Grochala, P.P. Edwards, *Chem. Rev.* **104**, p1283 (2004).
- [2] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **414**, 353 (2001).
- [3] R. Vujasin, S. Milošević, S. Kurko, Ž. Rašković-Lovre, I. Milanović, A. Đukić, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, *Teh. - Novi Mater.* **3**, 335 (2012).
- [4] M. Hirscher, editor, *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage* (WILEY-VCH, Weinheim, 2010).
- [5] H. Larsen, R. Feidenhans, L.S. Petersen, *Risø Energy Report 3* (Denmark, 2004).
- [6] A. Züttel, *Naturwissenschaften* **91**, 157 (2004).
- [7] K.M. Thomas, *Catal. Today* **120**, 389 (2007).
- [8] M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, a. Quintel, V. Skakalova, Y.M. Choi, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier, A. Leonhardt, J. Fink, *J. Alloys Compd.* **330–332**, 654 (2002).
- [9] S. Orimo, A. Züttel, L. Schlapbach, G. Majer, T. Fukunaga, H. Fujii, *J. Alloys Compd.* **356–357**, 716 (2003).
- [10] B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, *Carbon N. Y.* **43**, 2209 (2005).
- [11] H. Takagi, H. Hatori, Y. Yamada, S. Matsuo, M. Shiraishi, *J. Alloy. Compd.* **385**, 257 (2004).
- [12] A. Züttel, C. Nützenadel, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, A. Weidenkaff, T. Kiyobayashi, *J. Alloys Compd.* **330**, 676 (2002).
- [13] A. Andreasen, *Hydrogen Storage Materials with Focus on Main Group I-II Elements*, (Technical University of Denmark, 2005).
- [14] L. Schlapbach, *Hydrogen in Intermetallic Compounds I Electronic, Thermodynamic, and Crystallographic Properties, Preparation, Series Topics in Applied Physics*, 63 (Springer, 1988).
- [15] L. Schlapbach, *Hydrogen in Intermetallic Compounds II Surface and Dynamic Properties, Applications, Series Topics in Applied Physics*, 67 (Springer, 1992).
- [16] B. Bogdanović, R. A. Brand, A. Marjanović, M. Schwickardi, J. Tölle, *J. Alloys Compd.* **302**, 36 (2000).
- [17] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **293–295**, 495 (1999).
- [18] S.N. Klyamkin, *Russ. J. Gen. Chem.* **77**, 712 (2007).
- [19] R.A. Varin, T. Czujko, Z. Wronski, *Nanotechnology* **17**, 3856 (2006).
- [20] R.A. Varin, T. Czujko, C. Chiu, Z. Wronski, *J. Alloys Compd.* **424**, 356 (2006).
- [21] J. Gulicovski, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, R. Vujasin, Z. Jovanović, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, *Ceram. Int.* **38**, 1181 (2011).
- [22] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **407**, 249 (2006).

- [23] S. Kurko, Ž. Rašković, N. Novaković, B.P. Mamula, Z. Jovanović, Z. Baščarević, J.Grbović Novaković, Lj. Matović, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 549 (2011).
- [24] S. Milovanović, Lj. Matović, M. Drvendžija, J.G. Novaković, *J. Microsc.* **232**, 522 (2008).
- [25] M. Nastasi, J.W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Material* (Springer, Berlin Heidelberg New York, 2006).
- [26] S. Kurko, Lj. Matović, N. Novaković, S. Nenadović, Z. Jovanović, N. Ivanović, J. Grbović Novaković, *Hem. Ind.* **64**, 227 (2010).
- [27] Lj. Matović, S. Kurko, Ž. Rašković-Lovre, R. Vujasin, I. Milanović, S. Milošević, J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 6727 (2012).
- [28] 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).
- [29] S. Kurko, Lj. Matović, N. Novaković, B. Matović, Z. Jovanović, B. Paskaš Mamula, J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 1184 (2011).
- [30] H. Abe, R. Morimoto, F. Satoh, Y. Azuma, H. Uchida, *J. Alloys Compd.* **408–412**, 348 (2006).
- [31] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **72**, 157 (2001).
- [32] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 1121 (2007).
- [33] M. Danaie, D. Mitlin, *J. Alloys Compd.* **476**, 590 (2009).
- [34] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **315**, 237 (2001).
- [35] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *Mater. Trans.* **42**, 1588 (2001).
- [36] B. Hammer, J.K. Nørskov, *Surf. Sci.* **343**, 211 (1995).
- [37] A. Montone, J. Grbović, A. Bassetti, L. Mirengi, P. Rotolo, E. Bonetti, L. Pasquini, M.V. Antisari, *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 2088 (2006).
- [38] C. Shang, *Int. J. Hydrogen Energy* **29**, 73 (2004).
- [39] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **292**, 247 (1999).
- [40] A. Bassetti, E. Bonetti, L. Pasquini, A. Montone, J. Grbovic, M.V. Antisari, *Eur. Phys. J. B* **43**, 19 (2005).
- [41] K.S. Jung, D.H. Kim, E.Y. Lee, K.S. Lee, *Catal. Today* **120**, 270 (2007).
- [42] D.L. Croston, D.M. Grant, G.S. Walker, *J. Alloys Compd.* **492**, 251 (2010).
- [43] S.K. Pandey, A. Bhatnagar, R.R. Shahi, M.S.L. Hudson, M.K. Singh, O.N. Srivastava, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13**, 5493 (2013).
- [44] X.L. Yin, M. Calatayud, H. Qiu, Y. Wang, A. Birkner, C. Minot, C. Wöll, *ChemPhysChem* **9**, 253 (2008).
- [45] P.M. Kowalski, B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B* **79**, 115410 (2009).

- [46] D. Chen, Y.M. Wang, L. Chen, S. Liu, C.X. Ma, L.B. Wang, *Acta Mater.* **52**, 521 (2004).
- [47] N. Novaković, J. Grbović Novaković, Lj. Matović, M. Manasijević, I. Radisavljević, B. Paskaš Mamula, N. Ivanović, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 598 (2010).
- [48] J. Zhang, L.Q. Sun, Y.C. Zhou, P. Peng, *Comput. Mater. Sci.* **98**, 211 (2015).
- [49] J.H. Dai, Y. Song, R. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 12939 (2011).
- [50] J.H. Dai, Y. Song, R. Yang, *J. Phys. Chem. C* **114**, 11328 (2010).
- [51] H.T. Uchida, S. Wagner, M. Hamm, J. Kürschner, R. Kirchheim, B. Hjörvarsson, A. Pundt, *Acta Mater.* **85**, 279 (2015).
- [52] M. Barawi, C. Granero, P. Díaz-Chao, C. V. Manzano, M. Martin-Gonzalez, D. Jimenez-Rey, I.J. Ferrer, J.R. Ares, J.F. Fernández, C. Sánchez, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 9865 (2014).
- [53] J.R. Ares, F. Leardini, P. Díaz-Chao, I.J. Ferrer, J.F. Fernández, C. Sánchez, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 2587 (2014).
- [54] J. Qu, Y. Liu, G. Xin, J. Zheng, X. Li, *Dalton Trans.* **43**, 5908 (2014).
- [55] J.R. Ares, F. Leardini, P. Díaz-Chao, J. Bodega, D.W. Koon, I.J. Ferrer, J.F. Fernández, C. Sánchez, *J. Alloys Compd.* **495**, 650 (2010).
- [56] Z. Tan, C. Chiu, E.J. Heilweil, L.A. Bendersky, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 9702 (2011).
- [57] Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, N. Ivanović, J. Francisco Fernandez, H.R. Ares, S. Sturm, T. Mongstad, N. Novaković, J. Grbović Novaković, **695**, 2381 (2016).
- [58] H. Hirate, M. Morinaga, H. Yukawa, H. Nakai, *J. Alloys Compd.* **509**, S612 (2011).
- [59] J.-J. Tang, X.-B. Yang, L.-J. Chen, Y.-J. Zhao, *AIP Adv.* **4**, 77101 (2014).
- [60] S. Giusepponi, M. Celino, *Crystals* **2**, 845 (2012).
- [61] S. Giusepponi, M. Celino, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 15254 (2013).
- [62] S. Giusepponi, M. Celino, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 9326 (2015).
- [63] J. Leconte, A. Markovits, M.K. Skalli, C. Minot, A. Belmajdoub, *Surf. Sci.* **497**, 194 (2002).
- [64] H.-T. Chen, Y.M. Choi, M. Liu, M.C. Lin, *Chemphyschem* **8**, 849 (2007).
- [65] S.C. Li, Z. Zhang, D. Sheppard, B.D. Kay, J.M. White, Y. Du, I. Lyubinetsky, G. Henkelman, Z. Dohnálek, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9080 (2008).
- [66] S. Kurko, I. Milanović, J. Grbović Novaković, N. Ivanović, N. Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 862 (2014).
- [67] N. Ivanović, N. Novaković, I. Radisavljević, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, *Crystals* **2**, 1261 (2012).
- [68] B. Paskaš Mamula, J. Grbović Novaković, I. Radisavljević, N. Ivanović, N. Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 5874 (2014).

- [69] W. Koch, M. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (WILEY-VCH, Weinheim, 2001).
- [70] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1973).
- [71] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [72] N. Novaković, *Ab initio studija osobina hidrida alkalnih, zemnoalkalnih i prelaznih metala* (Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2010).
- [73] S. Kurko, *Uticaj modifikacije strukture MgH₂ borom na proces dehidriranja* (Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2015).
- [74] J.C. Slater, Phys. Rev. **92**, 603 (1953).
- [75] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [76] Sidney Yip, editor, *Handbook of Materials Modeling* (Springer, Dordrecht, 2005).
- [77] R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [78] R.M. Martin, *Electronic Structure* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- [79] F. Bottin, S. Leroux, A. Knyazev, G. Zerah, Comput. Mater. Sci. **42**, 329 (2008).
- [80] X. Gonze, G.M. Rignanese, M. Verstraete, J.M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, P. Ghosez, M. Veithen, J.Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allan, Zeitschrift Fur Krist. **220**, 558 (2005).
- [81] X. Gonze, B. Amadon, P.M. Anglade, J.M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, Comput. Phys. Commun. **180**, 2582 (2009).
- [82] S. Lutfalla, V. Shapovalov, A.T. Bell, J. Chem. Theory Comput. **7**, 2218 (2011).
- [83] CPMD, <http://www.cpmc.org/>, Copyright IBM Corp 1990-2015. Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.
- [84] G. Ponti, F. Palombi, D. Abate, F. Ambrosino, G. Aprea, T. Bastianelli, F. Beone, R. Bertini, G. Bracco, M. Caporicci, B. Calosso, M. Chinnici, A. Colavincenzo, A. Cucurullo, P. D'Angelo, M. De Rosa, P. De Michele, A. Funel, G. Furini, D. Giammattei, S. Giusepponi, R. Guadagni, G. Guarnieri, A. Italiano, S. Magagnino, A. Mariano, G. Mencuccini, C. Mercuri, S. Migliori, P. Ornelli, S. Pecoraro, A. Perozziello, S. Pierattini, S. Podda, F. Poggi, A. Quintiliani, A. Rocchi, C. Scio, F. Simoni, A. Vita, in *Proc. 2014 Int. Conf. High Perform. Comput. Simulation, HPCS 2014, Art. No. 6903807, 1030-1033*.
- [85] N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 993 (1991).
- [86] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, D. of Physics, N.O.L. 70118 J. Quantum Theory Group Tulane University, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [87] M. Boero, M. Parrinello, K. Terakura, J. Am. Chem. Sociaty **120**, 2746 (1998).

- [88] S. Nosé, J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
- [89] W.G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
- [90] N.S. McIntyre, K.R. Thompson, W. Weltner, J. Phys. Chem. **75**, 3243 (1971).
- [91] R. Vujasin, J. Grbović Novaković, N. Novaković, S. Giusepponi, M. Celino, J. Alloys Compd. **696**, 548 (2017).
- [92] R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford University Press, Oxford, 1994).
- [93] A. Otero-de-la-Roza, M.A. Blanco, A.M. Pendás, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. **180**, 157 (2009).
- [94] M. Sopicka-Lizer, editor, *High-Energy Ball Milling* (Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Cambridge, 2010).
- [95] R.A. Varin, T. Czujko, Z.S. Wronski, *Nanomaterials for Hydrogen Storage*, Second Ed. (Springer Science+Business Media, New York, 2009).
- [96] D. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 2nd ed. (Elsevier Inc., Oxford, 2010).
- [97] C.M. Cotell, J.A. Spruge, F.A. Smidt, *ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering* (ASM International, 2002).
- [98] Z. Stojanović, S. Marković, D. Uskoković, Novi Mater. **19**, 1 (2010).
- [99] S. Mentus, U. Mioč, *Odabrane metode fizičko-hemijske analize* (Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1993).
- [100] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, 2nd ed. (Springer Science+ Business Media LLC, New York, 2009).
- [101] F. Leardini, J.F. Fernández, J. Bodega, C. Sánchez, J. Phys. Chem. Solids **69**, 116 (2008).
- [102] J. Šestak, G. Berggren, Thermochim. Acta **3**, 1 (1971).
- [103] S.C. Abrahams, J. Chem. Phys. **55**, 3206 (1971).
- [104] F. Filippone, G. Mattioli, P. Alippi, A. Amore Bonapasta, Phys. Rev. B **80**, 1 (2009).
- [105] P. Macchi, A. Sironi, Coord. Chem. Rev. **238–239**, 383 (2003).
- [106] M. Polanski, J. Bystrzycki, R.A. Varin, T. Plocinski, Int. J. Hydrogen Energy **36**, 1059 (2011).
- [107] R. Vujasin, A. Mraković, S. Kurko, N. Novaković, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, S. Milošević, Int. J. Hydrogen Energy **41**, 4703 (2016).
- [108] A.F. O. Friedrichs, J.C. Sánchez-López, C. López-Cartés, M. Dornheim, T. Klassen, R. Bormann, Appl. Surf. Sci. **252**, 2334 (2006).
- [109] I. Milanović, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, N. Novaković, R. Vujasin, Lj. Matović, J. Francisco Fernández, C. Sánchez, J. Grbović Novaković, Ceram. Int. **39**, 4399 (2013).
- [110] D.A.H. Hanaor C.C. Sorrell, J Mater Sci **46**, 855 (2011).

- [111] F. Leardini, J.R. Ares, J. Bodega, J.F. Fernandez, I.J. Ferrer, C. Sanchez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 572 (2010).
- [112] P. Wang, a M. Wang, H.F. Zhang, B.Z. Ding, Z.Q. Hu, *J. Alloys Compd.* **313**, 218 (2000).
- [113] K.S. Jung, E.Y. Lee, K.S. Lee, *J. Alloys Compd.* **421**, 179 (2006).
- [114] K.C. Chou, Q. Li, Q. Lin, L.J. Jiang, K.D. Xu, *Int J Hydrog. Energy* **30**, 301 (2005).
- [115] M. Martin, C. Gommel, C. Borkhart, E. Fromma, *J. Alloy. Compd.* **238**, 193 (1996).
- [116] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **322**, L5 (2001).
- [117] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *J. Phys. Chem. B* **110**, 11020 (2006).
- [118] R.A. Varin, T. Czujko, Z.S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage* (Springer Science+ Business Media LLC, New York, 2009).
- [119] M. Polanski, J. Bystrzycki, *J. Alloys Compd.* **486**, 697 (2009).
- [120] M. Baricco, M.W. Rahman, S. Livraghi, A. Castellero, S. Enzo, E. Giamello, *J. Alloys Compd.* **536S**, S216 (2012).
- [121] N. Yamasaki, H. Miyazawa, M. Ohyanagi, and Z. Munir, *J Mater Sci* **47**, 3577 (2012).
- [122] N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, *Phys. B Condens. Matter* **383**, 49 (2006).
- [123] 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).
- [124] G. Barkhordarian, T. Klassen, R.U. Bormann, *J. Alloys Compd.* **364**, 242 (2004).
- [125] A. Matthews, *Am. Mineral.* **61**, 419 (1976).
- [126] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
- [127] J. Cui, H. Wang, J. Liu, L. Ouyang, Q. Zhang, D. Sun, X. Yao, M. Zhu, *J. Mater. Chem. A* **1**, 5603 (2013).
- [128] S. Milošević, S. Kurko, L. Pasquini, Lj. Matović, R. Vujasin, N. Novaković, J. Grbović Novaković, *J. Power Sources* **307**, 481 (2016).

7. PRILOG

Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

Radovi u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti M_{21a}

1. **Radojka Vujsin**, Jasmina Grbović Novaković, Nikola Novaković, Simone Giusepponi, Massimo Celino
Ab-initio study of hydrogen mobility in the vicinity of MgH₂-Mg interface: The role of Ti and TiO₂
J. Alloys Compd. 696 (2017) 548-559.

Radovi u vodećim časopisima međunarodnog značaja M₂₁

1. **R. Vujsin**, A. Mraković, S. Kurko, N. Novaković, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, S. Milošević
Catalytic activity of titania polymorphs towards desorption reaction of MgH₂
Int. J. Hyd. Energy 41 (8) (2016) 4703-4711.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini M₃₃

1. **Radojka Vujsin**, Jasmina Grbović Novaković, Nikola Novaković, Simone Giusepponi, Massimo Celino
The influence of TiO₂ and Ti dopants on the hydrogen mobility through MgH₂-Mg interface
High performance computing on CRESCO infrastructure: research activities and results 2015, ISBN 978-88-8286-342-5.
2. **R. Vujsin**, S. Giusepponi, J. Grbović Novaković, N. Novaković, M. Celino
Theoretical investigation of Mg-MgH₂ interface doped with Ti and TiO₂
High performance computing on CRESCO infrastructure: research activities and results 2014, ISBN 978-88-8286-325-8.
3. **R. Vujsin**, J. Grbović Novaković, S. Giusepponi, N. Novaković
Hydrogen diffusion in rutile TiO₂
High performance computing on CRESCO infrastructure: research activities and results 2013, ISBN 978-88-8286-312-8.
4. **R. Vujsin**, B. Paskaš Mamula, I. Milanović, J. Grbović Novaković, N. Novaković
Near-surface hydrogen dynamics in titania

Physical chemistry 2014, 12th International conference on fundamental and applied aspects of physical chemistry, Belgrade, Serbia, 22.-26.09.2014, Proceedings pg. 745-748.

Saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima štampana u izvodu M₃₄

1. A. Mraković, S. Milošević, **R. Vujasin**, S. Mentus, S. Kurko, J. Grbović Novaković
Desorption properties of MgH₂ -TiO₂ nanocomposites for hydrogen storage
13th Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia December 10-12.2014, The book of abstracts pg. 17.
2. **R.Vujasin**, B. Paskaš Mamula, I. Milanović, J. Grbović Novaković, N. Novaković
Hydrogen diffusion in surface area of TiO₂
1st Workshop on material science for Energy and Related Applications, Belgrade, Serbia 26-27.09.2014, The book of abstracts pg. 68-70.
3. **Radojka Vujasin**, Bojana Paskaš Mamula, Igor Milanović, Jasmina Grbović Novaković, Nikola Novaković
Near-surface hydrogen diffusion in TiO₂
EMRS 2013 Fall Meeting, Warsaw, Poland, 16-20 September 2013, pg. 68, C 5.
4. **Radojka Vujasin**, Igor Milanović, Sandra Kurko, Bojana Paskaš Mamula, Nikola Novaković
Possible paths of hydrogen diffusion in TiO₂ – role of the surface
Joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia, 3-5 December 2012, pg. 159.
5. **Radojka Vujasin**, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković and Nikola Novaković
Hydrogen - rutile TiO₂ (110) surface interaction
Hands-on Tutorial Workshop 2011 on *ab initio* Molecular Simulations, Towards a First-Principles Understanding of Materials Properties and Functions 12-21.6.2011, The book of abstract pg. 45.

8. BIOGRAFIJA AUTORA

Radojka Vujasin rođena je 29. aprila 1981. godine u Zagrebu, R Hrvatska. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Novom Sadu. Studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu upisala je školske 1999/2000. godine. Diplomirala je 2009. godine odbranivši diplomski rad pod nazivom „Teorija α -raspada”. Iste godine je završila i master studije na matičnom Fakultetu. Naziv teme master rada bio je: „Novi varijacioni postupak za rešavanje vibracione Šredingerove jednačine“. Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu upisala je 2009. godine. Od oktobra 2010. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča” u Laboratoriji za materijale.

Dobitnik je stipendije organizatora za učešće u radionici „DFT and beyond - Hands-on Tutorial Workshop on Ab Initio Molecular Simulations“, Berlin, Nemačka, 12-21.07.2011. Dodeljena joj je i školarina, od strane Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire, za učešće u školi „Response treatment for the dynamical properties of materials with the ABINIT package“, ETH Cirih, Švajcarska, 22-26.10.2012. Decembra 2012. godine je učestvovala u organizaciji konferencije „The 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage” kao potpredsednik organizacionog odbora i član programskog odbora. Kao učesnik COST akcije MP1103, tri puta (oktobar 2013., oktobar-novembar 2014., maj-jul 2015.) je boravila u Institutu za nove tehnologije, energiju i zaštitu životne sredine ENEA, Rim, Italija, u cilju teorijskog istraživanja materijala za skladištenje vodonika. Rezultati ovih ispitivanja predstavljaju deo doktorske disertacije. Učesnik je međunarodnih bilateralnih projekata sa Španijom, Slovenijom, Italijom, Hrvatskom i Francuskom iz oblasti materijala za skladištenje vodonika.

Autor je i koautor 2 rada objavljena u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti, 7 radova u vrhunskim međunarodnim časopisima, 2 rada u međunarodnom časopisu, 3 rada u časopisu nacionalnog značaja i 40 saopštenja sa međunarodnih i nacionalnih skupova štampana u celini ili izvodu. Ima 96 citata bez autocitata i h indeks 6.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Радојка Вујасин

број индекса 305/09

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Теоријско и експериментално истраживање утицаја TiO_2 на сорпцију водоника у MgH_2/Mg систему

- 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, 17.02.2017.

Радојка Вујасин

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Радојка Вујасин

Број индекса 305/09

Студијски програм докторске студије физичке хемије (академске)

Наслов рада Теоријско и експериментално истраживање утицаја TiO_2 на сорпцију водоника у MgH_2/Mg систему

Ментор др Игор Пашти

Потписани/а Радојка Вујасин

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, 17.02.2017.

Игор Пашти

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Теоријско и експериментално истраживање утицаја TiO_2 на сорпцију водоника у MgH_2/Mg систему

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, 17.02.2019.

Vojan Radojkic

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.