

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Jelena D. Rmuš Mravik

**Elektrolitičko izdvajanje vodonika na
hidrotermalno sintetisanom molibden-disulfidu
modifikovanom ozračivanjem jonskim snopovima
srednjih energija i mehanohemijским postupkom**

~ Doktorska disertacija ~

Beograd, 2024.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Jelena D. Rmuš Mravik

**Electrolytic evolution of hydrogen on
hydrothermally synthesized molybdenum disulfide
modified by medium-energy ion beams irradiation
and mechanochemistry**

~ Doctoral Dissertation ~

Belgrade, 2024.

Mentori:

dr Ivana Stojković Simatović, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Sandra Kurko, viši naučni saradnik,
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“,
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Članovi komisije:

dr Biljana Šljukić Paunković, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Nemanja Gavrilov, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Blaž Belec, docent,
Univerzitet u Novoj Gorici, Laboratorija za ispitivanje materijala

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Najdublje se zahvaljujem dr Sandri Kurko, višem naučnom saradniku INN Vinča i mentoru ove doktorske disertacije, pre svega na ukazanom poverenju, podršci i veri u mene tokom celokupnih doktorskih studija, ali i na brojnim savetima i sugestijama koje je nesebično delila sa mnom i koji su doprineli poboljšanju kvaliteta mog rada.

Veliku zahvalnost dugujem i mentoru prof. dr Ivani Stojković Simatović, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, na uvođenju u svet elektrohemije, na ogromnoj podršci i sugestijama tokom celokupne izrade disertacije.

Dr Jasmini Grbović Novaković, naučnom savetniku INN Vinča se zahvaljujem na pomoći i savetima tokom pisanja teze, kao i na velikoj podršci tokom celog naučno-istraživačkog rada. Profesorima Fakulteta za fizičku hemiju - dr Biljani Šljukić Paunković, redovnom profesoru i dr Nemanji Gavrilovu, vanrednom profesoru se zahvaljujem na nesebičnom deljenju znanja i sugestijama tokom elektrohemijskih merenja, kao i oblikovanju ove doktorske disertacije.

Kolegama iz Laboratorije za istraživanje materijala, Univerziteta u Novoj Gorici, Slovenija se zahvaljujem na gostoprimstvu tokom izrade dela ove disertacije, a posebno docentu dr Blažu Belec, na zajedničkom radu, ukazanom poverenju i korisnim savetima, kao i na karakterizaciji uzoraka metodama SEM i EDXS.

Ivanu Trajiću i Ljubiši Vukosavljeviću, zaposlenim inženjerima na postrojenju FAMA, se zahvaljujem na ogromnoj ljubaznosti i pomoći prilikom izvođenja eksperimenata ozračivanja jonskim snopovima, a Žaretu i Bobanu na izradi različitih delova aparature potrebnih tokom eksperimenata.

Dr Ani Mraković, višem naučnom saradniku INN Vinča se zahvaljujem na snimanju difraktograma sintetisanih i ozračenih uzoraka. Dr Ekatarini Kornejevoj, naučnom saradniku u Objedinjenom institutu za nuklearne nauke u Dubni, Rusija i dr Vladimiru Rajiću, naučnom saradniku INN Vinča zahvaljujem se na karakterizaciji uzoraka SEM metodom. Kolegama dr Željku Mraviku, naučnom saradniku i Milici Pejčić, istraživaču pripravniku se zahvaljujem na sintezi grafen-oksida. Zahvaljujem se dr Danici Bajuk-Bogdanović, naučnom savetniku Fakulteta za fizičku hemiju na početnom podstreku istraživanja, tj. pozajmici potrebnih hemikalija.

Dr Sonji Jovanović, višem naučnom saradniku i dr Zoranu Jovanoviću, naučnom savetniku se zahvaljujem na konstantnoj podršci i podstreku tokom celokupnih doktorskih studija.

Zahvalila bih se i kolegama iz Laboratorije 010 na prijatnoj atmosferi tokom rada u laboratorijama, kao i konstantnoj podršci i podizanju raspoloženja.

Svojim prijateljima se zahvaljujem na ogromnom strpljenju, saosećanju i podršci tokom izrade disertacije.

Duboku zahvalnost dugujem roditeljima koji su bili uz mene na svakom koraku i uvek verovali u mene, i na kraju krajeva usadili mi ljubav ka prirodnim naukama. Hvala vam na svemu!

Najveću zahvalnost želim da izrazim dvema osobama koje su mi svakodnevno ulepšavale dane, bez kojih bi moj život bio jako dosadan i bez kojih ne bih bila tu gde jesam: bratu Veljku, i suprugu Željku: hvala vam na svom razumevanju i ljubavi koju ste mi pružili.

Elektrolitičko izdvajanje vodonika na hidrotermalno sintetisanom molibden-disulfidu modifikovanom ozračivanjem jonskim snopovima srednjih energija i mehanohemijskim postupkom

Sažetak

Kako bi se odgovorilo na izazove globalnog zagrevanja i smanjenja emisije gasova staklene bašte, neophodno je da proizvodnja tzv. „zelenog“ vodonika bude efikasna i ekonomski isplativa. Stoga je potrebno razviti efikasne katalizatore za elektrohemijsku reakciju izdvajanja vodonika koji ne sadrže plemenite metale. Kao materijal koji ima povoljne karakteristike izdvojio se nanokristalni molibden-disulfid. Molibden-disulfid poseduje veliku katalitičku aktivnost, nisku cenu usled velike rasprostranjenosti, kao i slojevitou strukturu koja omogućava modifikaciju i dizajn materijala odabranih karakteristika. Međutim glavni nedostatak ovog materijala je slaba električna provodljivost i katalitički inertna bazalna ravan. Poznato je da su ivice i defekti katalitički aktivna mesta za reakciju izdvajanja vodonika. Kako bi se pospešila katalitička aktivnost molibden-disulfida radi se na razvoju strategija koje dovode do povećanja broja aktivnih mesta i/ili olakšanog procesa prenosa naelektrisanja.

U okviru ove disertacije ispitivan je uticaj modifikacije materijala ozračivanjem jonskim snopovima srednjih energija, kao i mehanohemijskim postupkom na katalitička svojstva za reakciju izdvajanja vodonika. Polazni molibden-disulfid je sintetisan hidrotermalnim postupkom. Radi poboljšanja katalitičke aktivnosti putem uvođenja defekata korišćeni su C^{2+} joni, energije 20 keV i 40 keV i fluenasa 5×10^{14} i 10^{16} jona/cm², i H^{-} joni, energije 30 keV i fluenasa 10^{16} i 10^{17} jona/cm². Karakterizacija ozračenih materijala urađena je metodama skenirajuće elektronske mikroskopije, difrakcije x-zraka i Ramanske sprkroskopije i svojstva materijala povezana su sa elektrohemijskom analizom dobijenom metodama linearne i ciklične voltometrije i impedansne spektroskopije. Rezultati su pokazali da postoji sinergija između provodljivosti i količine katalitički aktivnih mesta, pri čemu je modifikacijom parametara jonskih snopova moguće naći balans između uvedenih defekata i uticaja na provodljivost. Takođe je pokazano da pored koncentracije stvorenih defekata, važnu ulogu u elektrohemijskoj aktivnosti igra i distribucija defekata po dubini materijala.

Mehanohemijska modifikacija materijala urađena je mlevenjem čistog molibden-disulfida i molibden-disulfida sa dodatkom grafen-oksida ili bizmut-selenida u visokoenergetskom mlinu. Karakterizacija i određivanje elektrohemijskih osobina urađena je korišćenjem istih metoda kao i u slučaju materijala modifikovanih ozračivanjem jonskim snopovima. Pokazano je da je mehaničko mlevenje izazvalo promene u fizičkohemijskim svojstvima koje su dovele do povećanja katalitičke aktivnosti. Dodatak grafen-oksida nije doveo do poboljšanja svojstava najverovatnije usled znatne amorfizacije grafen-oksida tokom mlevenja. Sa druge strane, dodatak nanopločica bizmut-selenida, koji kao topološki izolator pokazuje površinsku provodljivost, uticao je na smanjenje otpornosti pri prenosu naelektrisanja i doveo do povećanja katalitičke aktivnosti.

Ključne reči: molibden-disulfid, reakcija izdvajanja vodonika, ozračivanje jonskim snopovima, mehanohemijska modifikacija, grafen-oxid, topološki-izolatori

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala i Fizička hemija-elektrohemijska

UDK broj:

Electrolytic evolution of hydrogen on hydrothermally synthesized molybdenum disulfide modified by medium-energy ion beams irradiation and mechanochemistry

Abstract

To address the global warming and reduction of carbon emissions challenges, it is necessary to obtain an efficient and economical green hydrogen production. To reach this goal, one needs to develop noble metal-free electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. Molybdenum disulfide emerged as a promising alternative, due to its low price, high abundance, and high electrocatalytic activity. It also has a layered structure convenient for material modification and tailoring of desired characteristics. However, its low electrical conductivity and catalytically inert basal plane hinder its practical application. On the other hand, edge sites and defects are active centers for hydrogen evolution reaction. So, to improve catalytic activity of molybdenum disulfide, the main strategies are to increase the quantity of active sites and/or facilitate the charge transfer.

In this dissertation, the influence of material modification by medium-energy ion irradiation and mechanical milling on its catalytic performance for hydrogen evolution reaction was studied. As a starting material, molybdenum disulfide synthesized by hydrothermal method was used. To improve its catalytic activity by defects introduction, it was irradiated by C^{2+} (ion energy 20 keV and 40 keV, ion fluence 5×10^{14} and 10^{16} ions/cm²) and H^- ions (ion energy 30 keV, ion fluence 10^{16} and 10^{17} ions/cm²). Characterization of irradiated materials was done by scanning electron microscopy, x-ray diffraction and Raman spectroscopy. Electrochemical properties were studied by linear and cyclic voltammetry and impedance spectroscopy and correlated to the structural parameters. It is shown that the overall activity of irradiated materials is synergy of two factors: quantity of catalytically active sites and material conductivity. By ion irradiation, one can obtain the balance among the introduced defects number and charge transfer efficiency. Besides the concentration of defects, the significant role plays also their depth distribution.

Material mechanochemical modification is done using high-energy ball mill. Pure molybdenum disulfide and its composites with graphene oxide and bismuth selenide were milled. The obtained materials' structural and electrochemical characterization was done using the same methods as in the case of irradiated samples. Mechanical milling of pure molybdenum disulfide induced changes in material physicochemical properties that led to improved catalytic activity. The addition of graphene oxide by mechanical milling did not further enhance material catalytic performance due to its significant amorphization. On the other hand, the addition of bismuth selenide that is topological insulator and expresses surface conductivity had beneficial effect on charge transfer efficiency and overall activity for hydrogen evolution reaction.

Keywords: molybdenum disulfide, hydrogen evolution reaction, ion irradiation, mechanochemical modification, graphene oxide, topological insulators

Scientific field: Physical chemistry

Scientific subfield: Physical chemistry of materials, Physical chemistry-electrochemistry

UDC number:

Sadržaj

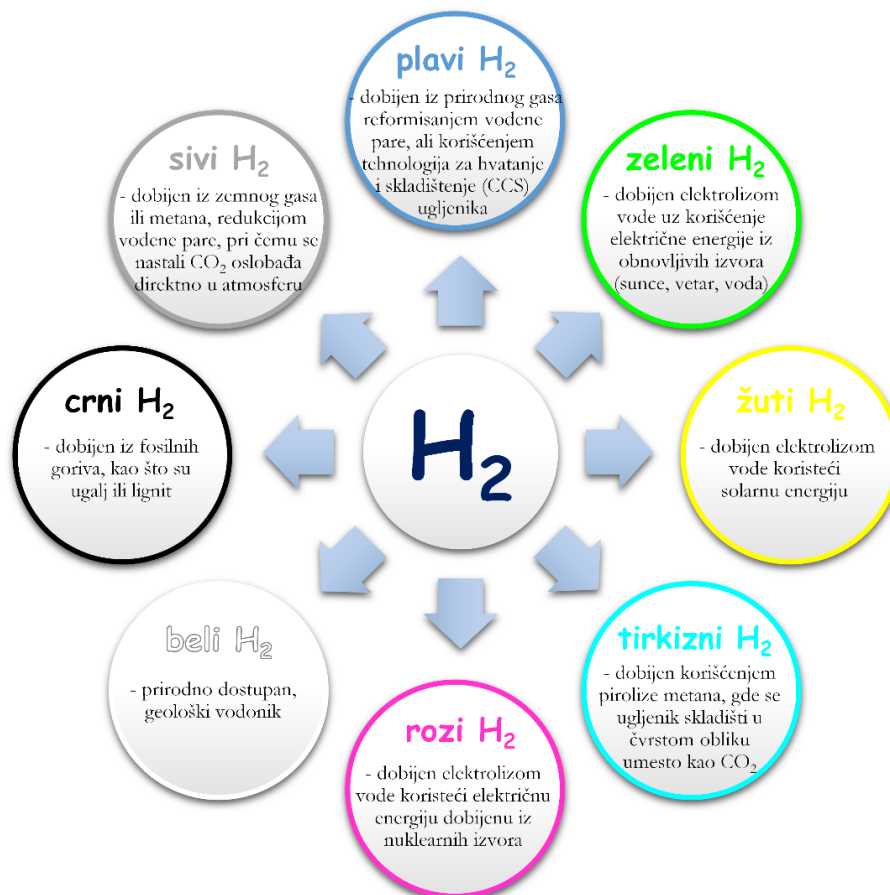
1. Uvod.....	1
1.1. Reakcija izdvajanja vodonika.....	3
1.1.1. Katalizatori za reakciju izdvajanja vodonika.....	4
1.2. Molibden-disulfid.....	6
1.2.1. Hidrotermalna sinteza molibden-disulfida.....	9
1.3. Modifikacija molibden-disulfida.....	9
1.3.1. Ozračivanje molibden-disulfida jonskim snopovima.....	11
1.3.2. Mehanohemijska modifikacija molibden-disulfida.....	13
1.3.2.1. Grafen-oksidi.....	15
1.3.2.2. Bizmut-selenid.....	17
2. Cilj istraživanja.....	19
3. Eksperimentalni deo.....	20
3.1. Sinteza materijala.....	20
3.2. Ozračivanje molibden-disulfida jonskim snopovima srednjih energija.....	20
3.2.1. SRIM proračuni.....	22
3.2.2. Morfološka i strukturna karakterizacija.....	22
3.2.3. Elektrohemijska karakterizacija i priprema elektroda.....	23
3.3. Mehanohemijska modifikacija materijala.....	24
3.3.1. Morfološka i strukturna karakterizacija.....	25
3.3.2. Elektrohemijska karakterizacija i priprema elektroda.....	25
3.4. Tafelova analiza.....	26
4. Rezultati i diskusija.....	29
4.1. Hidrotermalno sintetisan MoS ₂	29
4.1.1. Morfološka i strukturna karakterizacija.....	30
4.1.2. Određivanje elektrokatalitičke aktivnosti.....	33
4.2. Ozračivanje MoS ₂ jonskim snopovima srednjih energija.....	34
4.2.1. SRIM proračuni.....	34
4.2.2. Morfološka i strukturna karakterizacija.....	36
4.2.3. Elektrohemijska karakterizacija.....	39
4.3. Mehanohemijska modifikacija.....	48
4.3.1. Mehanohemijska modifikacija MoS ₂	48
4.3.1.1. Morfološka i strukturna karakterizacija.....	48
4.3.1.2. Elektrohemijska karakterizacija.....	50

4.3.2. Mehanohemijaska modifikacija kompozita MoS ₂ /GO	54
4.3.2.1. Morfološka i strukturna karakterizacija	54
4.3.2.2. Elektrohemijska karakterizacija	57
4.3.3. Mehanohemijaska modifikacija kompozita MoS ₂ /Bi ₂ Se ₃	61
4.3.3.1. Morfološka i strukturna karakterizacija	61
4.3.3.2. Elektrohemijska karakterizacija	64
5. Zaključak.....	70
6. Literatura	72
7. Biografija autora.....	82
8. Prilozi	87
Изјава о ауторству	87
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	88
Изјава о коришћењу	89

1. Uvod

Savremeni način života, sa ubrzanim ekonomskim i tehnološkim razvojem, kao i porastom broja ljudi na planeti, značajno povećava potražnju za električnom energijom. Najzastupljeniji izvor energije još uvek su fosilna goriva. Međutim, ograničeni resursi fosilnih goriva uslovljavaju potrebu za razvojem strategija koje koriste obnovljive izvore energije. Dodatno, zaštita životne sredine i smanjenje zagađenja koje nastaje upotrebom fosilnih goriva predstavljaju još jedan razlog za korišćenje alternativnih, čistih, održivih i obnovljivih izvora. Zbog mogućnosti masovne proizvodnje i skladištenja, vodonik se izdvojio kao jedan od najperspektivnijih kandidata, kako u čisto vodoničnim sistemima, tako i u hibridnim u kombinaciji sa drugim obnovljivim izvorima energije (kao što su solarna i energija vetra) [1]. Za razliku od fosilnih goriva, upotreba vodonika kao izvora energije dovodi do nulte emisije ugljen-dioksida i ostalih štetnih gasova staklene bašte, čineći ga tako čistim i pogodnim za životnu sredinu. Osim toga, vodonik je i gorivo sa jako velikom gustinom hemijske energije (142 MJ/kg), koja je oko tri puta veća od gustine energije fosilnih goriva [2]. Kako bi se postigla ugljenična neutralnost i nezavisnost, predviđa se da bi do 2050. godine 15 do 30% od ukupne potrošnje energije moglo biti zadovoljeno vodonikom [3]. Pored rastuće potrebe za vodonikom kao energentom, veći deo ovog gasa se trenutno koristi u industriji.

Međutim da bi se upotreba vodonika smatrala u potpunosti čistom, potrebno je obratiti pažnju i na način njegove proizvodnje. Iako je on jedan od najrasprostranjenijih elemenata u svemiru, u prirodi se većinski nalazi u obliku različitih jedinjenja kao što su voda, ugljovodonici i druge organske materije. Postoji nekoliko načina dobijanja vodonika: prerada prirodnog gasa i biomase, gasifikacija uglja, fosilna goriva, elektroliza vode. U zavisnosti od načina dobijanja, vodoniku su dodeljene različite boje (slika 1).



Slika 1. Spektar „boja“ vodonika u zavisnosti od načina njegovog dobijanja

Dobijanje vodonika iz uglja i zemnog gasa još uvek predstavljaju dominantan način njegove proizvodnje. Proces dobijanja vodonika se može predstaviti sledećim jednačinama:



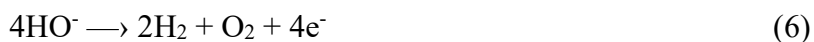
Ovako dobijeni vodonik smatra se „crnim“ ili „sivim“ iz razloga što se tokom njegovog procesa proizvodnje oslobađaju velike količine gasova ugljen-dioksida (više od 1Gt CO₂ godišnje) i ugljen-monoksida, i kao takav nije pogodan sa stanovišta zelene hemije. Sa druge strane, vodonik proizveden elektrolizom, korišćenjem struje dobijene iz obnovljivih izvora energije, predstavlja takozvani „zeleni“ vodonik. Pri ovakvom načinu proizvodnje, oslobađaju se samo vodonik i kiseonik, bez prisustva gasova staklene bašte ili štetnih nusprodukata, što ispunjava sve zahteve čiste hemije. Ukoliko se u tom procesu, kao izvor struje, koristi neki od obnovljivih izvora energije (sunce, vetar, voda) onda će se i proizvedeni vodonik smatrati obnovljivim. Predviđanja pokazuju da zeleni vodonik može biti dominantan izvor na tržištu, dostižući čak 85% udela u 2050. godini (600 MtH₂eq), što je ekvivalentno više od 85% globalne potrošnje energije u 2019. godini (22 850 TWh) [4].

Međutim, osim porekla dobijenog vodonika i njegove čistoće, bitan faktor jeste i cena njegovog dobijanja, koja predstavlja jednu od glavnih prepreka ka njegovom svakodnevnom korišćenju. Trenutna cena čistog vodonika, proizvedenog iz obnovljivih izvora energije, značajno je veća nego ukoliko se on proizvodi iz fosilnih goriva. Za čist, zeleni vodonik potrebno je izdvojiti između 2,5 \$ i 5 \$ po kilogramu, što je za najmanje 1,5 \$/kg više u odnosu na cenu „sivog“ vodonika prema procenama Diloita (*Deloitte*), jedne od vodećih kompanija za analizu finansijskog tržišta [5]. Za dobijanje „zelenog“ vodonika koriste se različiti tipovi elektrolizera kao što su elektrolizeri na bazi polimernih membrana, elektrolizeri sa čvrstim oksidima i alkalni elektrolizeri. Svi su bazirani na osnovnom principu elektrolize, a ukupna cena proizvedenog vodonika zavisi kako od efikasnosti elektrolizera, tako i od sastava elektroda.

Elektroliza vode je katalitički proces u kojem se korišćenjem električne energije voda razlaže na vodonik i kiseonik (slika 2). Na negativno naelektrisanjoj elektrodi – katodi, dešava se redukcija vode uz oslobađanje gasovitog vodonika. Sa druge strane, na pozitivno naelektrisanjoj anodi dešava se oksidacija i tom prilikom nastaje gasoviti kiseonik, kao i elektroni koji ulaze nazad u električno kolo. U kiseloj sredini, ove dve polureakcije mogu se predstaviti sledećim jednačinama:



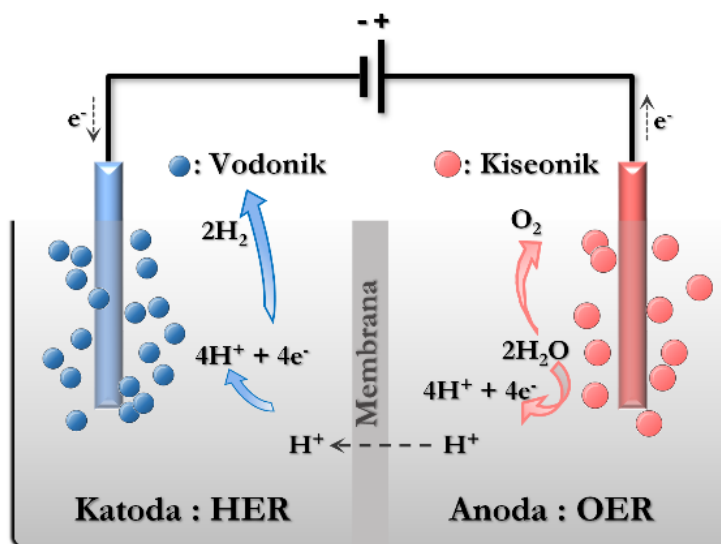
U baznoj sredini, dostupni su različiti joni, pa se elektroliza vode odvija preko sledećih polureakcija:



Polureakcije (3) i (5) predstavljaju reakciju izdvajanja vodonika (engl. *Hydrogen Evolution Reaction*, HER), dok se polureakcije (4) i (6) nazivaju reakcija izdvajanja kiseonika (engl. *Oxygen Evolution Reaction*, OER). Kako bi došlo do razlaganja vode potrebna je razlika termodinamičkih potencijala od 1,23 V, pri standardnim uslovima. Međutim sam proces reakcije se sastoji od nekoliko stupnjeva. Početni stupanj predstavlja transport reaktanata iz elektrolita do površine elektrode. Drugi stupanj predstavlja sama elektrodna reakcija tokom koje dolazi do razmene elektrona između elektrode i reaktanata na granici elektroda/elektrolit. Završni stupanj obuhvata transport nastalih

produkata sa elektrode. Ukupna brzina reakcije je kinetički kontrolisana brzinom pojedinačnih supnjeva i ograničena najsporijim procesom. Shodno tome potrebno je primeniti veće potencijale kako bi se savladala energija aktivacije i transport jona, kao i dodatni otpor koji potiče od eksperimentalne postavke i instrumenata.

Efikasnost procesa razlaganja vode zavisi od katalitičke aktivnosti materijala korišćenih kao katoda i anoda. Stoga se intenzivno radi na istraživanju obe polureakcije, kako bi se ceo proces učinio što efikasnijim. U ovoj doktorskoj disertaciji pažnja će biti usmerena na reakciju izdvajanja vodonika i razvoj katalitičkih materijala za ovaj proces.



Slika 2. Šematski prikaz procesa elektrolize u kiselim elektrolitima

1.1. Reakcija izdvajanja vodonika

Reakcija izdvajanja vodonika (HER) predstavlja katodnu polu-reakciju razlaganja vode, u kojoj kao produkt nastaje gasovit vodonik apsolutne čistoće, koji se kao takav može dalje koristiti ili skladištiti. S obzirom da je električna i jonska provodljivost čiste vode jako mala, poželjno je koristiti neki elektrolit čime bi se drastično povećala brzina difuzije jona potrebnih za reakciju. Stoga se ova reakcija najčešće ispituje u razblaženim rastvorima kiselina ili baza. U tu svrhu se obično koriste jake kiseline i baze, poput H_2SO_4 , NaOH , KOH i druge. U ovoj doktorskoj disertaciji je proučavana reakcija izdvajanja vodonika u vodenom rastvoru sumporne kiseline, te će stoga u nastavku biti opisani procesi i reakcije koji se dešavaju u kiselim elektrolitima.

Ukupna reakcija izdvajanja vodonika prikazana je reakcijom (1). Međutim sam mehanizam reakcije je dosta složeniji i reakciji prethodi nekoliko uzastopnih stupnjeva [6]. Prvi korak predstavlja adsorpciju H^+ jona iz rastvora na katalitički aktivnim centrima na površini katode, pri čemu nastaje adsorbovani atom vodonika. Ova reakcija se još naziva i reakcija razelektrisanja ili Folmerova (*Volmer*) reakcija i može se predstaviti reakcijom:



Nakon formiranja adsorbovanog vodonika, postoje dva moguća mehanizma za dobijanje molekula vodonika. Jedan način predstavlja reakciju već adsorbovanog atom vodonika sa protonom iz rastvora, praćeno dodatnim transferom elektrona. Ovaj proces se naziva i reakcijom elektrohemijske desorpcije ili reakcija Hejrovskog (*Heyrowsky*):



Drugi način jeste rekombinacija dva adsorbovana atoma vodonika, usled čega se i naziva reakcija rekombinacije ili Tafelova (*Tafel*) reakcija:



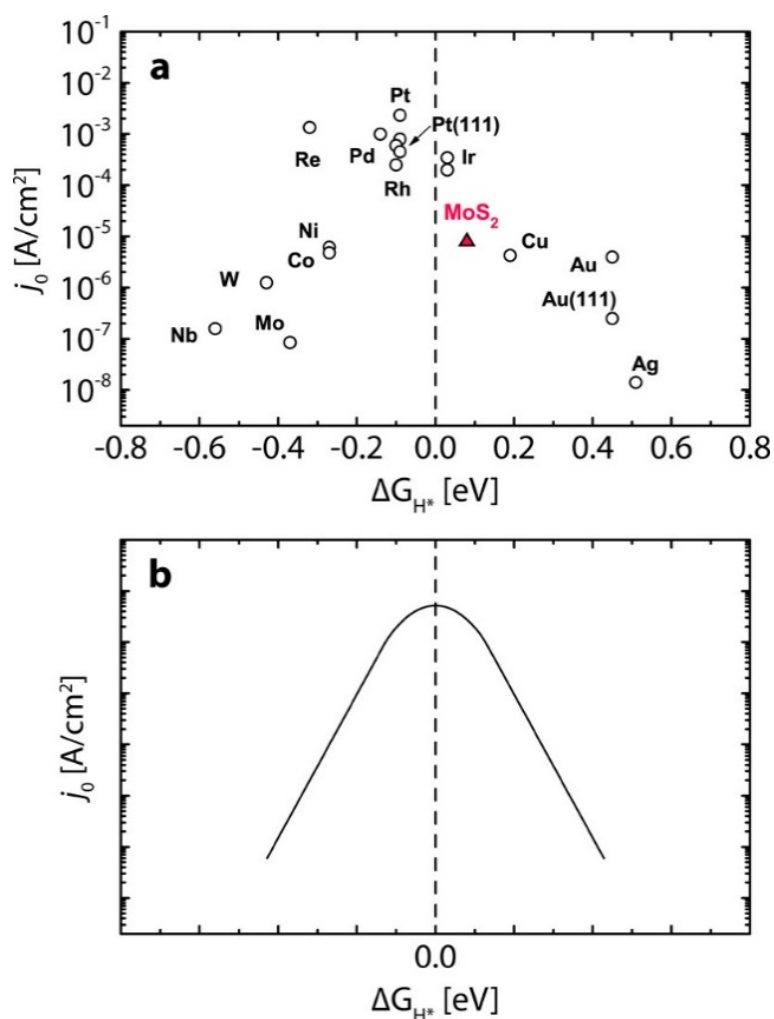
Shodno tome reakcija se može odvijati prema Folmer-Hejrovskom ili Folmer-Tafelovom mehanizmu. Često se može dogoditi da se reakcija odvija paralelno po oba mehanizma, s obzirom na moguću raznolikost katalitički aktivnih mesta na površini katalizatora koji čini katodu. Usled toga određivanje mehanizma po kojem se reakcija odigrava nije jednostavno. Za to se najčešće koristi metoda koja se naziva Tafelova analiza, koja će biti opisana u eksperimentalnom delu.

1.1.1. Katalizatori za reakciju izdvajanja vodonika

Iz prethodnog se može uočiti da je neizostavni korak svakog reakcionog mehanizma adsorpcija vodonika na površini elektrode. Ukoliko je vezivanje vodonika sa površinom isuviše slabo, neće doći do procesa adsorpcije, što dalje ograničava ceo proces i onemogućava reakciju izdvajanja vodonika. Ukoliko je pak veza između vodonika i površine suviše jaka, proces desorpcije će biti ograničen. Stoga idealan katalizator za reakciju izdvajanja vodonika treba da ima dobro izbalansiranu sposobnost vezivanja i oslobađanja vodonika [7]. Pokazano je da su najbolji katalizatori oni koji imaju Gibsovu slobodnu energiju vezivanja (adsorpcije) vodonika (ΔG_{Had}) blisku nuli, jer će se na taj način obezbediti optimalno vezivanje vodonika [2,7,8]. Ukoliko se vrednosti ΔG_{Had} predstave u zavisnosti od izmerenih vrednosti gustine struje izmene (kinetički parametar koji opisuje brzinu elektrohemijske reakcije u ravnoteži), dobija se takozvana „vulkanska“ kriva (slika 3). Na slici 3b) predstavljen je teorijski dobijen izgled krive, dok je na slici 3a) predstavljena kriva dobijena za različite materijale.

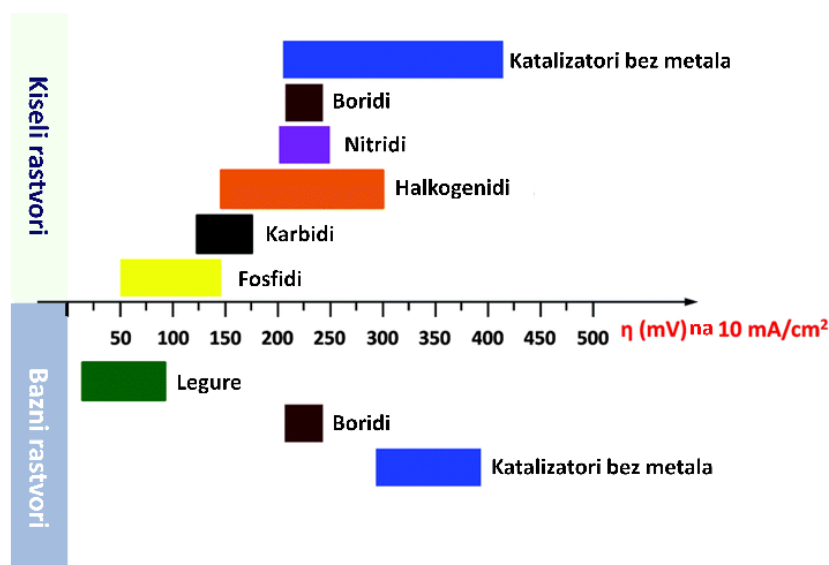
Sa krive se može uočiti da zaista najveću katalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika pokazuju upravo materijali čija je ΔG_{Had} bliska nuli, odnosno platina i drugi plemeniti metali. Santos (*Santos*) i saradnici su dodatno izračunali da dobar katalizator za reakciju izdvajanja vodonika pored vrednosti ΔG_{Had} bliskih nuli imaju i d stanja koja se protežu preko Fermijevog nivoa i njihovo intenzivno kuplovanje sa stanjima vodonika [9].

Iako vrednost ΔG_{Had} jeste dobar deskriptor katalitičke aktivnosti za reakciju izdvajanja vodonika, u realnom sistemu znatan uticaj imaju i provodljivost, hrapavost površine, kristaliničnost elektrodnog materijala, i dr., ali je njihov uticaj teško predvideti teorijski. S obzirom na dominantni uticaj koji katalitički aktivna elektroda ima na celokupan proces izdvajanja vodonika, razvoj efikasnog i pristupačnog katalitičkog materijala predstavlja veliki izazov i jednu od najaktuelnijih tema istraživanja, izuzetno značajnu za komercijalnu implementaciju vodonične energetike.



Slika 3. Vulkanska kriva zavisnosti gustine struje izmene (j_0) od Gibsove slobodne energije vezivanja vodonika (ΔG_{H^*}) za različite katalitičke materijale za HER dobijena a) eksperimentalno i b) teorijski (preuzeto uz dozvolu iz ref. [8])

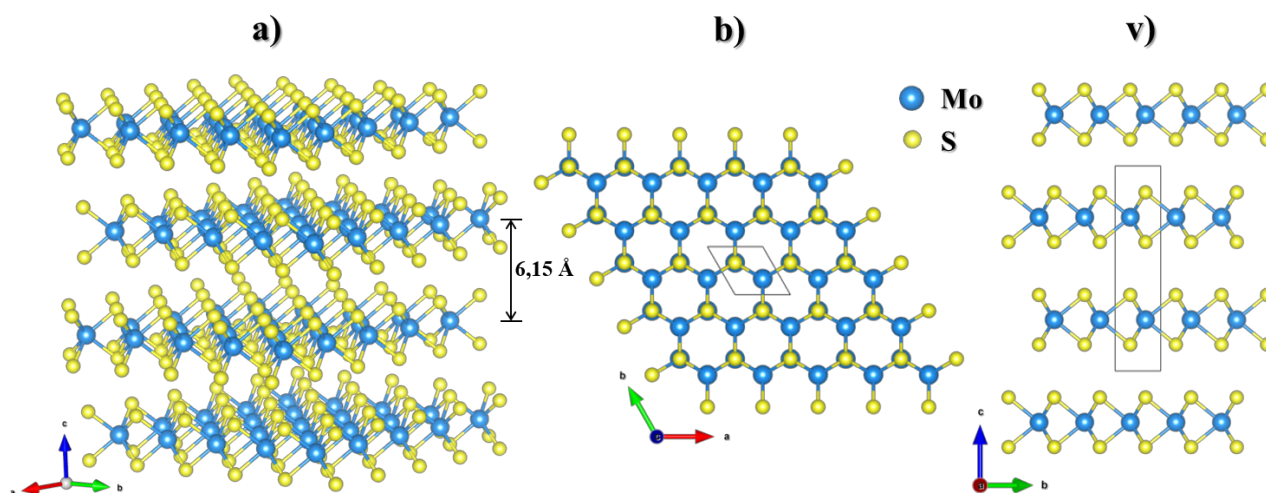
Platina i dalje predstavlja jedan od najboljih katalizatora za HER, ali ograničenost resursa i visoka cena onemogućavaju njenu rasprostranjenu tehnološku primenu. U cilju zamene platine, razvijaju se različiti materijali poput nikla i njegovih legura, grafenskih nano tački, perovskita, oksida i dihalogenida prelaznih metala, i dr. Karakteristike nekih od ispitivanih materijala sumirani su u radu Zenga (Zeng) i saradnika, a rezultati su prikazani na slici 4, zajedno sa opsegom katalitičke aktivnosti koja je postignuta (izraženu preko potencijala potrebnog da se dostigne gustina struje od 10 mA/cm²) [7]. Među njima dihalogenidi prelaznih metala (engl. *Transition Metal Dichalcogenides*, TMDC) zauzimaju značajno mesto, zahvaljujući širokoj rasprostranjenosti ovih materijala u Zemljinoj kori, niskoj toksičnosti kao i niskoj ceni. Pored toga, mogu postojati u različitim kristalnim fazama koje mogu ispoljavati metalne ili poluprovodne karakteristike i njihova morfologija se može lako kontrolisati čime se mogu dobiti materijali specifičnih željenih svojstava, što omogućava njihovu raznovrsnu primenu [10,11]. TMDC predstavljaju grupu jedinjenja sa hemijskom formulom MX₂, gde M predstavlja element iz grupe prelaznih metala (Mo, W, V, i dr.), dok X predstavlja halogeni element (S, Se ili Te). Tipičan predstavnik ove grupe materijala je molibden-disulfid, koji je privukao veliku pažnju zbog svojih svojstava kao što su: velika katalitička aktivnost, niska cena usled velike rasprostranjenosti, kao i slojevita struktura koja omogućava modifikaciju i dizajn materijala odabranih karakteristika. Ovim je omogućen razvoj velikog broja različitih katalizatora na bazi molibden-disulfida, što će upravo i biti predmet istraživanja ove disertacije.



Slika 4. Sumiran prikaz katalitičke aktivnosti različitih klasa materijala za HER (prilagođeno uz dozvolu iz ref. [7])

1.2. Molibden-disulfid

Molibden-disulfid (MoS_2) je slojevit materijal u kojem se svaki sloj sastoji od tri atomske ravni, međusobno povezane kovalentnim vezama. Središnju ravan čine atomi molibdena i ona se nalazi između dve ravni koje su sačinjene od atoma sumpora. Slojevi su vertikalno složeni jedan na drugi i međusobno povezani slabim Van der Valsovim silama. Najčešće se nalazi u heksagonalnoj fazi označenoj kao 2H- MoS_2 , prikazanoj na slici 5. U ovoj strukturi jedan atom sumpora je koordinisan sa tri atoma molibdena unutar jednog sloja, dok je molibden koordinisan sa 6 atoma sumpora, formirajući trigonalnu prizmu [12]. Parametri kristalne rešetke (za makroskopski, engl. *bulk* materijal) dati su u tabeli 1. Rastojanje između susednih slojeva iznosi 6,15 Å.



Slika 5. Kristalna struktura molibden-disulfida: a) trodimenzionalni prikaz slojeva, b) pogled u pravcu c-ose i v) pogled normalan na c-osu; elementarna ćelija je obeležena plavim linijama (dobijeno korišćenjem softvera VESTA [13], na osnovu kartice COD-9009144)

Tabela 1. Parametri kristalne rešetke 2H faze molibden-disulfida

Prostorna grupa	P 63/m m c
a=b	3,160 Å
c	12,295 Å
$\alpha=\beta$	90°
γ	120°
Zapremina	106,315 Å ³

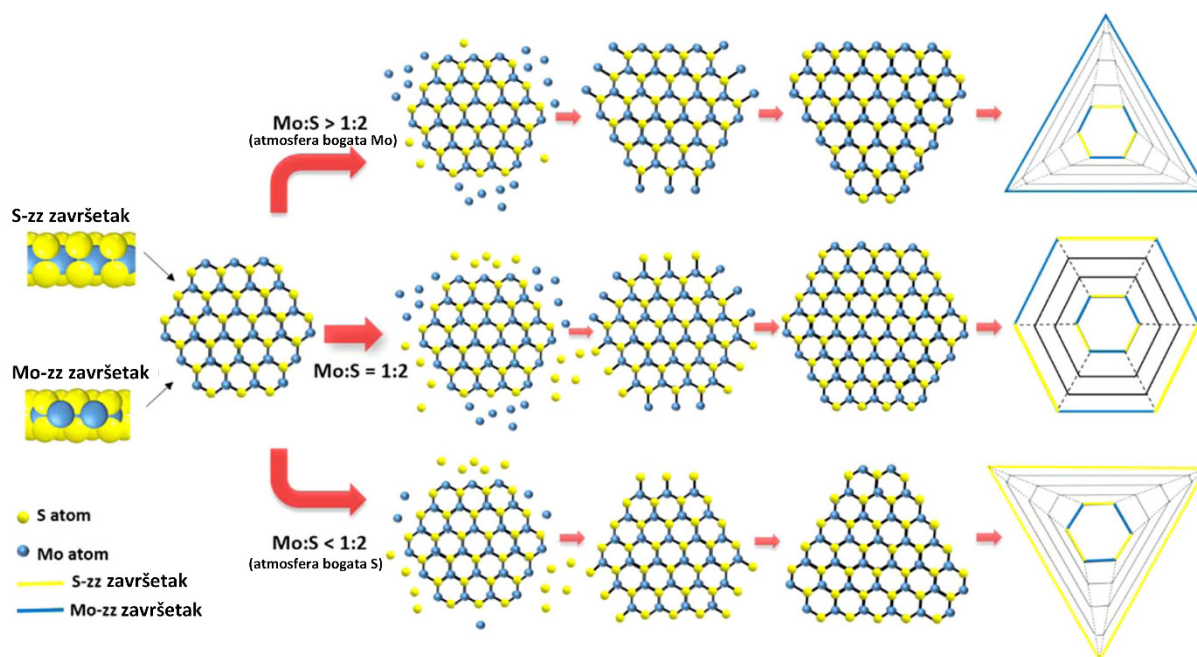
MoS₂ se u prirodi može naći u makroskopskom obliku, međutim kao takav ne pokazuje znatnu katalitičku aktivnost. Sa druge strane, utvrđeno je da različite nanostrukturne forme MoS₂ imaju izraženu katalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika [14–17], kao i sposobnost skladištenja naelektrisanja [18]. Zahvaljujući svojoj specifičnoj strukturi, molibden-disulfid poseduje veliki broj različitih površinskih adsorpcionih centara [19]. Međutim površina makroskopskog MoS₂ se uglavnom sastoji od termodinamički stabilne bazalne ravni, koja je katalitički inertna za HER [20]. Za razliku od nje, ivice slojeva imaju izrazitu katalitičku aktivnost. Hineman (*Hinnemann*) i saradnici su na osnovu proračuna na bazi teorije gustine funkcionala (engl. *Density Functional Theory*, DFT) zaključili da atomi sumpora na ivicama imaju adekvatnu sposobnost vezivanja H⁺ jona iz rastvora, koji se potom mogu lako redukovati do H₂ [21]. Utvrđeno je da pri pokrivenosti površine od 50%, vrednost slobodne energije vezivanja vodonika - ΔG_{Had} iznosi ~0,08 eV (što je jako blisko vrednostima za plemenite metale), čineći na taj način MoS₂ idealnom, jeftinom alternativom korišćenju platine. Haramijo (*Jaramillo*) i saradnici su sintezom monoslojnog MoS₂ sa različitom dužinom ivica eksperimentalno potvrdili da brzina reakcije izdvajanja vodonika više zavisi od dužine ivica nego od same površine bazalne ravni [22].

Osim ivica, pokazano je i da različite vrste defekata takođe predstavljaju aktivna mesta za adsorpciju i izdvajanje vodonika. Lin (*Lin*) i Kuo (*Kuo*) su ispitivali bazalnu ravan defektnih dvodimenzionalnih (2D) jedinjenja formule MoX₂ (X=O, S, Se) koristeći *ab-initio* DFT proračune [23]. Pokazali su da ovi materijali mogu adsorbovati atom vodonika na mestima gde se nalaze defekti i da su vrednosti adsorpcione energije povoljne za izdvajanje vodonika. Analizom gustine stanja i gustine naelektrisanja, pokazali su da nakon formiranja defekata dolazi do pojave nezasićenih veza sa stanjima ispod Fermijeveg nivoa, smatrajući da su upravo ova stanja odgovorna za hibridizaciju sa 1s stanjem vodonikovog atoma. Takođe, ispitivali su i uticaj dodatka različitih atoma u defektni 2H-MoS₂ i zaključili da dodatak ugljenika i kiseonika pospešuje izdvajanje vodonika. Teorijska i eksperimentalna istraživanja Li (*Li*) i saradnika su pokazala da su katalitički aktivna mesta za izdvajanje vodonika na bazalnoj ravni šupljine na pozicijama atoma sumpora, koje dovode do naprezanja u ravni, i prouzrokuju znatno poboljšanje katalitičke aktivnosti [24].

Sje (*Xie*) i saradnici su tokom hidrotermalne sinteze pripremili nanostrukturni MoS₂ sa velikom količinom prisutnih defekata [25]. Zaključili su da osim velikog broja izloženih ivica, dodatno prisustvo atoma sumpora sa nezasićenim vezama (usled povišenog udela sumpora u odnosu na stehiometrijsku vrednost) može imati značajnu ulogu u povećanju katalitičke aktivnosti za HER. Dalji nastavak njihovih istraživanja je pokazao da broj katalitički aktivnih nezasićenih atoma sumpora može biti podešavan tokom postupka sinteze, putem kontrolisanja količine i veličine prisutnih defekata [26]. Li (*Li*) i saradnici su sugerisali da prisustvo atoma sumpora sa nezasićenim vezama pospešuje adsorpciju vodonika kako bi se formirale S-H veze i potom došlo do izdvajanja vodonika [27]. Shodno tome poželjno je prisustvo većeg broja nezasićenih atoma sumpora kako bi se povećala katalitička aktivnost za HER.

U cilju postizanja veće katalitičke aktivnosti, i dobijanja većeg broja ivica, sintetišu se različiti nanostrukturni oblici MoS₂ poput nanočestica, nanožica, vertikalnih slojeva, mezoporoznih struktura,

i dr., pri čemu morfologija i raspodela katalitički aktivnih ivica zavisi od uslova sinteze. Na primer, moguće je menjati oblik i veličinu kristalita materijala i vrstu ivica kojom se materijal završava (sa atomima sumpora ili molibdena) variranjem odnosa prekursora [28], kao što je prikazano na slici 6. Kada je tokom sinteze prisutan stehiometrijski odnos 1:2 atoma molibdena i sumpora, dobijaju se heksagonalni oblici, sa ivicama sačinjenim naizmenično od atoma sumpora i atoma molibdena. Ukoliko se proces dešava u atmosferi bogatijoj jednim od prekursora, doći će do promene morfologije i pojave trouglastih struktura.



Slika 6. Šematski prikaz zavisnosti krajnjeg oblika kristalita od odnosa atoma Mo:S usled različitih brzina rasta ivica (prilagođeno uz dozvolu iz ref. [28])

Da bi se obezbedila maksimalna izloženost aktivnih mesta duž ivica slojeva, čija je gustina direktno povezana sa katalitičkom aktivnošću za HER, sintetisani su tanki filmovi u peći pri visokoj temperaturi na supstratu tako da su slojevi MoS₂ postavljeni vertikalno [29]. Korišćenjem hemijske depozicije iz parne faze (engl. *Chemical Vapor Deposition*, CVD) strukture nalik cvetovima takođe sa velikom gustinom izloženih ivica sintetisane su direktno na grafitnom supstratu [30]. Kvantne tačke MoS₂ moguće je sintetisati korišćenjem femtosekundnih lasera pri čemu se ablacijom makroskopskih MoS₂ meta u vodi kao i podešavanjem periodičnosti laserskog pulsa mogu dobiti vrlo male čestice uniformne veličine [31]. U drugom slučaju je za sintezu 0D nanočestica MoS₂ sa veoma velikim odnosom površina/zapremina i samim tim velikom katalitičkom aktivnošću usled velikog broja nezasićenih veza bila potrebna inkorporacija prethodno sintetisanih čestica na provodnu ugljeničnu osnovu prethodno tretiranu u 10M azotnoj kiselini [32]. Sintaza ovakvih 0D čestica (<5 nm) moguća je i reakcijom Mo(CO)₆ sa elementarnim sumporom u trioktilfosfin-oksidu i 1-oktadecenu na temperaturama od 270 do 330 °C pri čemu su dobijene čestice dispergovane u nepolarnim rastvaračima poput toluena, hloroforma i piridina, dok se njihova morfologija i veličina (20-50 nm, slojevite sfere ili cevaste strukture) može podešavati varijacijom odnosa trioktilfosfin-oksida i 1-oktadecena [33].

Ovakve kompleksne metode sinteze pogodne su za pripremu uglavnom relativno male količine materijala. Osim toga, mogu zahtevati upotrebu skupih reaktanata ili reaktanata koji su zagađujući po životnu sredinu, kao i dugoročnu proceduru pripreme materijala.

1.2.1. Hidrotermalna sinteza molibden-disulfida

Kako bi se katalizator koristio u svakodnevnoj upotrebi, potrebno je da proces sinteze može da se skalira na veće dimenzije, kao i da ne zahteva skupu i sofisticiranu opremu. Ove zahteve ispunjava hidrotermalna metoda sinteze koja pored toga omogućava i dobijanje produkata visoke čistoće uz korišćenje relativno jeftinih prekursora (različitih soli metala ili čak praškastog MoS_2). Ova metoda predstavlja postupak sinteze materijala iz rastvora pri povišenim temperaturama i pritiscima u zatvorenim autoklavima. Hidrotermalna sinteza je veoma pogodna za kontrolisanje i dizajniranje materijala željenih karakteristika jer se parametri sinteze mogu veoma lako menjati kako bi se dobila određena morfologija, fazni sastav, veličina čestica, broj slojeva unutar čestica i dr.

Variranjem vrste prekursora utiče se na morfologiju sintetisanog materijala, tako da je jednostavnom promenom moguće odabrati da li će produkt biti sferne, cvetne ili porozne strukture [14]. Različiti odnos prekursora, kao i njihova ukupna koncentracija može uzrokovati pojavu nanožica, čestica ili sfera, kao i uticati na čistoću dobijenog produkta [34]. Takođe primećeno je da porast koncentracije prekursora utiče i na porast veličine i debljine dobijenih slojevitih nanostrukture tzv. nanolistova [35]. Kako bi se dobilo što više izloženih aktivnih mesta i dobila struktura bazalne ravni bogate defektima, prilikom sinteze korišćena je tiourea u višku [26]. Osim što je izvor sumpora i što omogućava redukciju Mo(VI) u Mo(IV) , veliki višak tiouree služi i kao sredstvo za stabilizaciju i kontrolu rasta tankih nanolistova sa prisutnim defektima [16,26].

Temperatura i vreme trajanja hidrotermalnog procesa su takođe bitni faktori. Pokazano je da oni imaju glavnu ulogu u definisanju strukturnih karakteristika, poput rastojanja između susednih ravni i faze MoS_2 , što bitno utiče na katalitička svojstva materijala [36]. Sa smanjenjem temperature sinteze dolazi do stvaranja neuređenih regiona i pojave ugrađenog kiseonika u strukturi [37]. Što je stepen neuređenosti u strukturi veći, to je veći i broj nezasićenih veza sumporovih atoma, koje služe kao aktivna mesta za HER. Sa druge strane, električna provodljivost između domena je ograničena usled narušavanja 2D elektronske konjugacije duž jako neuređenih nanolistova. Stoga je za dobru katalitičku aktivnost potrebno naći balans.

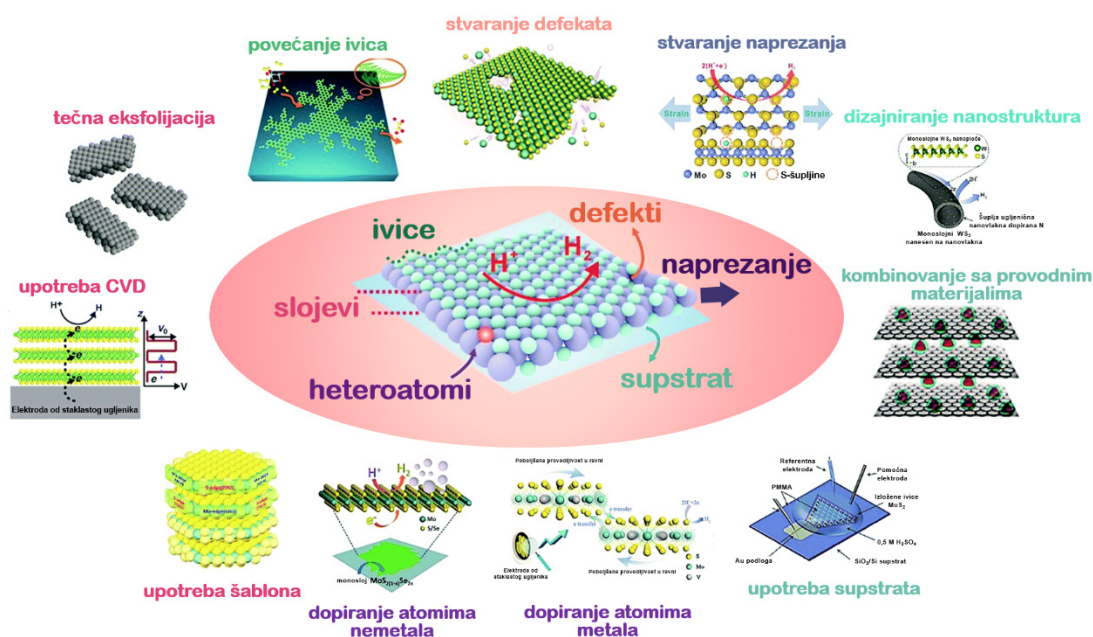
Takođe, pH početnog rastvora ima jako veliki uticaj kako na oblik, tako i na dimenzionalnost dobijenih materijala. Zaključeno je da se u kiselj sredini, pri vrednostima pH ispod 3, dobijaju materijali manjih dimenzija, i neretko slabije kristaliničnosti [35,38,39]. Pri niskim pH vrednostima više pozitivno naelektrisanih aditiva je adsorbovano na površini nanolistova, što deluje kao inhibitor njihovog daljeg rasta [35]. Osim toga, u kiselim rastvorima je dominantniji oblik poli-molibdatnih grupa u odnosu na MoO_4^{2-} koji je zapravo zaslužan za dobijanje MoS_2 [38,39]. Sa druge strane, u jako baznim rastvorima ($\text{pH} > 9$) molibden je pretežno u obliku MoO_4^{2-} koji se može lako i brzo transformisati u MoS_2 što rezultuje pojavom velikih agregata. Stoga pH vrednosti u opsegu između 5 – 7 obezbeđuje najpovoljniju brzinu reakcije za dobijanje nanolistova [39].

1.3. Modifikacija molibden-disulfida

Kao što je već rečeno, katalitički aktivna mesta za reakciju izdvajanja vodonika nalaze se na ivicama i raznim defektima u strukturi (nezasićene veze sumporovih atoma, šupljine, dopirani atomi), a ukupna katalitička aktivnost zavisi od količine ovih aktivnih mesta, kao i njihove dostupnosti. Za razliku od njih, bazalna ravan je katalitički inertna, sa transportom elektrona i šupljina mnogo bržim duž ravni nego normalno na ravan, tj. između slojeva [8]. Slaba električna provodljivost poluprovodničke 2H- MoS_2 faze takođe negativno utiče na katalitičku aktivnost. Za razliku od 2H faze, 1T- MoS_2 je metalna faza i kod nje su katalitički aktivne i ivice i bazalna ravan [40,41]. Nakon elektrohemijske oksidacije ivica, kod 2H faze dolazi do znatnog smanjenja katalitičke aktivnosti, dok

1T faza zadržava odličnu aktivnost, pokazujući na taj način da ivice nisu jedina aktivna mesta za HER [40]. Međutim loša elektrohemijaska i termička stabilnost ove faze onemogućavaju njenu širu primenu.

Stoga, u cilju poboljšanja katalitičke aktivnosti MoS₂ za reakciju izdvajanja vodonika, razvijene su različite strategije modifikacije materijala. Ove strategije se uglavnom baziraju na povećanju broja aktivnih mesta na površini materijala i/ili na povećanju električne provodljivosti [42]. Na slici 7 predstavljeni su šematski neki od načina modifikacije MoS₂ u cilju poboljšanja njegovih katalitičkih svojstava.



Slika 7. Šematski prikaz strategija za poboljšanje katalitičke aktivnosti nanomaterijala (prilagođeno uz dozvolu iz ref. [42])

Povećanje **broja aktivnih mesta** na površini materijala moguće je ostvariti 1) uvećanjem broja ivica putem kontrole morfologije ili 2) uvođenjem raznovrsnih strukturnih defekata usled dopiranja sa heteroatomima, stvaranja šupljina i stresa u bazalnoj ravni, cepanja slojeva i dr. Kibsgard (*Kibsgard*) i saradnici su, korišćenjem specijalno dizajniranog šablona od silicijum-dioksida, sintetisali mezoporozne nanolistove MoS₂ uređene u strukturu dvostruke spirale [43]. Znatna zakrivljenost površine ove strukture, kao i veliki broj otvora, omogućava laku dostupnost velikog broja ivica što dovodi do odlične katalitičke aktivnosti. Venkateš (*Venkatesh*) i saradnici su korišćenjem jednostavne hidrotermalne metode, dopirali različite jone metala (Ni, Fe, Co) nasumično u nanolistove MoS₂, čime su obezbedili dodatna katalitički aktivna mesta [44]. Šeik (*Shaikh*) i saradnici su dopiranjem jonima Mn, postigli visoko neuređenu strukturu nanosfera MoS₂ usled sinteze pri neravnotežnim uslovima rasta i u okruženju bogatom elektronima [45]. Li i saradnici su pomoću argonske plazme i primenom mehaničkog savijanja, uspeali da stvore šupljine na mestu atoma sumpora i naprezanje u bazalnoj ravni materijala, čime su postigli optimalnu vrednost slobodne energije adsorpcije vodonika [24].

Sa druge strane, povećanje **električne provodljivosti** i ubrzanje kinetike prenosa naelektrisanja moguće je ostvariti sintezom kompozita sa provodnim materijalima, dopiranjem sa metalima, ili depozicijom na provodnim podlogama. Sintezom kompozita nanočestica MoS₂ umetnutih u grafen omogućen je veliki broj izloženih ivica usled ravnomerne rasprostranjenosti čestica na slojevima grafena, kao i brzi prenos elektrona koji omogućava grafen [46]. Uvođenjem čestica plemenitih metala, poput zlata, može se poboljšati katalitička aktivnost MoS₂ usled znatno povećanog prenosa

naelektrisanja između susednih listova [47]. Kontrolisanjem procesa sinteze, može se postići širenje između slojeva i time prisustvo provodne 1T faze zajedno sa 2H, čime je povećana provodljivost materijala bez dodataka dopanada [48]. Uvođenjem podloga sa velikom površinom, poput redukovanog grafen-oksida [49] ili ugljeničnih nanotuba [50] i podešavanjem optimalnih uslova, može se postići ujednačena raspodela nanolistova MoS₂ na njima, što je praćeno povećanom provodljivošću.

Ozračivanje jonskim snopovima pokazalo se kao efikasan pristup modifikacije materijala koji obezbeđuje kontrolisano unošenje defekata i aktivnih mesta u strukturu, pri čemu je moguće kontrolisati njihovu koncentraciju i dubinsku raspodelu [51]. Sa druge strane, mehanohemijaska modifikacija materijala je pogodna za smanjenje veličine čestica i kristalita, ali i za povećanje mikronapreznja kristalne rešetke. Osim povećanja specifične površine i broja dostupnih katalitički aktivnih ivica, u materijal se mogu uvesti i različiti aditivi kojima bi se povećala provodljivost i na taj način dodatno pospešila katalitička aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika. Na osnovu svega ovoga, u ovoj doktorskoj disertaciji će biti korišćena dva pristupa za modifikaciju hidrotermalno sintetisanog molibden-disulfida: ozračivanje jonskim snopovima i mehanohemijski postupak.

1.3.1. Ozračivanje molibden-disulfida jonskim snopovima

Ozračivanje jonskim snopovima predstavlja dobro razvijenu i široko primenjenu tehniku za modifikaciju materijala. Snop ubrzanih jona se usmerava ka meti, odnosno materijalu koji treba modifikovati, i kao posledica interakcije jona snopa sa atomima mete, dolazi do promena svojstava materijala. Ukoliko upadni joni interaguju sa jezgrom atoma mete, taj proces gubitka energije se naziva nuklearni i tom prilikom dolazi do cepanja veza, stvaranja šupljina, pojave izmeštanja atoma mete i pobuđivanja fonona [52]. Elektronski gubici energije nastaju pri reakciji upadnih jona sa elektronima mete i do prenosa energije dolazi putem jonizacije ili pobuđivanja elektrona [52]. U zavisnosti od ukupnih efekata koji se dešavaju u materijalu pri ozračivanju, tehnike sa jonskim snopovima se mogu podeliti u tri glavne grupe:

1. ozračivanje jonskim snopovima niskih energija – do nekoliko keV
2. ozračivanje jonskim snopovima srednjih energija – od 10 keV do nekoliko MeV
3. ozračivanje jonskim snopovima visokih energija – preko nekoliko MeV.

Pored njih, postoje i ozračivanje brzim, teškim jonima, ozračivanje visoko naelektrisanim jonima, fokusirani jonski snop, implantacija klasterima jona, i druge. Prilikom ozračivanja jonima niskih energija nuklearni gubici energije imaju izraženiji uticaj nego elektronski, dok prilikom korišćenja jona srednjih energija, elektronski gubici postaju sve izraženiji, da bi kod jona visokih energija oni bili dominantni [53].

U procesu interakcije jona sa materijalom može doći do strukturne modifikacije, stvaranja defekata (šupljine, umetnuti atomi, izmeštanje atoma, zamene mesta, i dr.) i do dopiranja, odnosno ugrađivanja upadnih jona u materijal. Osim primarnih defekata koje stvaraju upadni joni, defekte mogu proizvoditi i izbijeni atomi i na taj način povećati ukupnu količinu nastalih defekata. Usled toga, u materijalu se stvara velika količina aktivnih mesta što utiče na promenu različitih fizičkohemijskih svojstava materijala. Promenom parametara procesa jonskog ozračivanja kao što su masa, tj. vrsta korišćenih jona, energija, koncentracija (fluens) i upadni ugao snopa može se kontrolisati priroda dominantnog tipa defekata, njihova količina i dubinska raspodela. Zbog toga, ozračivanje jonskim snopovima predstavlja pogodnu metodu za modifikaciju, korišćenu za dobijanje materijala određenih karakteristika.

Gorbani (*Ghorbani*) i saradnici su koristeći proračune molekulske dinamike ispitivali uticaj vrste jona (mase), energije i upadnog ugla na monoslojni MoS₂ [54]. Pokazali su da pri korišćenju različitih plemenitih gasova najveću verovatnoću nastajanja imaju šupljine na mestu atoma sumpora, kao i da količina rasejanih atoma zavisi od energije i upadnog ugla snopa. Osim toga, broj nastalih šupljina i rasejanih atoma zavisi i od tipa korišćenog plemenitog gasa, tj. od njegove mase. Tako joni sa većom masom stvaraju više defekata jer je veća verovatnoća da pri sudaru dođe do prenosa dovoljne količine energije sa jona kako bi se izmestio atom mete (drugim rečima poprečni presek reakcije sudara je veći za teže jone). Kako prenos energije zavisi i od mase atoma mete, s obzirom da su atomi S lakši od atoma Mo, verovatnoća izbijanja atoma S je veća.

Li i Čen (*Chen*) su razmatrali primenu ozračivanja jonskim snopovima u dizajnu i sintezi 2D materijala određenih karakteristika [53]. Analizirali su uticaj različitih energija jona na grafen i dihakogenide prelaznih metala. Joni niskih energija (<1 keV) pogodni su za izmenu površinske morfologije i dopiranje heteroatomima, dok su joni viših energija (nekoliko desetina keV) pogodni za proizvodnju defekata. Kako bi obezbedili totalni prolazak jona kroz uzorak bez dopiranja, pri čemu će doći samo do stvaranja defekata, Sun (*Sun*) i saradnici su koristili C⁺ jone energije 3 MeV [55]. Ispitivali su povećanje katalitičke aktivnosti 1T-MoS₂ nanolistova za reakciju izdvajanja vodonika, pri ozračivanju jonskim snopovima različitih fluensa. Pokazali su da pri nižim vrednostima fluensa dolazi do stvaranja tačkastih defekata poput šupljina na mestu atoma sumpora, što dovodi do stvaranja velike količine dislokacija u kristalima kao i na njihovoj granici. Pri višim vrednostima fluensa često dolazi i do pojave amorfnih regiona. U umerenim količinama, ovako izazvane promene aktiviraju bazalnu ravan i pospešuju katalitičku aktivnost za HER. Luksa (*Luxa*) i saradnici su ispitivali katalitičku aktivnost za HER na makroskopskom MoS₂ modifikovanom jonima S, Se i Te srednjih energija (400 keV) i različitih fluensa [56]. Pri ozračivanju pretežno dolazi do stvaranja šupljina na mestima atoma sumpora, koje se usled izloženosti materijala atmosferskim uslovima delimično oksiduju. Pored toga može doći i do dopiranja MoS₂ atomima Se i Te, što takođe može uticati na katalitičku aktivnost. Međutim što je atomska masa halkogenog elementa veća, on će teže zameniti prazninu nastalu izbacivanjem atoma sumpora.

Monga (*Mwonga*) i saradnici su koristili jonske snopove Mo i W energije 10 keV kako bi stvorili defekte u slojevima blizu površine u makroskopskom MoS₂ [57]. Usled nastalih promena postignuta su poboljšana svojstva za skladištenje energije (kapacitivnost, stabilnost, kulonova efikasnost, kinetika transfera elektrona) u kristalnim listovima MoS₂. Foks (*Fox*) i saradnici su koristeći visoko fokusirani snop helijumovih jona i podešavajući fluens i oblik snopa, kontrolisano uvodili strukturne defekte u višeslojni MoS₂ [58]. Primećena je lokalna promena otpornosti i prelaz iz poluprovodnika u strukture sa provodljivošću nalik metalima ili u izolatore u zavisnosti od korišćenog fluensa. Osim poboljšanja katalitičke aktivnosti za HER i povećanja provodljivosti, ozračivanje jonskim snopovima se mogu koristiti i za menjanje optičkih [59], magnetnih [60] i mehaničkih [61] svojstava molibden-disulfida.

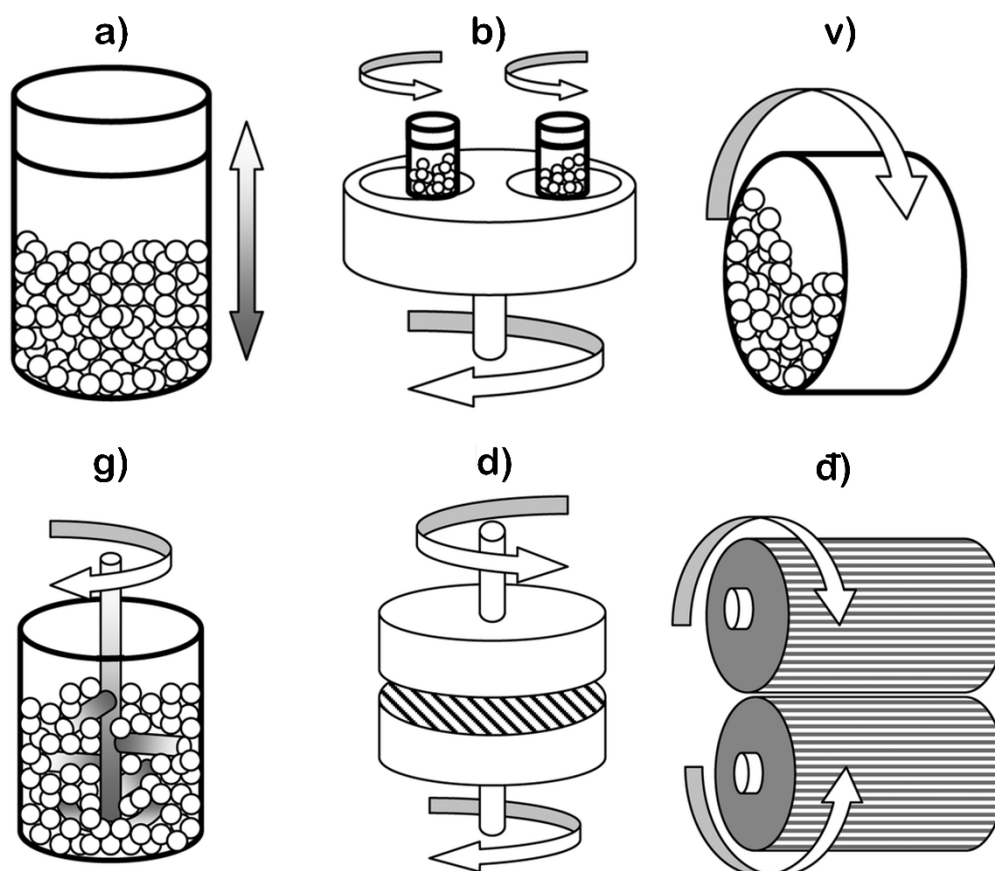
Pregledom literature povezane sa uticajem ozračivanja jonskim snopovima na molibden-disulfid može se zaključiti da se uglavnom koristi MoS₂ u formi tankih filmova, monosloja ili nekoliko slojeva, kao i makroskopski MoS₂. Do sada u literaturi nije pronađen primer ozračivanja jonskim snopovima prethodno sintetisanog nanokristalnog molibden-disulfida u formi cvetnih struktura. Stoga će u ovoj doktorskoj disertaciji biti stavljen akcenat na ispitivanje uticaja jonskih snopova različitih vrsta jona, energija i fluensa na cvetne strukture hidrotermalno sintetisanog MoS₂ sa naglaskom na ispitivanje promena morfologije, strukture i katalitičke aktivnosti za reakciju izdvajanja vodonika.

1.3.2. Mehanohemijska modifikacija molibden-disulfida

Mehanohemijska modifikacija materijala je proces u kojem se primenom mehaničke energije putem različitih procesa poput smicanja, trenja, udara i ekstruzije, materijal modifikuje po čitavoj zapremini i katalitički aktivira. Ovaj proces podrazumeva upotrebu različitih vrsta mlinova koji se sastoje od posude cilindričnog oblika, u koju se ubacuje materijal, i kuglica ili štapića, koje potpomažu mlevenje. U zavisnosti od karakteristika materijala koji se modifikuje, posuda i kuglice mogu biti napravljeni od različitih materijala – nerđajućeg čelika, volfram-karbida, cirkonijuma, aluminijum-oksida, ahata ili silicijum-nitrida. Mlevenje se može izvoditi u suvim uslovima, atmosferi različitih gasova ili u prisustvu rastvarača, pri čemu je sa stanovišta zelene hemije i očuvanja životne sredine poželjno smanjenje zagađujućih supstanci.

U zavisnosti od načina kretanja i rotiranja posude za mlevenje sa kuglicama, postoji više vrsta mlinova, a šematski prikaz najčešće korišćenih dat je na slici 8a-g):

- **Vibracioni** (mikser) – posuda je pričvršćena za nosač koji se pomera napred-nazad nekoliko hiljada puta u minutu
- **Planetarni** – posude se okreću oko svoje ose i nalaze na disku koji se takođe okreće, ali u suprotnom smeru
- **Kotrljajući** (engl. *tumbling*) – posuda je postavljena horizontalno i okreće se u krug
- **Atritorni** – rotiranje se postiže pomoću vertikalnog cilindra sa horizontalnim propelerima postavljenog unutar posude



Slika 8. Šematski prikaz a) vibracionog mlina, b) planetarnog mlina, v) kotrljajućeg mlina, g) atritornog mlina, d) mlina sa diskovima i đ) mlina sa valjcima (preuzeto uz dozvolu iz ref. [62])

U zavisnosti od tipa pomeranja, različite sile imaju dominantan uticaj na materijal. Kod vibracionih (mikser) mlinova promene nastaju usled udarne sile, dok je kod planetarnih mlinova zastupljena sila smicanja [63]. Pri rotacijama velikim brzinama, razlike u brzini između kuglica dovode do stvaranja snažnog trenja i udarnih sila. Tokom procesa mlevenja dolazi do raskidanja veza u materijalu usled prenosa kinetičke energije u sudarima sa kuglicama ili između kuglica i zidova posude, i tom prilikom dolazi do usitnjavanja materijala pri čemu se stvaraju nove površine i katalitički aktivna mesta [64].

Mehanohemijsku modifikaciju moguće je postići i bez kuglica, primenom mlinova sa diskovima ili valjcima (slika 8d,đ), koji na sebi imaju udubljena različitih oblika i veličina [62]. Pomoću njih se modifikacija materijala postiže primenom jakog pritiska i stvaranjem sila smicanja usled konstantne promene veličine dostupnih udubljena. Pored ove podele, postoji i podela na osnovu količine unete energije u sistem, tako da se razlikuju niskoenergetski i visokoenergetski mlinovi.

Procesi koji se dešavaju tokom mlevenja mogu prouzrokovati smanjenje veličine čestica, tj. povećanje specifične površine, stvaranje strukturnih promena (nastajanje defekata i pomeraja atoma, cepanje slojeva), amorfizaciju, ali takođe može doći i do hemijskih reakcija, stvaranja legura, faznih transformacija, itd. Promene koje će mlevenje izazvati u materijalu zavise od parametara mlevenja kao što su: vrsta mlina, prisustvo rastvarača, vreme mlevenja, brzina mlevenja, temperatura, količina praha u mlinu odnosno njegova popunjenost, veličina i broj kuglica, odnos mase kuglice prema masi uzorka, energija, i dr.

Među njima, jedan od bitnijih jeste vreme mlevenja, jer je uobičajeno da sa povećanjem vremena dolazi do značajnijeg smanjenja veličine čestica [62]. Međutim svi ovi parametri nisu nezavisni, već su u direktnoj korelaciji jedni sa drugima. Tako, na primer, vibracioni mlin se pokreće velikim frekvencijama i sa malom amplitudom, te je stoga brzina kuglice u njemu znatno veća od brzine kuglice u planetarnom mlinu. Usled toga, korišćenjem vibracionog mlina potrebno je manje vremena za smanjenje veličine čestica u odnosu na planetarni [64].

Zahvaljujući jednostavnosti korišćenja, niskoj ceni, ekološki prihvatljivoj proceduri koja ne zahteva upotrebu štetnih i toksičnih rastvarača, ali i mogućnosti skaliranja procesa za potrebe sinteze velike količine materijala (što je posebno bitno za industrijsku primenu), mehanohemija se često koristi za modifikaciju hemijske strukture 2D materijala (npr. TMDC, grafena, i dr.) [63,65]. Podešavanjem parametara mlevenja (vreme, veličina kuglica, odnosa mase kuglice prema masi materijala, brzine i energije) mogu se odabrati optimalni uslovi za dobijanje produkta određenih svojstava.

Tajebi (*Tayyebi*) i saradnici su ispitivali uticaj velikog broja parametara mlevenja na elektokatalitičku i fotoelektrokatalitičku aktivnost makroskopskog MoS₂ u prisustvu natrijum-holata, kao sredstva za eksfolijaciju [66]. Pratili su prinos i dimenzije eksfoliranih nanolistova u zavisnosti od odnosa masa prekursora, nivoa punjenja posude za mlevenje, veličine kuglice, brzine mlevenja i početne mase MoS₂. Optimizacijom parametara uspehi su da dobiju prinos od čak 95% i poboljšanje katalitičke aktivnosti usled smanjenja veličine i debljine nanolistova. Vang (*Wang*) i saradnici su koristili visokoenergetski planetarni mlin kako bi modifikovali komercijalni mikrokristalni MoS₂ i dobili iskrivljene nanostrukture koje su pokazale bolju katalitičku aktivnost za HER [67]. Mlevenjem je povećana specifična površina i smanjeno slaganje slojeva, čime je obezbeđeno više aktivnih mesta duž izloženih ivica i poboljšana unutrašnja katalitička aktivnost svakog mesta.

Ambrozi (*Ambrosi*) i saradnici koristili su industrijski rotirajući čelični mlin tokom 20 dana kako bi eksfolirali i smanjili dimenziju makroskopskog MoS₂ [68]. Pokazali su da mlevenje unosi određeni udeo nečistoća u materijal, pre svega baziranih na gvožđu, ali da te nečistoće ne učestvuju u katalitičkoj aktivnosti, već da ona potiče samo od MoS₂ usled smanjenja veličine čestica i povećane dostupnosti ivica.

Amadi (*Ahmadi*) i saradnici su takođe dobili smanjenje veličine čestica sa povećanjem vremena mlevenja, ispitujući makroskopski MoS₂ kao aditiv za ojačavanje različitih vrsta polimernih

materijala [69]. Međutim, pokazali su da je primena hidrotermalnog predtretmana makroskopskog MoS₂ poboljšala učinak mlevenja, jer se tako pospešuje razdvajanje nanoslojeva, usled čega dolazi do njihovog manjeg lomljenja.

Kombinujući mlevenje i ultrazvučni proces, Li (*Li*) i saradnici su uspeali da dobiju par slojeva, pa čak i monoslojni MoS₂ polazeći od prethodno hidrotermalno sintetisanih nanolistova sastavljenih od više slojeva [70]. Nakon sinteze, koristili su visokoenergetski planetarni mlin kako bi stvorili defekte i smanjili veličinu nanolistova, i nakon čega su defektni nanolistovi ubačeni u vodu i izloženi ultrazvuku visokog intenziteta. Na taj način su dobijene šupljine na mestu atoma sumpora i pore u slojevima atomskih veličina. Ovako formirana nanomreža MoS₂ obezbeđuje veliki broj aktivnih mesta i potpunu aktivaciju bazalne ravni, što dodatno pospešuje elektrokatalitičku i fotokatalitičku aktivnost za HER.

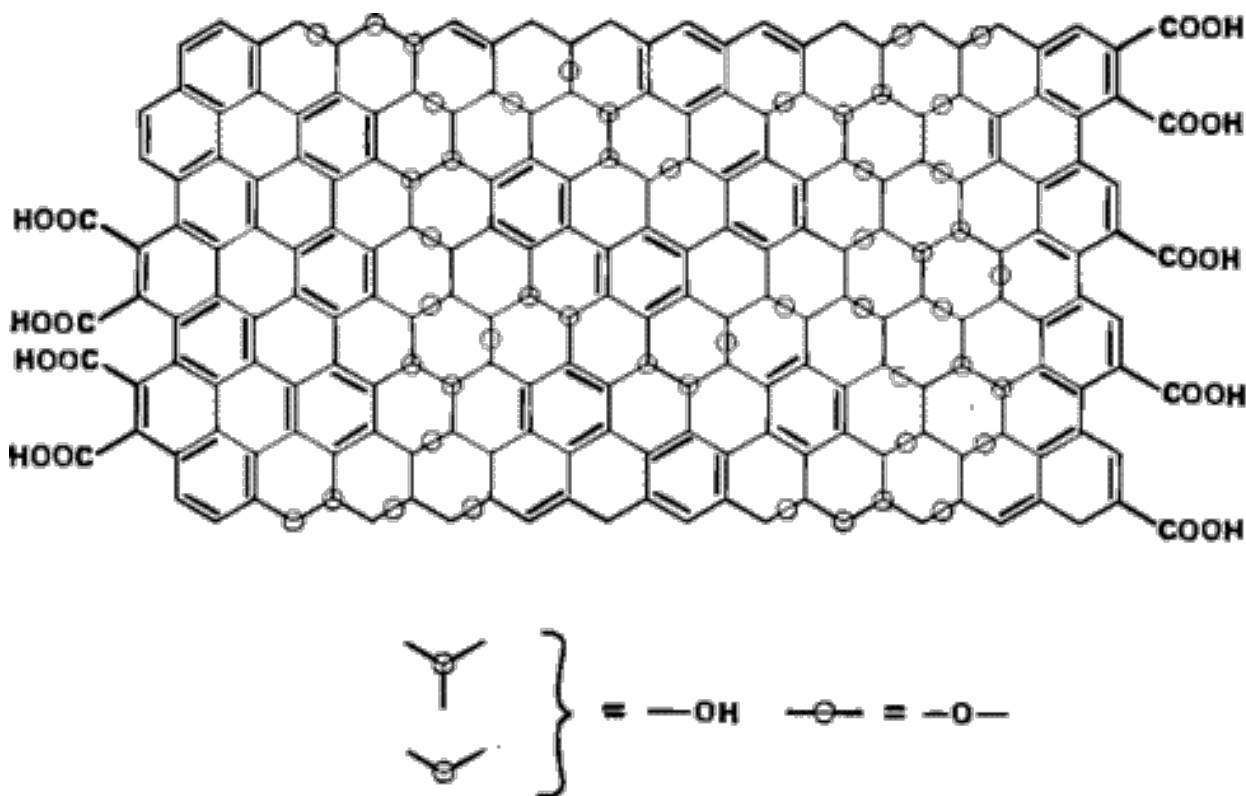
Osim mlevenja zasebnog MoS₂, mehanohemijska modifikacija omogućava i dodavanje raznih aditiva u cilju menjanja svojstva materijala i dobijanja kompozita povećane katalitičke aktivnosti za HER. Tang (*Tang*) i saradnici su koristili planetarni mlin za sintezu heterostruktura Mo-Ni-S polazeći od prekursora, nakon čega je usledilo žarenje na temperaturi od 600 °C [71]. Dobijeni nanolistovi, sastavljeni od heterostruktura, pokazali su veliki broj aktivnih mesta na spoju različitih faza i time obezbedili bolju katalitičku aktivnost za HER u baznoj sredini. Sun (*Sun*) i saradnici su koristeći mlevenje iz dva koraka, praćeno sa hidrotermalnim procesom, uspeali da dobiju hibridni materijal sastavljen od MoS₂/grafen nanolistova koji je pokazao odlična svojstva kao anodni materijal u natrijum – jonskim baterijama [72].

U ovoj doktorskoj disertaciji, u cilju povećanja provodljivosti i poboljšanja katalitičke aktivnosti hidrotermalno sintetisanog molibden-disulfida za reakciju izdvajanja vodonika, biće korišćene dve vrste materijala za sintezu kompozita: grafen-oksidi i bizmut-selenid.

1.3.2.1. Grafen-oksidi

Grafen-oksidi (GO) je dvodimenzionalni ugljenični materijal koji nastaje intenzivnom oksidacijom grafenskih slojeva. Usled procesa oksidacije nastaje materijal specifičnih fizičko-hemijskih svojstava, koji na svojoj površini ima veliki broj različitih kiseoničnih površinskih grupa [73,74]. Kiseonične grupe su odgovorne za hidrofилnost materijala usled čega se nakon procesa sinteze materijal može dobiti u formi vodene suspenzije sastavljene od monoslojeva. Pored toga, broj i vrsta kiseoničnih grupa na površini GO utiče na efikasnost prenosa elektrona [75]. Ova svojstva GO omogućavaju laku manipulaciju materijalom i rasprostranjenu upotrebu kao adsorbensa, provodnog materijala velike specifične površine, elektrodnog materijala za superkondenzatore, supstrata za vezivanje drugih materijala u formi kompozita ili tankih filmova, i dr.

Najšire prihvaćena Lerf-Klinovski (*Lerf-Klinowski*) struktura GO se može šematski prikazati na slici 9. Jedan sloj grafen-oksida sastoji se iz nasumično raspoređenih domena sastavljenih od sp² i sp³ hibridizovanih ugljenikovih atoma za koje su (u većoj ili manjoj meri) vezane kiseonične grupe [76]. Srazmerno lateralnoj veličini slojeva i količini ivica, može se razlikovati udeo ivičnih kiseoničnih grupa i kiseoničnih grupa na samoj bazalnoj ravni (alkoksi i epoksi grupe).



Slika 9. Strukturni model grafen-oksida (preuzeto uz dozvolu iz ref. [76])

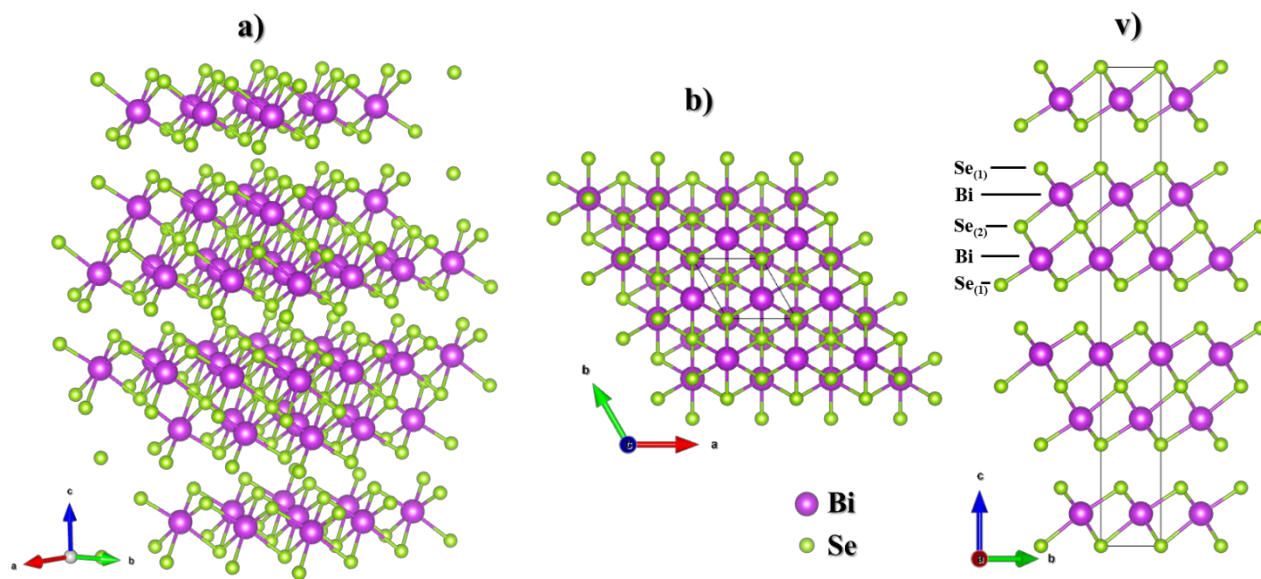
Jedna od glavnih odlika GO je mogućnost lake modifikacije njegovih karakteristika usled promene površinske hemije, strukture, lateralne veličine slojeva, i tipa materijala (monosloj, dvosloj, višesloj). Zbog mogućnosti postizanja velike električne provodljivosti, GO se često koristi kao aditiv ili podloga za različite materijale kako bi se povećala provodljivost sistema. Li (*Li*) i saradnici su korišćenjem solvotermalnog procesa dobili nanočestice MoS₂ raspoređene na nanolistovima redukovanog GO [77]. Ovako dobijeni hibridni materijal poseduje veliki broj dostupnih ivica koje su katalitički aktivne za HER zahvaljujući dobroj rasprostranjenosti MoS₂ na GO, kao i odličnoj električnoj provodljivosti GO. Ju (*Ju*) i saradnici su koristili delimično redukovan GO kao podlogu na kojoj su dispergovali MoS₂ tokom hidrotermalnog procesa i na taj način su obezbedili povećanje brzine prenosa elektrona i poboljšanu HER aktivnost [78]. Prisustvo trietanolamina omogućilo je visok stepen disperzije MoS₂ i njegov prelaz u 1T fazu.

Budući da je laka modifikacija svojstava GO moguća različitim metodama, GO i drugi ugljenični materijali su takođe veoma pogodni i za mehanohemijску modifikaciju materijala. Haj (*Hai*) i saradnici su ispitivali uticaj različitih ugljeničnih materijala (2D grafit, 1D ugljenične nanotube, 0D amorfni ugljenik) i primenu visokoenergetskog mlevenja na svojstva nanokompozita sa MoS₂ za litijum–jonske baterije [79]. Zaključili su da među njima najbolja svojstva (odlična stabilnost tokom cikliranja i izvanredne performanse brzine) poseduje grafit, usled jačeg afiniteta između MoS₂ i grafita nego između MoS₂ i drugih ugljeničnih materijala, i posledično homogenijeg mešanja. Di (*Ji*) i saradnici su koristili mlevenje kako bi napravili nanokompozite od makroskopskog MoS₂ i GO [80]. Tokom mlevenja došlo je do redukcije GO do rGO, eksfolijacije makroskopskih materijala, kao i do organizacije dobijenih nanolistova u heterostrukture. Ovako pripremljen kompozit pokazao je odlična svojstva pri korišćenju kao suprkondenzator i u litijum–jonskim baterijama.

1.3.2.2. Bizmut-selenid

Bizmut-selenid (Bi_2Se_3) pripada grupi jedinjenja pod nazivom topološki izolatori. Topološki izolatori su jedinjenja koja u unutrašnjosti ispoljavaju svojstva izolatora, ali poseduju površinsku provodljivost. Ovakva svojstva su posledica postojanja metalnih, linearno dispergovanih spin-polarizovanih površinskih stanja koja se odupiru defektima i nemagnetnim nečistoćama usled snažnog unutrašnjeg spin-orbitnog spreznjanja i simetrije vremenske inverzije [81,82]. Metalna površinska stanja omogućavaju kanale za brz transport elektrona sa velikom pokretljivošću, uz minimalno rasipanje, što može poboljšati provodljivost elektroda u elektrohemijским reakcijama [83]. Pored toga, usled otpornosti površine na spoljašnje uticaje ili na uticaje sredine, obezbeđeno je stabilno snabdevanje „putujućih“ elektrona na površini, koji mogu učestvovati u procesima prenosa naelektrisanja tokom reakcija [82,83]. Zbog ovih karakteristika, topološki izolatori se smatraju idealnim provodnim kanalima za transport elektrona i mogu se koristiti kao dodatak katalitički aktivnom materijalu u cilju povećanja provodljivosti.

Bizmut-selenid je najčešće ispitivan topološki izolator. Širina zabranjene zone (engl. *band gap*) je 0,3 eV i u njoj se nalazi jedan, dobro definisan Dirakov (*Dirac*) konus koji potiče od površinskih stanja [84]. Struktura Bi_2Se_3 je slojevita, pri čemu se svaki sloj sastoji od pet atomskih ravni u rasporedu $\text{Se}_{(1)} - \text{Bi} - \text{Se}_{(2)} - \text{Bi} - \text{Se}_{(1)}$, kao što je prikazano na slici 10. Atomi Se se nalaze u dva različita hemijska stanja, označena sa (1) i (2). $\text{Se}_{(2)}$ je povezan jakim vezama sa dve ravni atoma metala, dok je $\text{Se}_{(1)}$ sa jedne strane jakim vezama povezan za Bi, a sa druge slabim van der Valsovim vezama povezan za atome $\text{Se}_{(1)}$ iz drugog sloja. Parametri kristalne rešetke dati su u tabeli 2.



Slika 10. Kristalna struktura Bi_2Se_3 : a) trodimenzionalni prikaz slojeva, b) pogled u pravcu c-ose i v) pogled normalan na c-osu; elementarna ćelija je obeležena plavim linijama (dobijeno korišćenjem softvera VESTA [13], na osnovu kartice COD- 9011965)

Usled navedenih svojstava, Bi_2Se_3 se često koristi kao aditiv ili supstrat različitim materijalima, pri čemu njegova površinska provodljivost može poboljšati katalitičku aktivnost ili učinak superkondenzatora. Li i saradnici su pripremili kompozite nanočestica zlata na nanocvetovima Bi_2Se_3 koji pokazuju izrazito povećanje katalitičke aktivnosti za HER usled efikasnog razdvajanja naelektrisanja i povećanja broja nosilaca naelektrisanja u Bi_2Se_3 putem uvođenja elektrona iz zlata [85]. Oni su iskoristili nanocvetove Bi_2Se_2 i kao supstrat za rast nanolistova MoS_2 [86]. Ovakav

kompozit pokazao je superiorna katalitička svojstva za HER u odnosu na pojedinačne konstituente usled odličnog prenosa naelektrisanja sa Bi_2Se_3 na MoS_2 , kao i velikog broja aktivnih mesta na nanolistovima MoS_2 čija je aglomeracija sprečena korišćenjem Bi_2Se_3 kao podloge. Pored toga, i teorijski proračuni su pokazali da u ovakvom kompozitu elektroni mogu lako preći sa jednog materijala na drugi, što kao rezultat ima smanjenje Gibsove slobodne energije za adsorpciju vodonika. Čen (*Chen*) i saradnici su sintetisali Bi_2Se_3 putem epitaksijalnog rasta na monosloju MoS_2 [87]. Dobili su odličnu kristaliničnost filma Bi_2Se_3 i povećanje pokretljivosti elektrona za 2-3 puta.

Tabela 2. Parametri kristalne rešetke bizmut-selenida

Prostorna grupa	R -3 m
a=b	4,143 Å
c	28,636 Å
$\alpha=\beta$	90°
γ	120°
Zapremina	425,67 Å ³

2. Cilj istraživanja

Molibden-disulfid je slojevit materijal koji u nanostrukturnim formama poseduje veliki broj katalitički aktivnih mesta za reakciju izdvajanja vodonika. Pokazalo se da su katalitički aktivna mesta ivice, različite vrste defekata, kao i nezasićene veze, dok je bazalna ravan katalitički inertna. Kako bi se dobio materijal što boljih svojstava koriste se različite metode sinteze, među kojima se hidrotermalna metoda izdvojila usled lakoće pripreme, mogućnosti podešavanja i dizajna željene morfologije i svojstava materijala, kao i pristupačne cene procesa sinteze i mogućnosti njegovog skaliranja na veće dimenzije. Međutim, dostupne hidrotermalne procedure u literaturi uglavnom koriste jaka oksido-redukciona sredstva, surfaktante ili izrazito kisele ili bazne sredine. Stoga je predmet istraživanja ove doktorske disertacije ispitivanje svojstava molibden-disulfida, sintetisanog pojednostavljenim hidrotermalnim postupkom, kao katalizatora za reakciju elektrolitičkog izdvajanja vodonika iz vodenih rastvora.

U cilju dodatnog poboljšanja katalitičke aktivnosti, sintetisani materijal je modifikovan korišćenjem dva pristupa: ozračivanjem jonskim snopovima i mehanohemijskim postupkom. Ozračivanje jonskim snopovima dovodi do strukturne modifikacije materijala i stvaranja defekata poput šupljina, umetnutih atoma, izmeštanja atoma iz ravnotežnih položaja, zamene mesta atoma i dr., kao i do dopiranja upadnih jona u materijal. Priroda dominantnog tipa nastalih defekata, njihova količina i distribucija po dubini uzorka zavise od parametara ozračivanja. Stoga se ozračivanje jonskim snopovima može koristiti za kontrolisano uvođenje defekata u strukturu koji mogu služiti kao katalitički aktivna mesta za reakciju izdvajanja vodonika. U literaturi je do sada ispitivan uticaj ozračivanja na makroskopski molibden-disulfid ili materijal u formi tankih filmova, monosloja ili nekoliko slojeva, dok ozračivanje nanostrukturnog hidrotermalno sintetisanog molibden-disulfida nije istraženo.

Mehanohemijskom modifikacijom materijala može se prouzrokovati smanjenje veličine čestica, tj. povećanje specifične površine, stvaranje strukturnih promena (nastajanje defekata i pomeraja atoma, cepanje slojeva), amorfizacija i dr. Promene koje će mehanohemijska modifikacija izazvati u materijalu zavise od različitih parametara mlevenja. Osim toga, mehanohemijskim postupkom se veoma jednostavno mogu pripremiti i kompoziti sa različitim provodnim materijalima, kao što su grafen-oksidi i bizmut-selenid, kako bi se poboljšala svojstva katalizatora i pospešila katalitička aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika. Grafen-oksidi i bizmut-selenid poseduju specifična strukturna i elektronska svojstva, što ih čini pogodnim kandidatima za povećanje provodljivosti. Dosadašnja istraživanja mehanohemijske modifikacije molibden-disulfida uglavnom podrazumevaju upotrebu makroskopskog ili komercijalnog molibden-disulfida. Iako u literaturi postoji par primera kombinacije upotrebe mehanohemije i hidrotermalne sinteze, one se uglavnom odnose na nanolistove molibden-disulfida. Stoga će ispitivanje hidrotermalno sintetisanog molibden-disulfida sa strukturom nalik cvetovima, modifikovanog mehanohemijskim postupkom, kao i njegovih kompozita, pružiti dodatni uvid u razmevanje fizičko-hemijskih svojstava i primenu materijala.

Shodno tome, ciljevi ove doktorske disertacije su:

- Razvoj hidrotermalnog postupka za sintezu katalitički aktivnog molibden-disulfida i njegova karakterizacija kao katalizatora reakcije izdvajanja vodonika
- Modifikacija hidrotermalno sintetisanog molibden-disulfida ozračivanjem jonskim snopovima ugljenika i vodonika srednjih energija kako bi se ispitalo uticaj različite vrste, energije i fluensa korišćenih jona na katalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika
- Mehanohemijska modifikacija hidrotermalno sintetisanog molibden-disulfida tokom različitog vremenskog intervala mlevenja i priprema kompozita sa grafen-oksidiom i bizmut-selenidom kako bi se ispitali uticaji vremena mlevenja i vrste provodnih aditiva na katalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika

3. Eksperimentalni deo

3.1. Sinteza materijala

Molibden-disulfid (MoS₂) korišćen u ovoj disertaciji sintetisan je hidrotermalnim postupkom. Na početku procedure je mešanjem na magnetnoj mešalici tokom 30 minuta rastvoreno 3,1970 g tiouree (CH₄N₂S, Sigma Aldrich, 99,0%) u 20 ml dejonizovane vode. Paralelno sa ovom procedurom, 0,8468 g natrijum-molibdata dihidrata (Na₂MoO₄×2H₂O, Acros Organics, 99,0%) rastvoreno je u 15 ml dejonizovane vode. Rastvor tiouree je potom dodat rastvoru natrijum-molibdata dihidrata i nastavljeno je mešanje na magnetnoj mešalici dodatnih 30 minuta. Nakon toga pH rastvora je podešen na 5 dodavanjem 1 ml 3,8 M rastvora hlorovodonične kiseline (HCl), sa nastavkom mešanja na magnetnoj mešalici još 30 minuta. Po završetku mešanja, reakcioni rastvor je sipan u teflonski sud koji je ubačen u autoklav od nerđajućeg čelika. Autoklav je u pećnici zagrevan na temperaturi od 200 °C tokom 24 h. Nakon hlađenja do sobne temperature, crni talog je dekantovanjem odvojen od supernatanta i ispran po 3 puta sa vodom i etanolom naizmenično, kako bi se uklonili zaostali joni. Potom je ovako ispran ostavljen tokom noći u sušnici na 80 °C kako bi se dobio crni prah. Ovako dobijen molibden-disulfid je korišćen kao početni materijal za modifikaciju ozračivanjem jonskim snopovima i mehanohemijским postupkom.

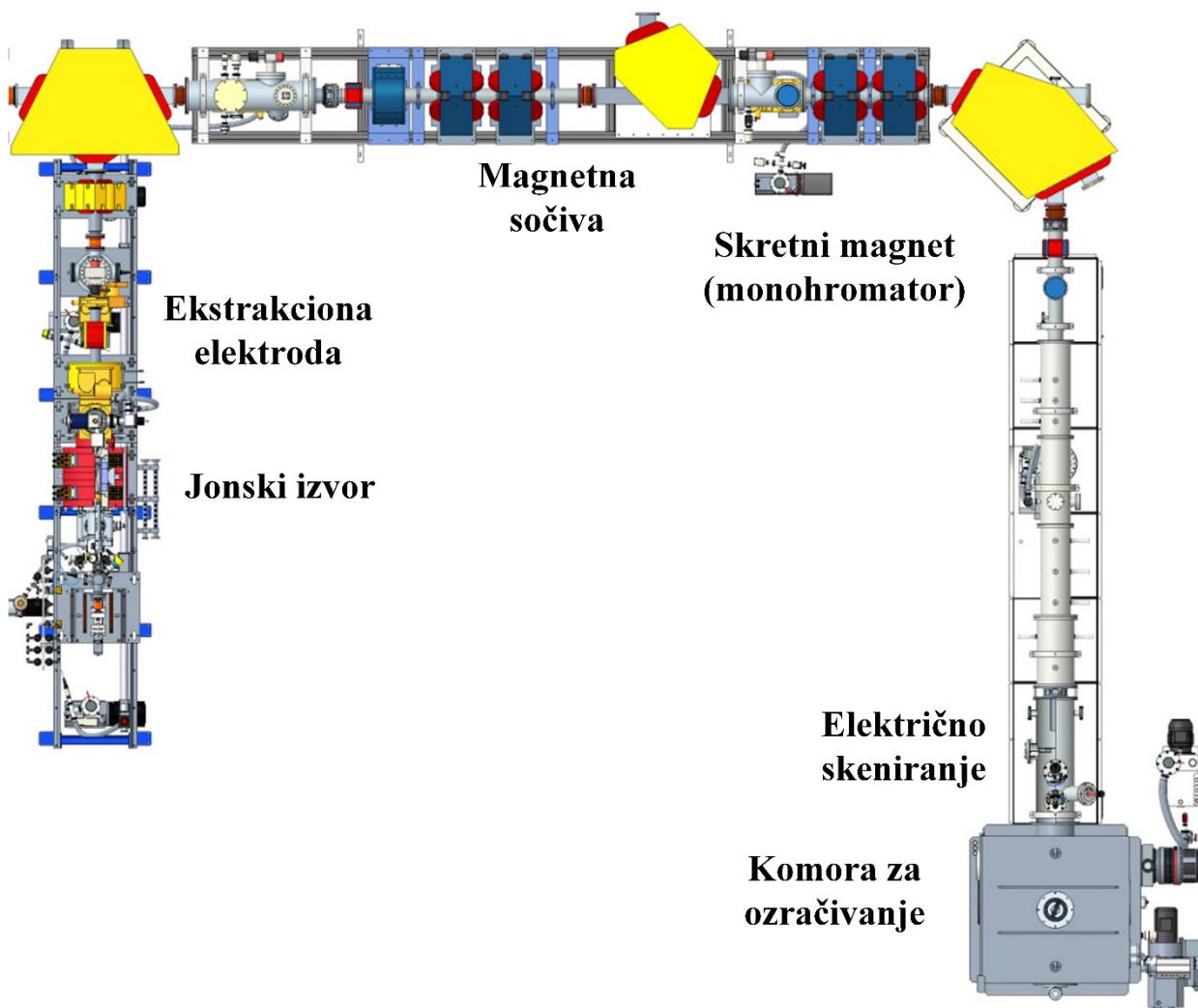
Grafen-oksidi (GO) sintetisan je modifikovanim Hamerovim postupkom od strane kolega iz laboratorije, po proceduri opisanoj u referenci [73]. Nakon procesa sinteze, dobijena je vodena suspenzija GO tamno-braon boje, iz koje je odmerena potrebna količina GO i osušena u sušnici tokom noći na 60 °C. Tako dobijene ljuspice su dalje korišćene za pripremu kompozita sa molibden-disulfidom upotrebom mehanohemijskog postupka.

Sinteza **bizmut-selenida (Bi₂Se₃)** urađena je prilikom posete Laboratoriji za istraživanje materijala, Univerzitet u Novoj Gorici, Ajdovščina, Slovenija, u saradnji sa kolegama prema sledećoj proceduri opisanoj u referenci [88]: 0,485 g bizmut (III) nitrata pentahidrata (Bi(NO₃)₃×5H₂O, Alfa Aesar, 98%) rastvoreno je u 20 ml dejonizovane vode, nakon čega je rastvoru dodato 0,025 ml hlorovodonične kiseline i ostavljeno na magnetnoj mešalici da se meša. Nakon 30 minuta mešanja u rastvor je dodato 0,119 g selena (Alfa Aesar, ≥99,5%) u prahu i smeša je dodatno mešana još 30 minuta kako bi se obezbedila homogenizacija smeše. Po isteku tog perioda, u smešu je dodato 1,6 ml hidrazin-hidrata i zajedno mešano još sat vremena. Nakon što je smeša prebačena u teflonski sud i ubačena u autoklav od nerđajućeg čelika, sistem je zagrevan na temperaturi od 240 °C tokom 48 h. Pošto se sistem ohladio do sobne temperature, crni talog je odvojen od supernatanta dekantovanjem, ispran u dejonizovanoj vodi pet puta i ostavljen u sušnici na 80 °C tokom noći, nakon čega je dobijen crni prah. Ovako dobijen prah je dalje korišćen za pripremu kompozita mehanohemijским postupkom.

3.2. Ozračivanje molibden-disulfida jonskim snopovima srednjih energija

Ozračivanje hidrotermalno sintetisanog molibden-disulfida jonskim snopovima srednjih energija sprovedeno je u postrojenju za analizu i modifikaciju materijala jonskim snopovima - FAMA (engl. *Facility for Modification and Analysis of Materials with ion beams*), Laboratorije za fiziku, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ – Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, u režimu povremenog probnog pogona. Ovo postrojenje se sastoji od dva jonska izvora: M1 koji služi za

produkciju težih jona sa višestrukim naelektrisanjem i M2 u kojem se dobijaju pozitivno ili negativno naelektrisani laki joni, poput vodonika ili helijuma. Šematski prikaz postrojenja sa M1 izvorom i pratećim kanalima i opremom dat je na slici 11. U jonskom izvoru pod uticajem vrelih elektrona iz filameta dolazi do jonizacije atoma gasa i stvaranja jona različitih masa i/ili naelektrisanja. Nakon izlaska iz izvora joni se putem električnog polja usmeravaju do magneta gde pod uticajem magnetnog polja i ubrzavajućeg napona dolazi do skretanja jona po različitim putanjama u zavisnosti od odnosa m/Z (gde je m masa jona, a Z njegovo naelektrisanje). Podešavanjem parametara može se odabrati da samo joni sa tačno definisanim odnosom m/Z skreću i prolaze dalje ka kanalu. Joni sa odabranim odnosom m/Z se dalje fokusiraju i ubrzavaju do mete pomoću kompaktnog sistema opreme [89].



Slika 11. Šematski prikaz dela postrojenja FAMA – postrojenje za analizu i modifikaciju materijala jonskim snopovima, Laboratorija za fiziku, Institut za nuklearne nauke – „Vinča“

Meta je pripremljena nanošenjem suspenzije početnog MoS_2 u vodi na aluminijumske nosače i sušenjem. Tako pripremljeni nosači postavljeni su normalno u odnosu na jonski snop u komoru koja je vakuumirana. Za dobijanje jona ugljenika korišćen je gasovit ugljen-dioksid čistoće 5.0, a kao izvor jona vodonika korišćen je gasoviti molekulski vodonik čistoće 5.0. Ozračivanje je sprovedeno skeniranjem jonskog snopa prečnika 2 mm i frekvencije 1 kHz po površini postavljenih uzoraka. Tokom ozračivanja gustina struje jonskog snopa je bila konstantna, dok su različiti fluensi postignuti menjanjem vremena ozračivanja. Početni uzorak ozračen je C^{2+} jonima, energije 20 keV i 40 keV i

fluenasa 5×10^{14} i 10^{16} jona/cm², i H⁻ jonima, energije 30 keV i fluenasa 10^{16} i 10^{17} jona/cm². Za obeležavanje uzoraka korišćene su oznake **X-E(F)**, gde X predstavlja korišćenu vrstu jona, E energiju, a F eksponent korišćenog fluensa. Npr. uzorak H-30(16) je ozračen H⁻ jonima energije 30 keV i fluensa 10^{16} jona/cm². Detaljan prikaz nomenklature svih pripremljenih uzoraka, sa detaljima ozračivanja, dat je u tabeli 3.

Tabela 3. Nomenklatura uzoraka dobijenih modifikacijom početnog MoS₂ i parametri ozračivanja jonskim snopovima

Naziv uzorka	Vrsta korišćenog jona	Energija (keV)	Fluens (jona/cm ²)
Početni MoS ₂	neozračen	/	/
H-30(16)	H ⁻	30	10^{16}
H-30(17)	H ⁻	30	10^{17}
C-20(16)	C ²⁺	20	10^{16}
C-40(14)	C ²⁺	40	5×10^{14}
C-40(16)	C ²⁺	40	10^{16}

3.2.1. SRIM proračuni

Proračuni interakcije upadnih jona sa jonima mete vršeni su Monte Karlo simulacijama pomoću SRIM 2013 softvera dostupnog na internetu – „*Stopping and Range of Ions in Matter*“ [90]. Korišćenjem softvera simulirana je raspodela upadnih jona po dubini uzorka mete i predviđeni su mehanizmi gubitka energije, kao i broj, vrsta i raspodela nastalih vakancija koje stvori upadni jon pri prolasku kroz metu pre nego što se zaustavi. Za proračune je korišćen totalni sudarni kaskadni mod, koji simulira gubitke energije upadnog jona, ali i rasejanih jona kroz dalje grananje sve do potpunog zaustavljanja. Broj sudara, korišćen za usrednjavanje dobijenih podataka, iznosio je 10 000, s obzirom da povećanjem broja sudara raste preciznost proračuna. Energije potrebne za izbacivanje pojedinih atoma u strukturi dodeljene su automatski od strane softvera.

Potrebni ulazni podaci simulacije su vrsta upadnih jona i njihova energija, kao i vrsta atoma koji čine metu, njihovi udeli i gustina mete. Upadni joni su ugljenik energije 20 keV i 40 keV i vodonik energije 30 keV. Za metu je podešen MoS₂ i korišćena je teorijska gustina od 5,06 g/cm³.

3.2.2. Morfološka i strukturna karakterizacija

Morfologija početnog uzorka molibden-disulfida i uzoraka ozračenih jonskim snopovima ispitivana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) pomoću skenirajućih elektronskih mikroskopa *Hitachi S-3400 N* i *Hitachi SU 8020*, dok je morfologija uzoraka nakon eksperimenata elektrohemijskog cikliranja ispitana pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa emisijom polja *FESEM, FEI Scios 2*.

Rendgenostrukturalna analiza (engl. *x-ray diffraction*) korišćena je za dobijanje informacija o sastavu faza i parametrima kristalne rešetke ispitivanih materijala. Difraktogrami početnog i ozračenih uzoraka dobijeni su pomoću rendgenskog difraktometra *Rigaku RINT-TTRIII*, korišćenjem $\text{CuK}_{\alpha 1}$ zračenja ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, napon 40 kV, struja 30 mA). Difraktogrami su snimani u opsegu 2 θ ugla od 10° – 80°, sa korakom od 0,05° i brzinom merenja od 1°/min.

Strukturne promene izazvane ozračivanjem jonskim snopovima ispitane su Ramanskom spektroskopijom. Ramanski spektri dobijeni su korišćenjem *NT-MDT Ntegra Spectra II* spektrometra sa konfokalnom mikroskopijom na sobnoj temperaturi. Za pobuđivanje je korišćen laser talasne dužine 473 nm. Spektar svakog uzorka dobijen je usrednjavanjem 5 spektara dobijenih merenjima na različitim položajima na površini materijala.

3.2.3. Elektrohemijaska karakterizacija i priprema elektroda

Elektrohemijaska karakterizacija uzoraka izvršena je u troelektrodnoj ćeliji korišćenjem *Ivium* potenciostat/galvanostata. Zasićena kalomelska elektroda je korišćena kao referentna, dok je žica od platine korišćena kao pomoćna elektroda. Elektroda od staklastog ugljenika na koju je nanoseno katalitičko mastilo korišćena je kao radna elektroda. Katalitičko mastilo je pripremljeno dispergovanjem 2 mg katalitički aktivnog materijala i 0,5 mg ugljeničnog crnog (*carbon black*, Vulcan XC72R) u rastvor koji sadrži etanol, vodu i Nafion® (Sigma aldrich, 5%) u zapreminskim% 40:59,5:0,5. Ovako pripremljeno mastilo ostavljeno je 60 minuta u ultrazvučnom kupatilu. Nakon toga, 10 μl mastila je nanoseno na elektrodu od staklastog ugljenika i osušeno na sobnoj temperaturi pod strujom azota, tako da je količina aktivnog materijala na elektrodi iznosila 99 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Svi eksperimenti su rađeni na sobnoj temperaturi, u 0,1 M rastvoru sumporne kiseline koji je pre merenja prođuvavan azotom tokom 15 minuta. Sve vrednosti potencijala preraćunate su u odnosu na referentnu vodonićnu elektrodu (engl. *Reversible Hydrogen Electrode*, RHE) prema jednaćini:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + E^0_{\text{SCE}} + 0,059 \cdot \text{pH} \quad (10)$$

gde je standardni elektrodni potencijal kalomelske elektrode $E^0_{\text{SCE}} = 0,242 \text{ V}_{\text{RHE}}$. Vrednosti gustine struje date su u odnosu na geometrijsku površinu mastila na elektrodi, koja je iznosila 0,405 cm^2 .

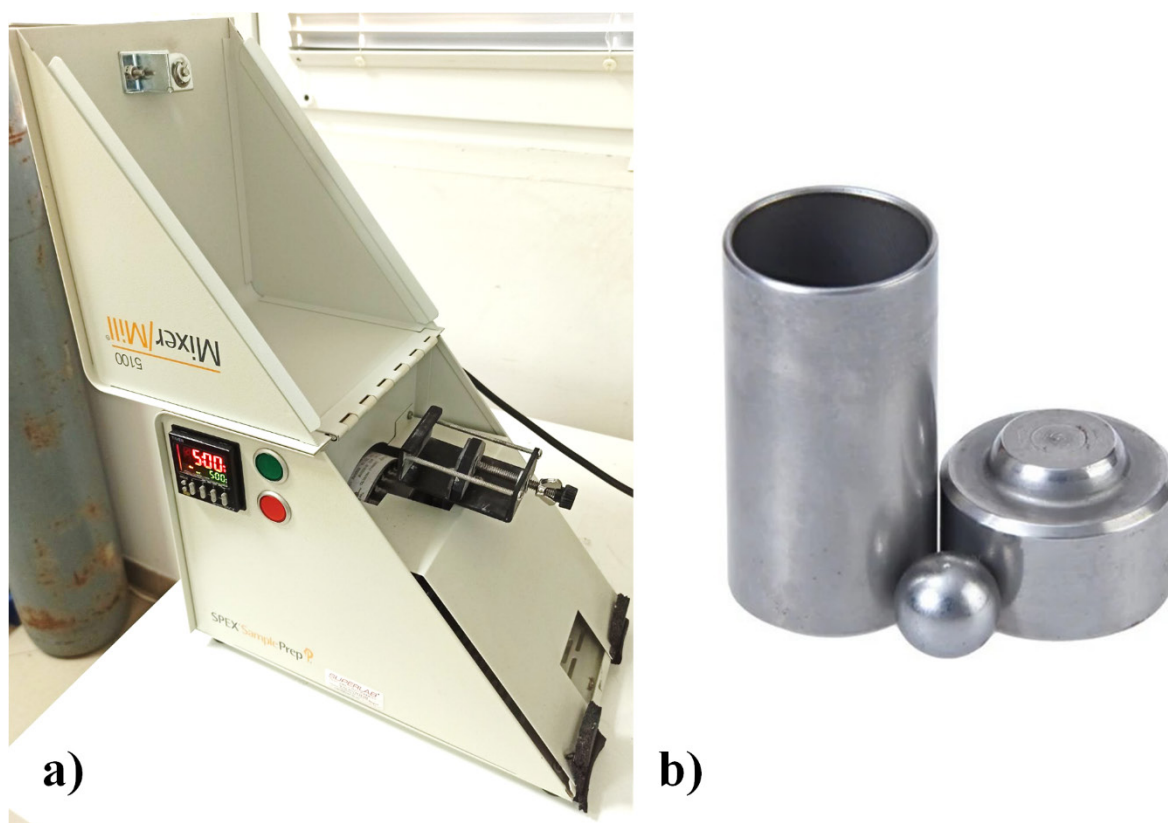
Linearna voltometrija (engl. *Linear Sweep Voltammetry*, LSV) je korišćena za ispitivanje katalitićkih svojstava materijala za reakciju izdvajanja vodonika iz kiselih vodenih rastvora. Polarizacione krive uzoraka su merene u opsegu potencijala od -0,02 V do -0,514 V pri brzini polarizacije od 2 mV/s. Pre snimanja polarizacionih krivi, uzorci su podvrgnuti predtretmanu tokom 3 minuta na potencijalu od -0,300 V.

Dalja elektrohemijaska karakterizacija uzoraka ispitana je metodama ciklične voltetrije (engl. *Cyclic Voltammetry*, CV) i elektrohemijaska impedansne spektroskopije (engl. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS). Ciklični voltamogrami uzoraka su snimljeni u opsegu potencijala od 0,15 V do 0,6 V, pri brzinama 10 – 100 mV/s. Merenja elektrohemijaska impedanse su rađena u oblasti frekvencija od 100 kHz do 0,1 Hz na potencijalima -0,36; -0,31; -0,26; -0,21 i -0,16 V.

Stabilnost uzoraka ispitana je merenjem 1000 uzastopnih ciklusa ciklične voltetrije u opsegu -0,015 do -0,215 V pri brzini snimanja od 100 mV/s.

3.3. Mehanohemijska modifikacija materijala

Mehanohemijska modifikacija hidrotermalno sintetisanog molibden-disulfida izvršena je korišćenjem visokoenergetskog mlina *SPEX Mixer mill 5100*, prikazanog na slici 12. Uzorci su mleveni u čeličnoj posudi, koristeći čeličnu kuglicu mase 1,005 g. Masa kuglice i dimenzije čelične posude ograničavaju odnos mase kugle prema masi uzorka (engl. *Ball to Powder Ratio*, BPR) koji se može koristiti. Kako bi ovaj odnos bio što veći, a ipak u mlin stavila razumna količina uzorka, tokom svih eksperimenata korišćen je isti odnos mase kugle prema masi uzorka od 10:1. Čist MoS₂ mleven je tokom različitih vremenskih perioda od 5, 10, 15 i 20 minuta, dok su čist GO, kao i kompoziti različitog sastava mleveni 15 minuta.



Slika 12. a) *SPEX Mixer mill 5100* i b) čelična posuda i kuglica korišćeni za mehanohemijsku modifikaciju materijala

Kompoziti MoS₂ sa različitim masenim udelima GO ili Bi₂Se₃ pripremljeni su dodavanjem odgovarajućih količina početnih materijala u mlin, tako da se dobiju kompoziti sa masenim udelom GO od 5, 10 i 20%, dok su u slučaju Bi₂Se₃ pripremljeni kompoziti sa masenim udelom Bi₂Se₃ od 10 i 20%. Nomenklatura svih pripremljenih uzoraka sa parametrima mehanohemijske modifikacije data je u tabeli 4.

Dodatno je pripremljen uzorak dobijen mešanjem 80 masenih % početnog MoS₂ i 20 masenih % početnog GO (bez mlevenja) i označen je sa: početni MoS₂/GO-20%.

Tabela 4. Nomenklatura uzorka i parametri mehanohemijske modifikacije

Naziv uzorka	Vreme mlevenja (min)	Vrsta i odnos materijala	BPR
Početni MoS ₂	0	MoS ₂	10:1
Mleven 5 min	5		
Mleven 10 min	10		
Mleven 15 min	15		
Mleven 20 min	20		
Početni GO	0	GO	
Mleveni GO	15		
Mleveni MoS ₂ /GO-5%	15	95% MoS ₂ i 5% GO	
Mleveni MoS ₂ /GO-10%		90% MoS ₂ i 10% GO	
Mleveni MoS ₂ /GO-20%		80% MoS ₂ i 20% GO	
Smeša MoS ₂ /GO-20%	0	80% MoS ₂ i 20% GO	
Početni Bi ₂ Se ₃	0	Bi ₂ Se ₃	
Mleveni MoS ₂ /Bi ₂ Se ₃ -10%	15	90% MoS ₂ i 10% Bi ₂ Se ₃	
Mleveni MoS ₂ /Bi ₂ Se ₃ -20%		80% MoS ₂ i 20% Bi ₂ Se ₃	

3.3.1. Morfološka i strukturna karakterizacija

Morfologija i hemijski sastav početnih materijala i kompozita modifikovanih mehanohemijskim postupkom analizirani su skenirajućom elektronskom mikroskopijom i energetski disperzionom spektroskopijom rendgenskih zraka (engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDXS) koristeći skenirajući elektronski mikroskop sa emisijom polja *FEG-SEM*, *JEOL JSM 7100f TTLS* opremljen sa energetski disperzionim spektrometrom rendgenskih zraka (*Oxford X-Max80*). Ispitivanje uzoraka nakon eksperimenata elektrohemijskog cikliranja vršeno je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa emisijom polja *FESEM*, *FEI Scios 2*.

Fazni sastav materijala je određen rendgenostrukturnom analizom, a difraktogrami su dobijeni rendgenskim difraktometrom *Rigaku MiniFlex*, pomoću $\text{CuK}\alpha_1$ zračenja ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$, napon 30 kV, 10 mA) u opsegu 2θ ugla od $10^\circ - 80^\circ$, sa rezolucijom koraka od $0,02^\circ$ i brzinom merenja od $2^\circ/\text{min}$.

3.3.2. Elektrohemijaska karakterizacija i priprema elektroda

Za elektrohemijsku karakterizaciju uzoraka korišćen je *Gamry* potenciostat/galvanostat (*Gamry Instruments 1010E*) sa standardnom troelektrodom postavkom. Ag/AgCl elektroda (sa 3 M KCl) korišćena je kao referentna, a kao pomoćna elektroda korišćena je Pt žica. Kao radna elektroda korišćena je elektroda od staklastog ugljenika na koju je nanoseno 10 μl katalitičkog mastila pripremljenog kao u poglavlju 3.2.3. Geometrijska površina mastila na elektrodi, koja je korišćena za

računanje gustina struja, iznosila je $0,350 \text{ cm}^2$. Shodno tome, količina aktivnog materijala na elektrodi je $115 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$. Svi prikazani potencijali preračunati su u odnosu na referentnu vodoničnu elektrodu prema jednačini:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + E^0_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059 \cdot \text{pH} \quad (11)$$

pri čemu je standardni elektrodni potencijal srebro-hloridne elektrode $E^0_{\text{Ag/AgCl}} = 0,197 \text{ V}_{\text{RHE}}$. Svi eksperimenti su rađeni na sobnoj temperaturi, u $0,5 \text{ M}$ rastvoru sumporne kiseline koji je pre merenja produvan azotom tokom 15 minuta.

Polarizacione krive uzoraka su snimane u opsegu potencijala od $-0,02 \text{ V}$ do $-0,52 \text{ V}$ pri brzini polarizacije od 2 mV/s . Ciklični voltamogrami uzoraka pri različitim brzinama ($10 - 100 \text{ mV/s}$) snimljeni su u opsegu potencijala od $0,11 \text{ V}$ do $0,54 \text{ V}$ ($0,45 \text{ V}$ u slučaju kompozita sa Bi_2Se_3). Elektrohemijska impedansna spektroskopija merena je u opsegu frekvencija od 100 kHz do $0,1 \text{ Hz}$ na potencijalu $-0,25 \text{ V}$. Stabilnost uzoraka ispitana je na isti način kao i u poglavlju 3.2.3., korišćenjem *Ivium* potenciostat/galvanostata.

3.4. Tafelova analiza

Pri uslovima kada prenos mase i razlika u koncentracijama nisu ograničavajući faktori, već je samo prenos elektrona spori stupanj, zavisnost gustine struje od potencijala, tj. polarizaciona kriva se može predstaviti pomoću Butler-Folmerove (*Butler-Volmer*) jednačine [6,91]:

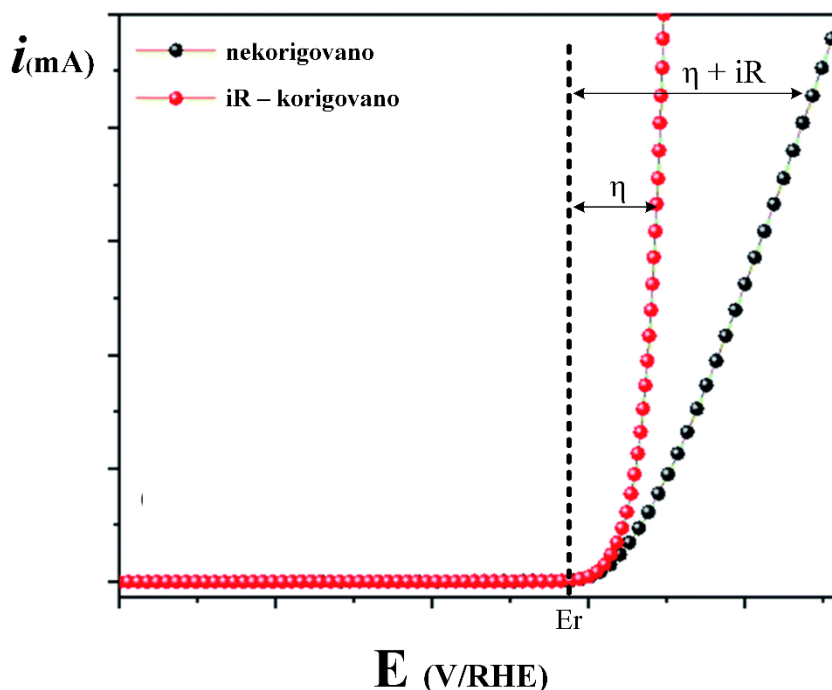
$$j = j_0 \left(e^{\frac{\beta n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\beta)n F \eta}{RT}} \right) \quad (12)$$

gde j predstavlja gustinu struje, j_0 graničnu difuzionu struju, β koeficijent ili faktor simetrije, n broj prenetih elektrona, F Faradejevu konstantu, R idealnu gasnu konstantu, T temperaturu i η nadnapon.

Međutim, merenje potencijala nije tako jednostavno. Primenjeni potencijal (E_i) zavisi od ravnotežnog potencijala korišćene referentne elektrode (E_{HER}), ali i od pada napona do kog dolazi usled prolaska struje kroz elektrolit (iR_s) i reakcionog nadnapona:

$$E_i = E_{\text{HER}} + iR_s + \eta \quad (13)$$

Na slici 13 je dat primer razlike polarizacionih krivi sa i bez korekcije. Može se uočiti da je izmereni potencijal jednak nadnaponu samo u slučaju da je nad polarizacionim krivama prethodno izvršena iR_s -korekcija. Ukoliko to nije slučaj, sa povećanjem struje koja prolazi kroz sistem otklon merenog potencijala od nadnapona je sve veći. Kako bi polarizacione krive odražavale samo aktivnost katalizatora, bez uticaja elektrolita i sistema, potrebno je oduzeti iR_s faktor.



Slika 13. Polarizacione krive pre i nakon iR -korekcije (prilagođeno uz dozvolu iz ref. [92])

Izraz (10) se može predstaviti kao razlika parcijalne anodne i katodne gustine struje. Tokom reakcije redukcije, doprinos anodne gustine struje je jako mali, te se stoga gustina struje može predstaviti:

$$j = j_0 e^{\frac{-(1-\beta)nF\eta}{RT}} \quad (14)$$

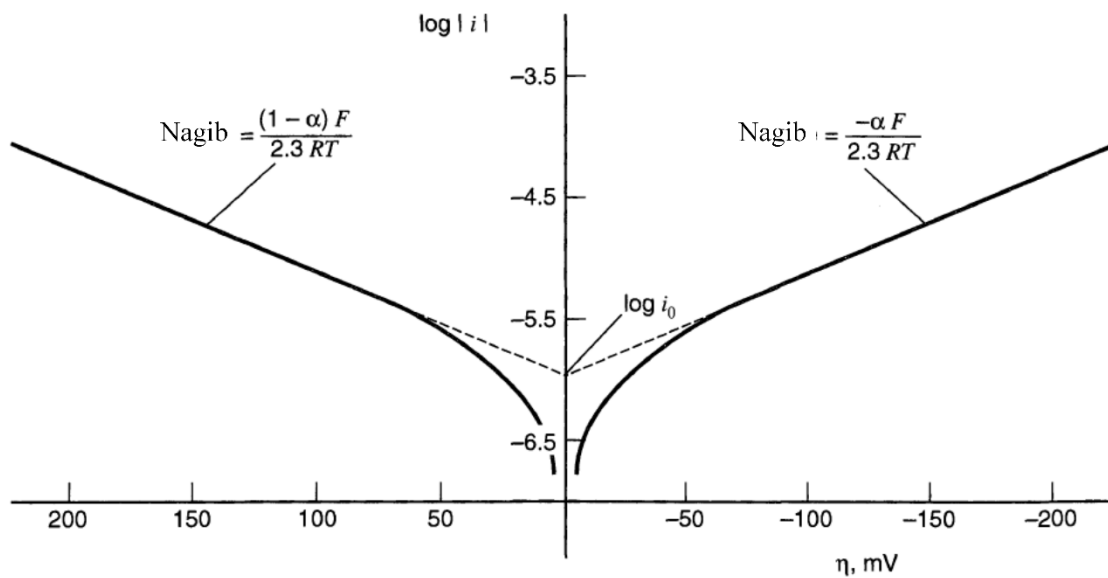
Logaritmovanjem i sređivanjem ovog izraza dobija se zavisnost nadnapona od $\log j$, što predstavlja Tafelovu jednačinu:

$$\eta = \frac{2,3RT}{(1-\beta)nF} \log j_0 - \frac{2,3RT}{(1-\beta)nF} \log j \quad (15)$$

$$\eta = a + b \log j \quad (16)$$

Prikazivanjem zavisnosti nadnapona od dekadnog logaritma gustine struje dobijaju se prave poput onih prikazanih na slici 14, čiji se nagib naziva Tafelov nagib – b .

Shodno tome, analizom Tafelove jednačine može se dobiti se Tafelov nagib, na osnovu čije vrednosti se može odrediti spori i ograničavajući stupanj procesa i mogući mehanizam reakcije. Ukoliko je adsorpcija vodonika spori stupanj reakcije, Tafelov nagib će iznositi 120 mV/dekadi. U slučaju da je adsorpcija brza, ali je praćena otežanom reakcijom desorpcije vodonika, Tafelov nagib će biti ~40 mV/dekadi i reakcija podleže Folmer–Hejrovskom mehanizmu. Ukoliko je rekombinacija spori stupanj, Tafelov nagib je ~30 mV/dekadi i reakcija podleže Folmer–Tafelovom mehanizmu. Niže vrednosti Tafelovog nagiba ukazuju najčešće na bržu kinetiku procesa i bolju katalitičku aktivnost.



Slika 14. Tafelov nagib katodnog i anodnog dela (prilagođeno uz dozvolu iz ref. [91])

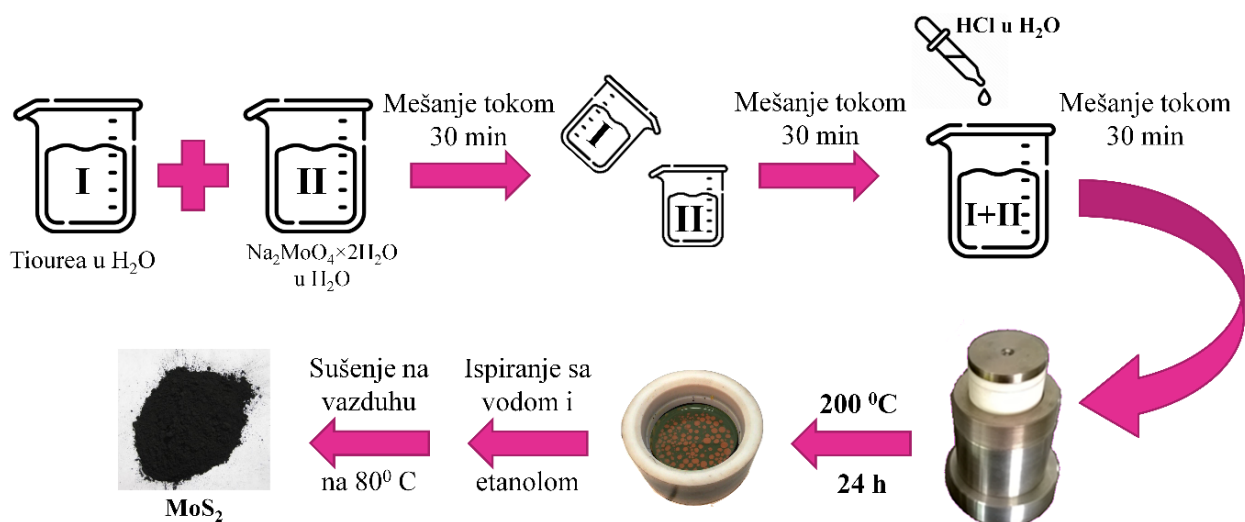
4. Rezultati i diskusija

Rezultati ove doktorske disertacije biće predstavljeni kao tri celine. U prvom delu će biti predstavljen i opisan postupak hidrotermalne sinteze molibden-disulfida, kao i njegova karakterizacija. Drugi deo će obuhvatati modifikaciju sintetisanog materijala jonskim snopovima srednjih energija, karakterizaciju dobijenih uzoraka i njihovu upotrebu kao katalizatora za reakciju izdvajanja vodonika iz vodenog rastvora sumporne kiseline. U trećem delu će biti predstavljeni rezultati mehanohemijske modifikacije sintetisanog materijala i kompozita molibden-disulfida sa grafen-oksikom i bizmut-selenidom.

4.1. Hidrotermalno sintetisan MoS₂

Hidrotermalna sinteza molibden-disulfida je poznat i široko korišćen proces zbog brojnih pogodnosti kao što su lakoća pripreme, mogućnost podešavanja i dizajna željene morfologije i svojstava materijala, kao i pristupačna cena procesa sinteze. Upravo zbog toga je ova metoda sinteze odabrana za dobijanje polaznog materijala u ovoj doktorskoj disertaciji. Međutim, ponuđene procedure u literaturi su imale određene nedostatke. Neke od njih koriste jaka oksido-redukciona sredstva kako bi došlo do redukcije prekursora [93], što za posledicu ima otpad štetan po životnu sredinu. Drugi pak u cilju dobijanja manjih čestica i struktura specifičnih morfologija koriste različite surfaktante koji zaostaju na površini materijala čime inhibiraju katalitičku aktivnost [94,95]. Neki koriste izrazito kiselu [35,38] ili baznu [96] sredinu kako bi dobili određeni proizvod.

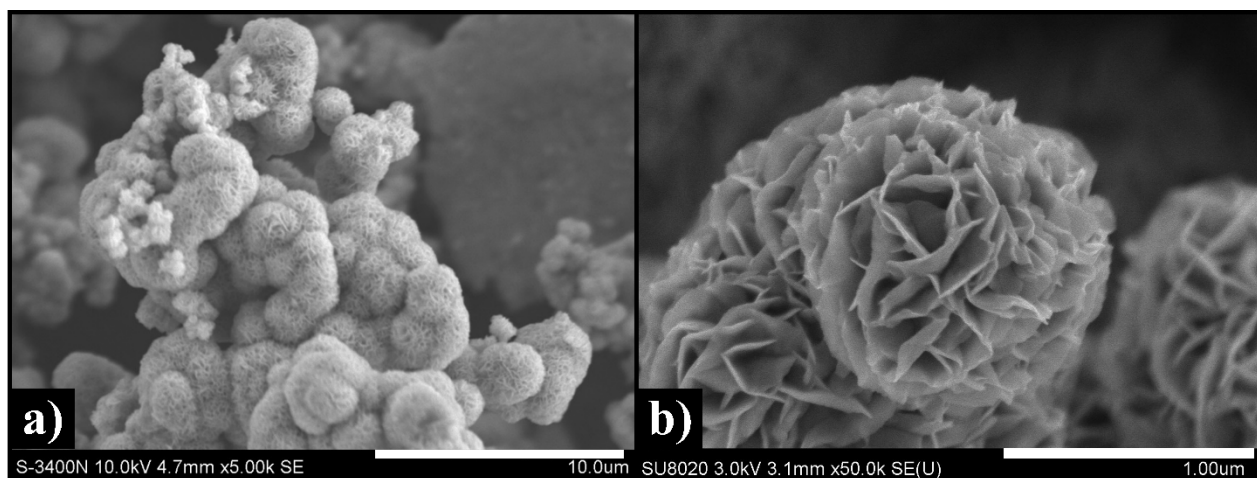
Stoga je bilo potrebno napraviti pregled i odabrati najpovoljnije uslove i proceduru. Prvi korak podrazumevao je pregled literature kako bi se prepoznali najčešće korišćeni prekursori za sintezu, a imajući u vidu buduću primenu materijala. Nakon detaljne analize i pregleda literature, kao prekursori su izabrani natrijum-molibdat dihidrat i tiourea. Pokazano je da je poželjan odnos Mo i S veći od 1:2, kao i da višak tiouree, pored toga što je izvor jona sumpora, služi dodatno i kao oksidaciono sredstvo [16,26,35]. Takođe korišćenjem male količine rastvora hlorovodonične kiseline, postignuti su blaži uslovi sinteze, sa pH vrednosti reakcionog sistema oko 5. Dodatak hlorovodonične kiseline ima povoljan efekat na kinetiku hemijske reakcije i omogućava kontrolu veličine čestica produkta i njegove kristaliničnosti. Za dužinu trajanja hidrotermalne sinteze odabran je period od 24 h, kako bi se obezbedilo dovoljno vremena za nukleaciju i rast kristalne faze MoS₂, i temperatura od 200 °C. Kako je pokazano kasnije, nakon početka ovog istraživanja (2022. god) [97], ova temperatura je idealna jer je dovoljno visoka da se MoO₃, nastao kao među-produkt reakcije, potpuno prevede u MoS₂, a opet ne previsoka da moguće interakcije molekula vode prouzrokuju širenje razmaka između ravni (*d*) duž c-ose i prevedu jedan deo 2H-MoS₂ u 1T-MoS₂ fazu. Šematski prikaz postupka sinteze prikazan je na slici 15. Nakon sinteze dobijen je prah MoS₂ koji je dalje karakterisan fizičko-hemijskim metodama i modifikovan ozračivanjem jonskim snopovima i mehanohemijskim postupkom.



Slika 15. Šematski prikaz postupka hidrotermalne sinteze MoS₂ korišćene u ovoj doktorskoj disertaciji

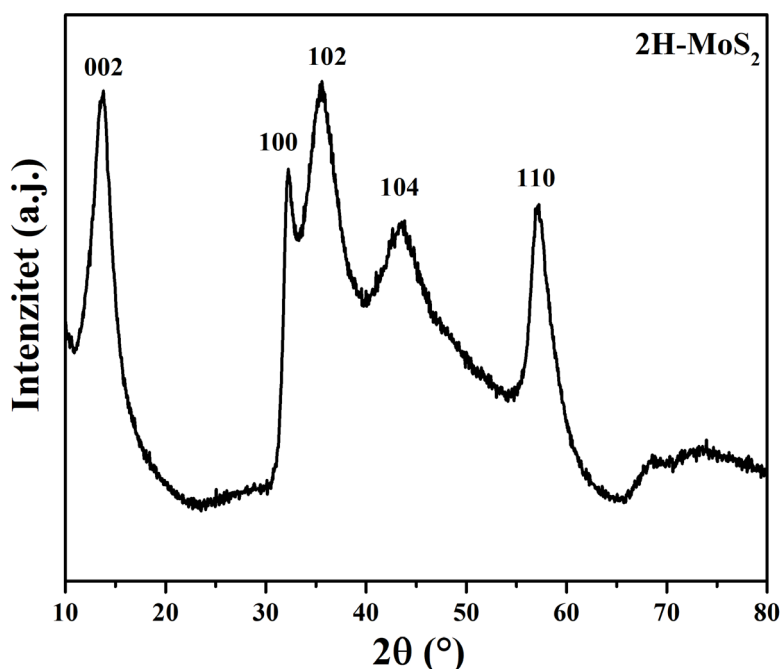
4.1.1. Morfološka i strukturna karakterizacija

Morfologija dobijenog uzorka ispitana je SEM metodom i rezultati su prikazani na slici 16. MoS₂ sintetisan opisanim postupkom je formiran u obliku sfernih struktura nalik cvetovima prečnika do 3 μm, koje su grupisane u veće aglomerate. Ovi cvetovi su sačinjeni od „latica“ koje se sastoje od nanolistova debljine do ~40 nm, što se može videti na mikrografiji visoke rezolucije prikazanoj na slici 16b). Poznato je da se sa povećanjem koncentracije prekursora brzina rasta kristalne faze značajnije povećava nego brzina nukleacije, što za posledicu ima pojavu čestica većih dimenzija [35]. Usled korišćenja niske koncentracije prekursora u ovoj sintezi (0,1 M), brzina rasta kristalne faze nije preovlađujuća u odnosu na brzinu nukleacije, te se stoga formiraju tanki nanolistovi debljine nekoliko desetina nanometara. Tokom Osvaldovog sazrevanja, ovi nanolistovi rastu i samostalno se uređuju u strukture nalik cvetovima kako bi smanjili ukupnu površinsku energiju [98,99].



Slika 16. a) SEM mikrografija i b) mikrografija snimljena pri visokoj rezoluciji hidrotermalno sintetisanog MoS₂

Fazni sastav sintetisanog materijala ispitan je pomoću XRD analize. Na slici 17 prikazan je difraktogram dobijenog praha. Svi uočeni difrakcioni maksimumi odgovaraju heksagonalnoj fazi molibden-disulfida označenoj kao 2H-MoS₂ [JCPDS 37-1492]. Identifikovani difrakcioni maksimumi na 2θ uglovima 13,7°; 32,3°; 35,5°; 43,4° i 57,1° potiču od refleksija sa (002), (100), (102), (104) i (110) ravni. Deo difraktograma sa širokim maksimumima i podignutom baznom linijom, između 2θ vrednosti 32° i 45°, karakterističan je za hidrotermalno sintetisan molibden-disulfid nanometarskih dimenzija [26,35,96,98,100]. Iako su tokom sinteze korišćeni blaži uslovi sa pH~5 i bez upotrebe redukcionih sredstava ili surfaktanata, dobijeni materijal pokazuje dobru kristaliničnost za razliku od materijala koji su sintetisali Li (*Lee*) i saradnici [35] gde je za to bio potreban znatno manji pH ili od rada Hua (*Hu*) i saradnika [38] gde je za postizanje dobre kristaliničnosti korišćen dodatak kopolimera tokom sinteze.



Slika 17. Difraktogram hidrotermalno sintetisanog MoS₂

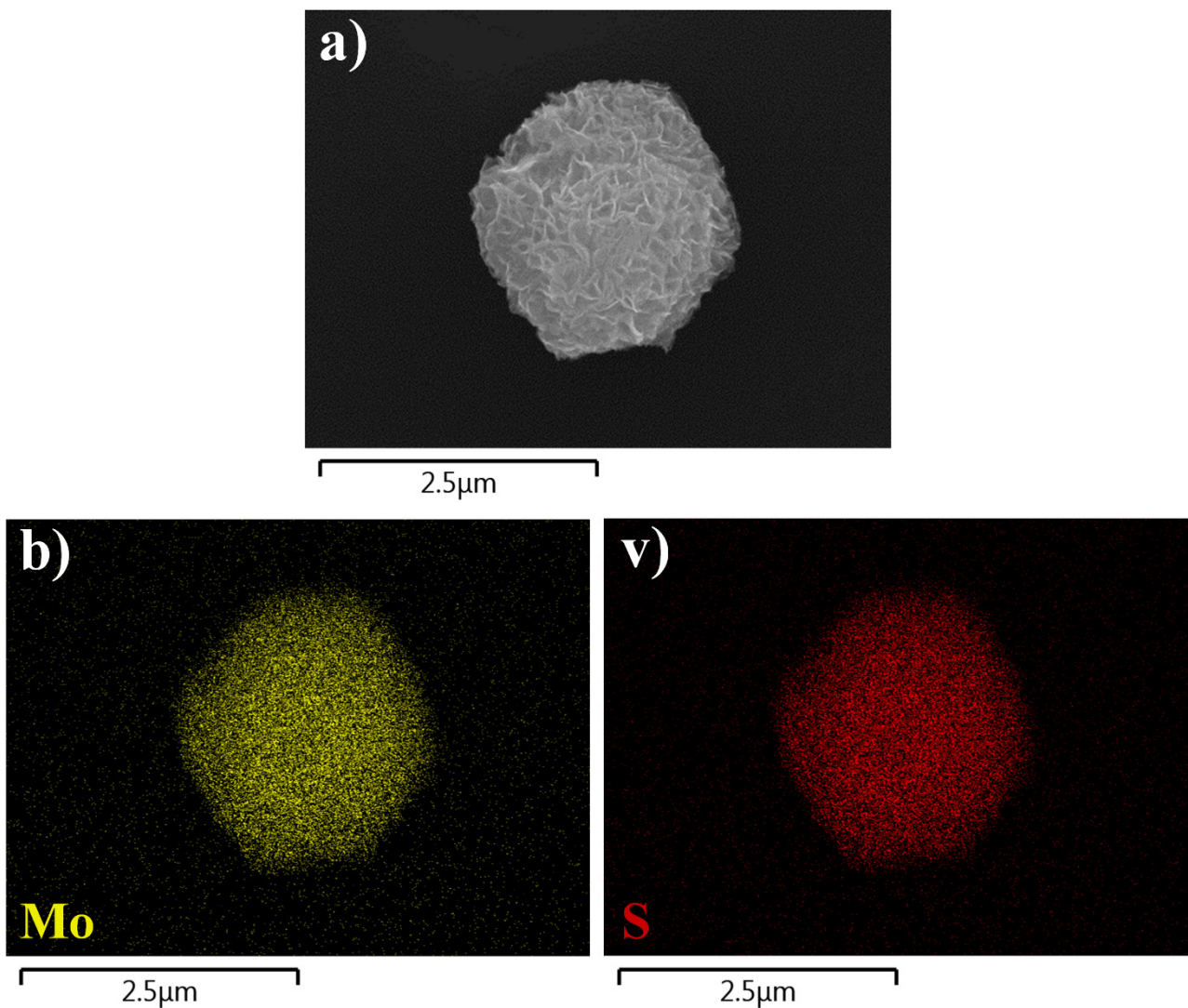
Difrakcioni maksimum koji potiče od refleksija sa (002) ravni odgovara pravcu slaganja slojeva bazalne ravni molibden-disulfida duž *c*-ose i veoma je osetljiv na promene koje se dešavaju u materijalu. Može se uočiti da se on nalazi na nešto nižoj vrednosti ($2\theta = 13,7^\circ$) u poređenju sa makroskopskim (*bulk*) 2H-MoS₂ ($2\theta = 14,4^\circ$). Ovo pomeranje ka manjim vrednostima odgovara povećanju rastojanja između susednih ravni d_{002} sa 0,615 nm, za makroskopski MoS₂, na 0,646 nm, kod hidrotermalno sintetisanog MoS₂. Odatle se na osnovu formule za međuravansko rastojanje kod heksagonalnog tipa rešetke, može izračunati veličina jedinične ćelije kristalne rešetke duž pravca *c*-ose:

$$d_{hkl} = \left[\frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (17)$$

gde su h, k, l Milerovi indeksi koji odgovaraju određenoj familiji ravni sa međurastojanjem d_{hkl} . U slučaju ravni sa Milerovim indeksima $(h, k, l) = (0, 0, 2)$, prethodna jednačina postaje: $c = 2 \cdot d_{002}$. Na osnovu toga se može zaključiti da parametar jedinične ćelije duž *c*-ose iznosi 12,917 Å i da je povećan u odnosu na isti parametar makroskopskog MoS₂, kod kojeg iznosi 12,295 Å. Ovo povećanje jedinične ćelije može biti posledica naprežavanja kristalne rešetke i formiranja neuređenih regiona.

Naime, samostalno uređenje nanolistova u cvetne strukture usled težnje za smanjenjem površinske energije ima za posledicu pojavu naprežanja i stresa u ravni zbog njihovog zakrivljenja, što se ogleda u promeni položaja difrakcionog maksimuma (002). Slični rezultati primećeni su kod nanostrukturnog MoS₂ drugačijih morfologija, gde je parametar jedinične ćelije duž *c*-ose povećan na 12,732 Å [39] i 12,911 Å [101] usled preklapanja i savijanja lamelarnih struktura i pojave nasumičnosti u slaganju atoma, što dovodi do širenja rešetke duž *c*-ose.

Prostorna raspodela (mapiranje) hemijskog sastava sintetisanog materijala analizirana EDXS metodom i rezultati su prikazani na slici 18. EDXS mapiranje elemenata Mo i S, prikazano na slici 18b,v), pokazuje homogenu raspodelu ovih elemenata po celoj površini uzorka. Analiza odnosa Mo i S, urađena na nekoliko različitih mesta na površini uzorka, pokazuje stehiometrijski odnos u MoS₂, što je u saglasnosti sa difraktogramom prikazanim na slici 17 na kojem se uočava samo 2H faza MoS₂.

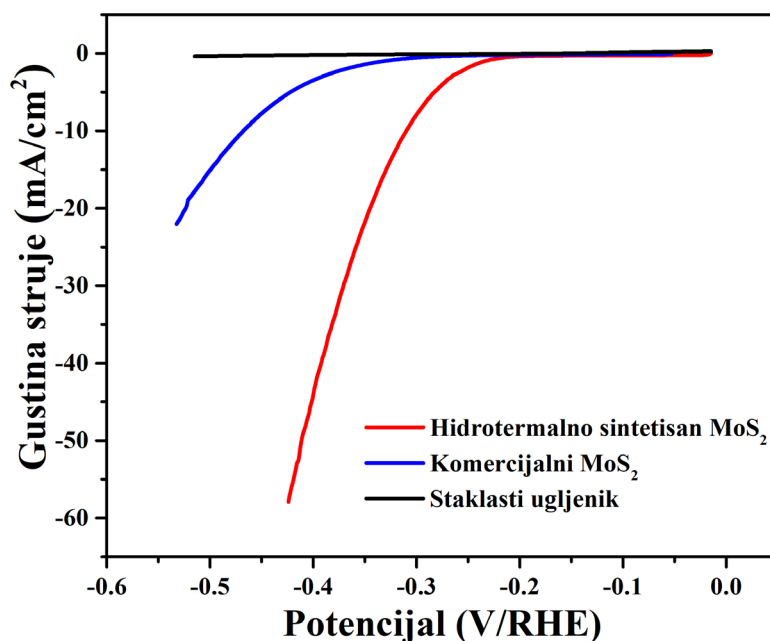


Slika 18. a) SEM mikrografija hidrotermalno sintetisanog MoS₂ i odgovarajuće EDXS mapiranje elementa b) molibdena i v) sumpora

4.1.2. Određivanje elektrokatalitičke aktivnosti

Kako bi se ispitala katalitička aktivnost sintetisanog materijala za reakciju izdvajanja vodonika (HER) i uporedila njegova aktivnost sa komercijalno dostupnim MoS₂, snimljene su polarizacione krive u 0,1 M rastvoru sumporne kiseline i rezultati su prikazani na slici 19. Ove polarizacione krive korigovane su sa 90% iR_s -korekcijom kako bi prikazane struje direktno odražavale sopstvene karakteristike katalizatora. Takođe, prikazana je i polarizaciona kriva čiste elektrode od staklastog ugljenika koja je korišćena u svim eksperimentima kao radna elektroda na koju se nanosi katalitičko mastilo. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je signal koji potiče od staklastog ugljenika zanemarljiv i da katalitička aktivnost potiče od materijala koji su nanoseni na ovu elektrodu. Hidrotermalno sintetisan MoS₂ pokazuje izrazitu katalitičku aktivnost u poređenju sa komercijalno dostupnim MoS₂. Osim smanjene vrednosti nadnapona na kojem počinje da se dešava reakcija izdvajanja vodonika, hidrotermalno sintetisan MoS₂ ispoljava i značajno veće gustine struja pri istim vrednostima potencijala. Tako na potencijalu od -350 mV gustina struje hidrotermalno sintetisanog MoS₂ je veća čak 16 puta od gustine struje komercijalnog MoS₂ na ovom potencijalu. Takođe, potencijal potreban da se dostigne gustina struje od 10 mA/cm² ($E_{10 \text{ mA/cm}^2}$), koji se često koristi kao parametar kako bi se poredili različiti katalitički materijali, pomeren je za 159 mV: sa -468 mV kod komercijalnog MoS₂ na -309 mV kod hidrotermalno sintetisanog MoS₂. Dobijeni rezultati ukazuju na prisustvo značajno većeg broja katalitički aktivnih mesta u sintetisanom uzorku u odnosu na komercijalni.

Ovako hidrotermalno sintetisan MoS₂ korišćen je kao početni uzorak koji je dalje modifikovan ozračivanjem jonskim snopovima jona ugljenika i vodonika srednjih energija ili primenom mehanohemijskog postupka.

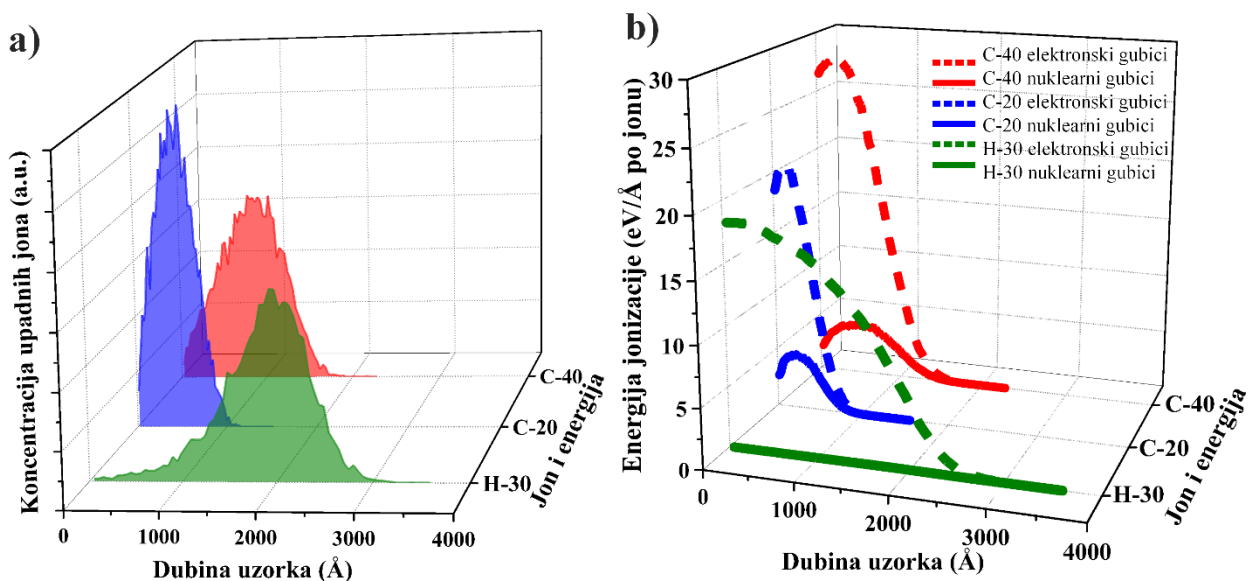


Slika 19. Polarizacione krive komercijalnog i hidrotermalno sintetisanog MoS₂ korigovane sa 90% iR_s -korekcijom i prazne elektrode staklastog ugljenika

4.2. Ozračivanje MoS₂ jonskim snopovima srednjih energija

4.2.1. SRIM proračuni

Kako bi se dobio detaljniji uvid u efekte koje ozračivanje jonskim snopovima ugljenika i vodonika izaziva u materijalu, urađeni su SRIM proračuni. Na slici 20a) simulirana je raspodela upadnih jona po dubini uzorka mete. Može se uočiti da joni vodonika imaju znatno veću dubinu prodiranja u odnosu na jone ugljenika, pri čemu najveći broj ovih jona dostiže dubinu od 1816 Å. Joni ugljenika energije 20 keV imaju najmanji domet i najveći broj ovih jona dostiže dubinu od 444 Å. Najveći broj jona ugljenika energije 40 keV dostiže dubinu od 816 Å. Na osnovu ovoga se može zaključiti da joni ugljenika (pogotovo C-20) indukuju defekte i promene u materijalu bliže površini u odnosu na jone vodonika.



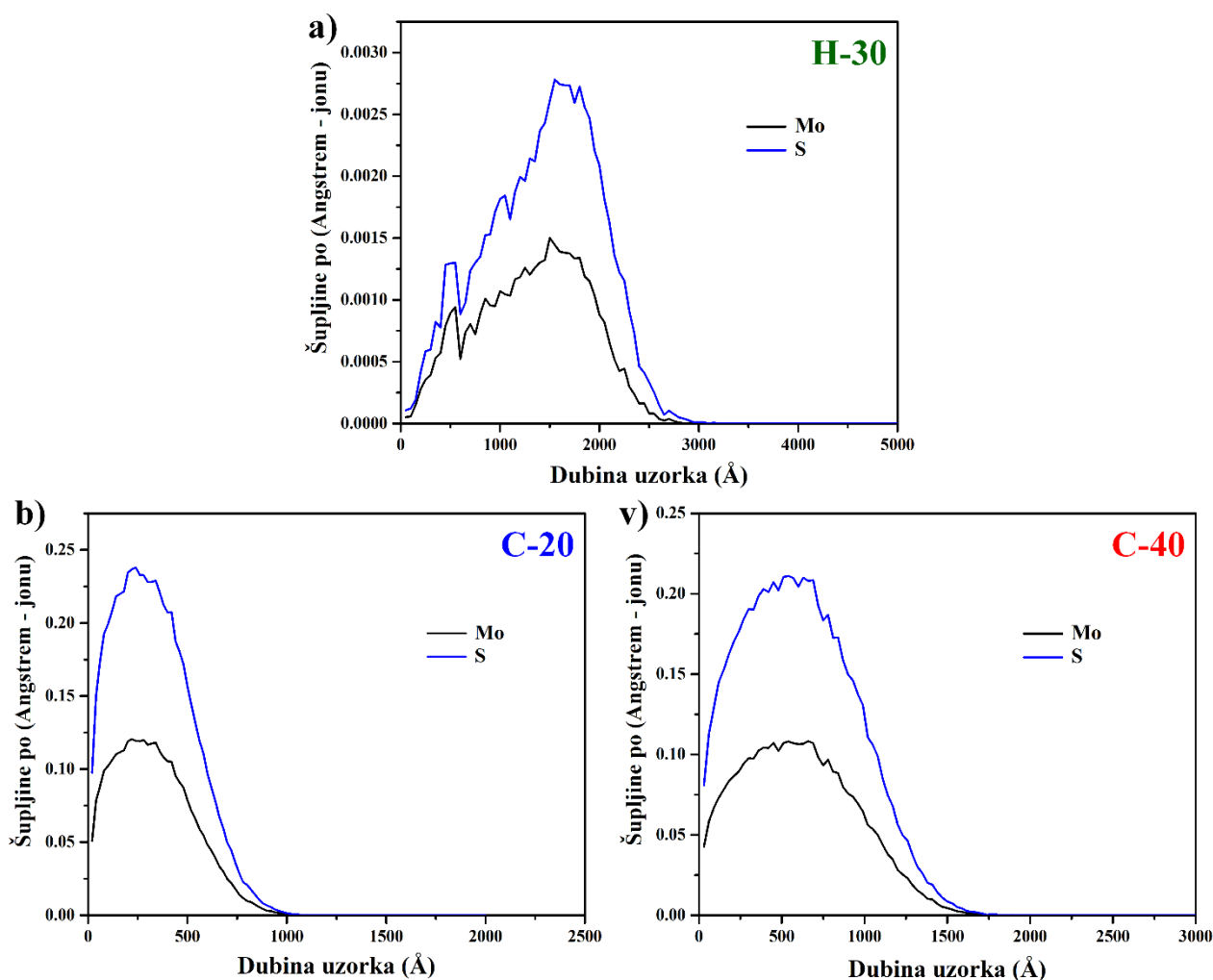
Slika 20. SRIM proračuni a) raspodele upadnih jona po dubini uzorka mete i b) raspodele energetske gubitke pri ozračivanju MoS₂ jonima vodonika energije 30 keV i jonima ugljenika energija 20 keV i 40 keV

Kako pri prolasku kroz materiju upadni joni mogu biti zaustavljeni usled elektronskih ili nuklearnih gubitaka energije, efekti koje će ozračivanje izazvati u materijalu zavisice od toga koji je vid zaustavljanja dominantan. Usled elektronskih interakcija dolazi do jonizacije i pobuđivanja elektrona, dok nuklearne interakcije dovode do cepanja veza među atomima, njihovog izmeštanja, stvaranja šupljina i pobuđivanja fonona. Dominantan mehanizam gubitka energije u slučaju upadnih jona vodonika je putem jonizacije, što se može videti u tabeli 5. H⁺ joni se uglavnom zaustavljaju usled elektronskih interakcija, dok su nuklearni gubici energije gotovo zanemarljivi (slika 20b) usled toga što su Radefordov poprečni presek i prenos impulsa veoma mali za jone sa malim masama [52]. U slučaju upadnih jona ugljenika, dominantan mehanizam gubitka energije je takođe jonizacija, ali uz značajan deo energije koji se prenosi kristalnoj rešetki, za pobuđivanje fonona, kao i za izbijanje atoma Mo i S i stvaranje uzastopnih sudarnih kaskada. Stoga, iako su elektronski gubici energije dominantni, nuklearni gubici energije imaju značajan uticaj, što ima za posledicu stvaranje većeg broja šupljina prilikom ozračivanja jonima ugljenika. Proračuni su pokazali da pri ozračivanju MoS₂ jonima vodonika nastaje samo 6 šupljina po jonu, dok pri ozračivanju jonima ugljenika energije 20 keV i 40 keV nastaje 189 i 304 šupljina po jonu, respektivno (tabela 5).

Tabela 5. Rezultati SRIM proračuna pri ozračivanju MoS₂ jonima vodonika energije 30 keV i jonima ugljenika energija 20 keV i 40 keV

Korišćeni joni	Domet najvećeg broja jon [Å]	Širina na polovisini maksimuma [Å]	Broj šupljina po jonu	Mehanizam gubitka energije [%]			
				Jonizacija	Stvaranje šupljina	Pobuđivanje fonona	
H-30	1816	872	6	Joni	98,32	0,03	0,55
				Izbijeni atomi	0,19	0,03	0,89
C-20	444	499	189	Joni	47,59	0,48	2,53
				Izbijeni atomi	11,90	2,35	35,15
C-40	816	860	304	Joni	57,61	0,33	1,73
				Izbijeni atomi	10,17	1,94	28,22

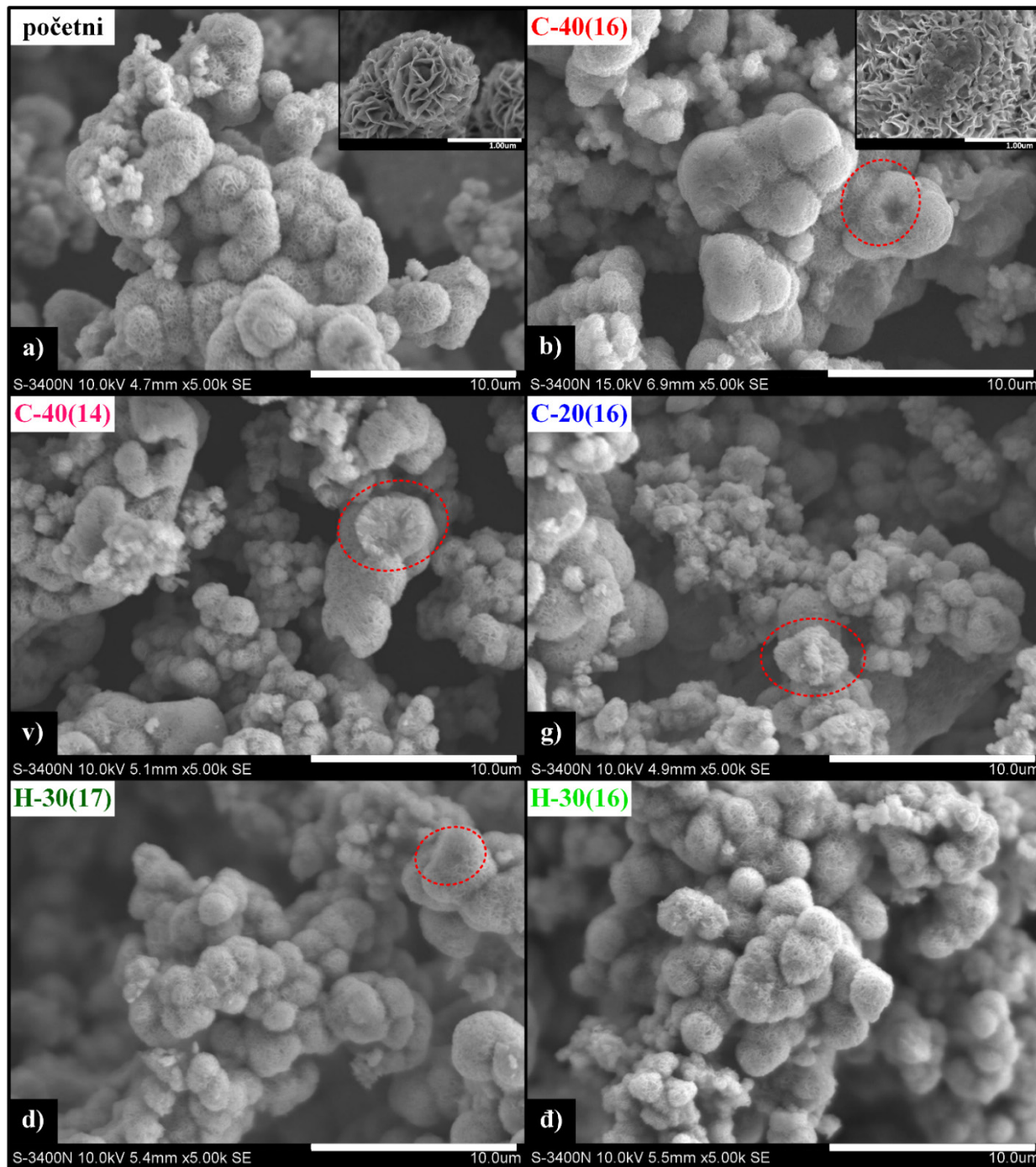
Proračuni takođe pokazuju da je veći broj proizvedenih šupljina nastao usled izbijanja atoma sumpora sa njihovih mesta u kristalnoj rešetki u odnosu na atome molibdena, bilo da je u pitanju ozračivanje jonima vodonika ili ugljenika, što se može uočiti na slici 21a-v).



Slika 21. SRIM proračuni raspodele nastalih šupljina na mestima atoma Mo i S po dubini uzorka MoS₂ pri ozračivanju jonima a) H-30, b) C-20 i v) C-40

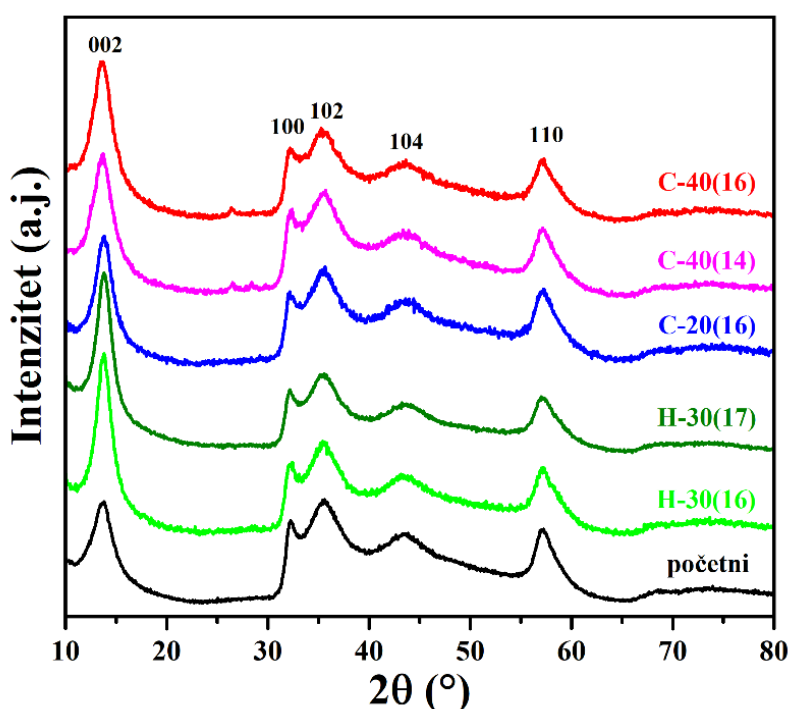
4.2.2. Morfološka i strukturna karakterizacija

Utjecaj ozračivanja jonskim snopovima na morfologiju uzorka ispitan je metodom SEM i dobijeni rezultati prikazani su na slici 22. Može se uočiti da ozračivanje izaziva promene u morfologiji uzoraka tako što stvara procepe, udubljenja ili dovodi do cepanja sfernih struktura nalik cvetovima i „otkidanja“ pojedinih delova, što je istaknuto crvenim isprekidanim linijama na slikama 22b-đ). Na taj način unutrašnjost sfera postaje otvorenija i dostupnija. Poređenjem efekata na različitim uzorcima, može se zaključiti da dolazi do sličnih modifikacija morfologije nezavisno od vrste jona, energije i fluensa.



Slika 22. SEM mikrografije a) početnog MoS₂ i ozračenih uzoraka b) C-40(16), v) C-40(17), g) C-20(16), d) H-30(17) i đ) H-30(16); umetnute fotografije na slikama a) i b) predstavljaju mikrografije uzoraka snimljene pri visokoj rezoluciji, razmera iznosi 1 µm

Na slici 23 prikazani su difraktogrami početnog i ozračenih uzoraka. Difrakcioni maksimumi svih uzoraka odgovaraju heksagonalnoj 2H fazi MoS₂ [JCPDS 37–1492]. Može se uočiti da ozračivanje jonskim snopovima vodonika i ugljenika ne dovodi do pojave novih maksimuma i formiranja drugih faza. Ipak, ozračivanje dovodi do promena u intenzitetu difrakcionog maksimuma koji potiče od refleksija sa (002) ravni i širini maksimuma na polovini njegovog intenziteta (engl. *Full-Width at Half-Maximum*, FWHM). Ove vrednosti prikazane su u tabeli 6. Kod ozračenih uzoraka, (002) difrakcioni maksimum postaje uži, ukazujući na delimično smanjenje naprezanja u strukturi i veću ujednačenost rastojanja između odgovarajućih ravni [35,102]. Pri ozračivanju jonima ugljenika, promena fluensa nema značajan uticaj na širinu maksimuma i, za razliku od rezultata koje su dobili Sun (*Sun*) i saradnici [55], pri povećanju fluensa ne dolazi do amorfizacije uzorka. Sa druge strane, pri ozračivanju jonima vodonika različitih fluensa, promene u širini maksimuma su uočljivije. Ukoliko se uporede FWHM uzoraka ozračenih jonima ugljenika različitih energija (C-40(16) i C-20(16)) može se uočiti da joni manje energije prouzrokuju izraženije sužavanje difrakcionog maksimuma.

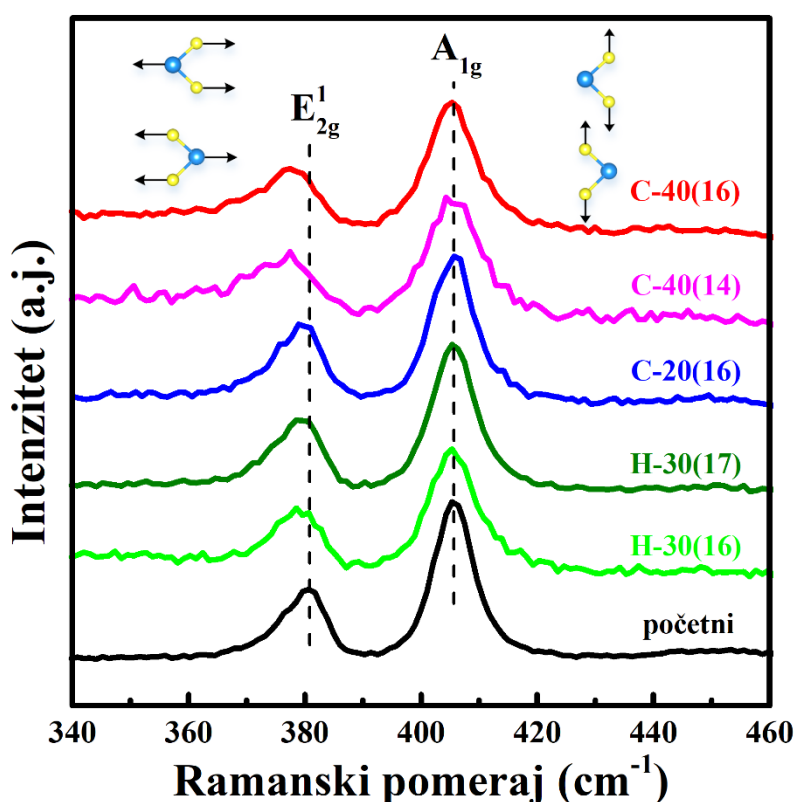


Slika 23. Difraktogrami početnog i ozračenih uzoraka MoS₂

Tabela 6. Parametri difraktograma i Ramanskih spektara

Uzorak	FWHM (002) maksimuma [°]	Talasni broj E _{2g} ¹ trake [cm ⁻¹]	FWHM E _{2g} ¹ trake [cm ⁻¹]	FWHM A _{1g} trake [cm ⁻¹]
Početni	3,11	379,4	8,6	7,8
H-30(16)	2,07	378,2	10,3	9,0
H-30(17)	2,26	378,6	10,1	8,9
C-20(16)	2,29	378,4	9,5	8,8
C-40(14)	2,69	375,6	14,2	10,0
C-40(16)	2,73	376,4	12,3	9,5

Kako bi se ispitale strukturne promene u uzorku nastale usled ozračivanja jonskim snopovima, korišćena je takođe Ramanska spektroskopija. Ova metoda se pokazala veoma korisnom za ispitivanje promena koje nastaju usled ozračivanja jonskim snopovima jer su vibracije Mo–S veza veoma osetljive na prisustvo i količinu defekata u strukturi [103,104]. Osim toga, Ramanski aktivni modovi su znatno osetljiviji na pojavu defekata, šupljina ili naprezanja u ravni u odnosu na difrakcione maksimume [105]. Ramanski spektri svih uzoraka, prikazani na slici 24, pokazuju dve karakteristične vibracione trake MoS₂: traku označenu sa E_{2g}¹ na oko 380 cm⁻¹ i traku označenu sa A_{1g} na 405 cm⁻¹. E_{2g}¹ traka potiče od vibracija Mo i S atoma u ravni, dok A_{1g} traka potiče od vibracija izvan ravni, kao što je prikazano u gornjem delu slike 24. Može se uočiti da ozračivanje jonskim snopovima izaziva širenje obe trake, kao i pomeranje E_{2g}¹ trake ka nižim vrednostima talasnog broja (crveni pomeraj). Uzorci ozračeni jonima ugljenika pokazuju izraženije promene u spektrima u odnosu na uzorke ozračene vodonikom, što ukazuje na veći stepen strukturne modifikacije korišćenjem jona ugljenika. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim SRIM proračunima (tabela 5) koji pokazuju veći broj nastalih šupljina po upadnom jonu pri ozračivanju jonima ugljenika (usled veće mase ovih jona). Slične rezultate dobili su Luksa (*Luxa*) i saradnici pri ozračivanju MoS₂ jonskim snopovima S, Se i Te: teški joni Se i Te prouzrokovali su veće strukturne promene i veći broj nastalih šupljina na mestima atoma sumpora u poređenju sa ozračivanjem jonskim snopovima S, koji kao lakši joni dovode do većeg stepena morfološke modifikacije [56].



Slika 24. Ramanski spektri početnog i ozračenih uzoraka MoS₂

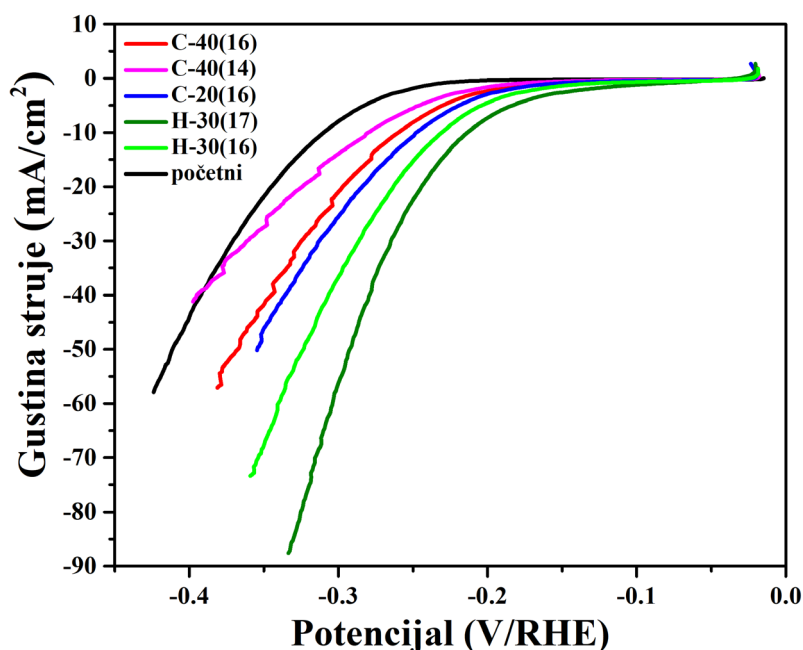
U tabeli 6 prikazane su vrednosti talasnih brojeva i FWHM E_{2g}¹ vibracione trake, kao i FWHM A_{1g} s obzirom da se položaj ove trake ne menja pri ozračivanju jonskim snopovima. Pojava defekata u strukturi usled ozračivanja jonskim snopovima ima izrazit uticaj na ove vibracione trake: u literaturi je primećeno da se položaj i širina A_{1g} trake menjaju pri dopiranju elektronima, dok traka E_{2g}¹ ostaje gotovo nepromenjena [106,107]. Sa druge strane, smanjenje intenziteta i širenje E_{2g}¹ trake ukazuje na prisustvo defekata unutar slojeva i neuređeniju strukturu [99]. Pored toga, pomeranje položaja traka

se može primetiti pri pojavi naprezanja u okolini defekata [108,109]. Pokazano je da su vibracije u ravni (E_{2g}^1 traka) u većoj meri zavisne od naprezanja u rešetki usled savijanja slojeva nego vibracije van ravni (A_{1g} traka).

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da ozračivanje jonskim snopovima većinom dovodi do stvaranja defekata u ravni. Pri tome može se uočiti da viši fluensi prouzrokuju manje strukturne promene, nezavisno od vrste korišćenih jona. Slične rezultate dobili su Mravik i saradnici pri proučavanju uticaja ozračivanja jonima ugljenika različitih fluensa na volframo-fosforu kiselinu [110]. Oni su zaključili da pri nižim fluensima dolazi do raskidanja veza i formiranja defekata, ali da sa daljim povećanjem fluensa dolazi do deponovanja dodatne energije što prouzrokuje ponovnu rekonstrukciju nekih veza. Nasuprot ovim opažanjima, pri ozračivanju MoS_2 jonima plemenitih gasova [111,112] ili jonima mangana [104] uočava se proširenje i pomeranje E_{2g}^1 trake ka manjim energijama sa povećanjem fluensa ozračivanja.

4.2.3. Elektrohemijska karakterizacija

Katalitička svojstva početnog i ozračenih uzoraka MoS_2 ispitana je za reakciju izdvajanja vodonika iz vodenog rastvora sumporne kiseline. Na slici 25 prikazane su polarizacione krive uzoraka na kojima je primenjena 90% iR_s -korekcija, kako bi prikazane struje direktno odražavale sopstvene karakteristike katalizatora. Može se uočiti da nakon ozračivanja jonskim snopovima kod svih uzoraka dolazi do porasta gustine struje pri istim uslovima, odnosno do poboljšanja katalitičke aktivnosti za HER u odnosu na početni MoS_2 . Jedan od parametara koji se često koristi kako bi se uporedile katalitičke aktivnosti različitih materijala jeste potencijal potreban da se dostigne gustina struje od 10 mA/cm^2 ($E_{10 \text{ mA/cm}^2}$). Pri ozračivanju jonskim snopovima dolazi do znatnog smanjenja ovog potencijala i to za skoro 100 mV (tabela 7). Najbolju katalitičku aktivnost pokazuju uzorci ozračeni jonima vodonika, tačnije uzorak ozračen sa većim fluensom, H-30(17), koji dostiže gustinu struje od 10 mA/cm^2 na potencijalu od -213 mV. I uzorci ozračeni jonima ugljenika pokazuju istu zavisnost od fluensa, odnosno bolju katalitičku aktivnost pri korišćenju većih vrednosti fluensa. Sa druge strane, promena energije jona ugljenika ima manji uticaj na katalitičku aktivnost.



Slika 25. Polarizacione krive početnog i ozračenih uzoraka MoS_2 korigovane sa 90% iR_s -korekcijom

Tabela 7. Elektrohemijski parametri početnog i ozračenih uzoraka MoS₂

Uzorak	$E_{10\text{ mA/cm}^2}$ [mV]	Tafelov nagib [mV/dekadi]	C_{dl} [mF/cm ²]	ECSA [cm ² _{ECSA}]
Početni	-309	68	1,78	29,7
H-30(16)	-231	98	7,73	128,8
H-30(17)	-213	128	7,51	125,2
C-20(16)	-247	90	15,11	251,8
C-40(14)	-280	93	9,97	166,2
C-40(16)	-259	97	11,51	191,8

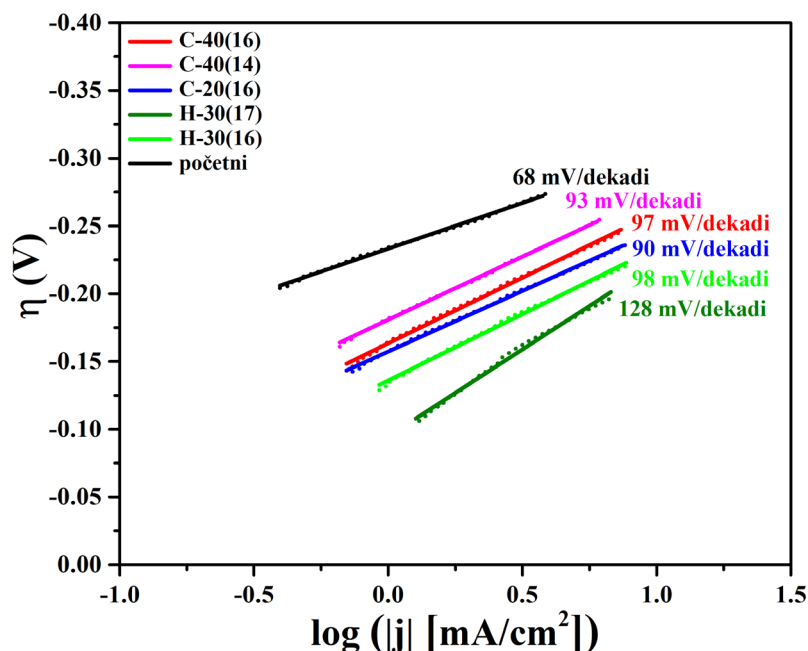
Katalitička aktivnost sintetisanog MoS₂ je uporediva sa podacima iz literature za MoS₂ sa sličnom morfologijom nalik cvetovima. Vrednosti potencijala $E_{10\text{ mA/cm}^2}$ koje su za nanocvetove dobili različiti autori prikazane su u tabeli 8, s tom razlikom da su merenja u ovim radovima vršena u 0,5 M H₂SO₄, i samim tim očekivane su manje vrednosti potencijala $E_{10\text{ mA/cm}^2}$ u odnosu na 0,1 M H₂SO₄ korišćenu u ovoj disertaciji. Katalitička aktivnost hidrotermalno sintetisanog MoS₂ potiče upravo od njegove morfologije nalik cvetovima sa laticama, koja omogućava veliku izloženost katalitički aktivnih mesta elektrolitu. Dalja modifikacija početnog materijala ozračivanjem jonskim snopovima dovodi do promena u materijalu i poboljšane katalitičke aktivnosti, pri čemu je gustina struje na potencijalu od -300 mV kod ozračenog uzorka H-30(17) veća i do 6 puta u odnosu na neozračen uzorak.

Tabela 8. Poređenje elektrohemijskih parametara različitih MoS₂ katalizatora

Uzorak	$E_{10\text{ mA/cm}^2}$ [mV]	Tafelov nagib [mV/dekadi]	C_{dl} [mF/cm ²]	Referenca
Komercijalni MoS ₂	-636	242	0,06	[27]
MoS ₂ nanoslojevi	-407	95	/	[44]
MoS ₂ nanocvetovi	-357 $j=10,96\text{ mA/cm}^2$	/	/	[113]
MoS ₂ nanoslojevi dopirani Ni	-302	66,3	/	[44]
MoS ₂ nanocvetovi	-300 $j=13,8\text{ mA/cm}^2$	52	/	[93]
MoS ₂ nanocvetovi	-255 *	77,7	7,7	[27]
MoS ₂ nanocvetovi	-250	71,2	137	[114]
MoS ₂ nanocvetovi	-238	86	5,58	[115]
Šuplje MoS ₂ nanosfere	-230	64	11,98	[115]
MoS ₂ nanoslojevi	-230	55	4,1	[70]
MoS ₂ nanoslojevi bogati defektima	-200 $j=13\text{ mA/cm}^2$	50	/	[26]
MoS ₂ nanomreža	-160	46	8,5	[70]
Početni MoS ₂	-309 *	68	1,78	Ovaj rad
Ozračen H-30(17)	-213 *	128	7,51	Ovaj rad

* - elektrohemijska merenja su ispitivana u 0,1 M

Kinetika elektrodnih procesa ispitana je korišćenjem Tafelove analize korigovanih polarizacionih krivi. Tafelovi nagibi prikazani na slici 26 dobijeni su linearnim fitovanjem krive zavisnosti nadnapona od $\log|j|$, pri čemu nagib ove krive predstavlja Tafelov nagib. Tafelov nagib početnog MoS₂ iznosi 68 mV/dekadi, dok kod uzoraka ozračenih jonskim snopovima varira između 90 i 128 mV/dekadi, pri čemu najveću vrednost nagiba pokazuje upravo uzorak sa najboljom katalitičkom aktivnošću tj. H-30(17). U literaturi je poznata činjenica da se Tafelovim nagibom ne može uvek jednoznačno odrediti aktivnost sistema i da je potrebno biti oprezan u tumačenju dobijenih rezultata [8,116]. U zavisnosti od materijala, različiti Tafelovi nagibi mogu dovesti do istog potencijala potrebnog da se dostigne određena gustina struje. Osim toga, zavisnost Tafelovog nagiba ne samo od potencijala nego i od stepena pokrivenosti površine, dodatno otežava korišćenje analize i određivanje tačnog mehanizma reakcije [116,117]. Generalno se vrednosti Tafelovog nagiba od oko 120 mV/dekadi dobijaju kada je spori i ograničavajući stupanj procesa Folmerova reakcija, tj. adsorpcija vodonika. Međutim, ovako visoke vrednosti Tafelovog nagiba moguće je dobiti i pri velikom stepenu pokrivenosti površine adsorbovanim atomima vodonika, kada je reakcija Hejrovskog ograničavajući stupanj procesa [117].

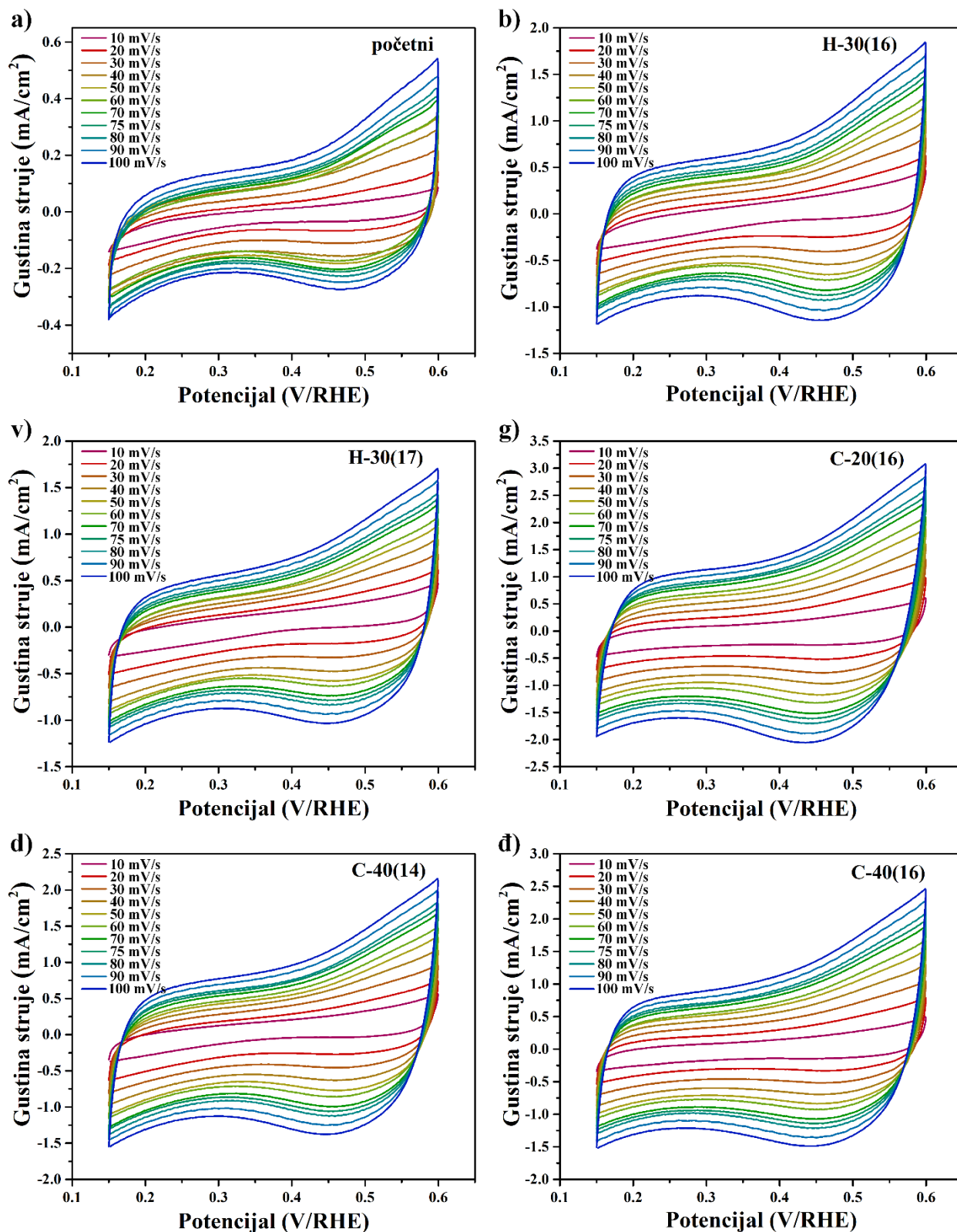


Slika 26. Tafelovi nagibi početnog i ozračenih uzoraka MoS₂

Ciklični voltamogrami početnog i ozračenih uzoraka, snimljeni pri različitim brzinama polarizacije od 10 – 100 mV/s, prikazani su na slici 27a-đ). Može se uočiti da kod svih uzoraka dolazi do porasta gustine struje sa povećanjem brzine snimanja. Radi lakšeg poređenja uzoraka, na slici 28a) prikazani su voltamogrami svih uzoraka snimljeni pri brzini od 50 mV/s. Prilikom ozračivanja jonskim snopovima dolazi do povećanja površine voltamograma u odnosu na početni uzorak, što ukazuje na povećanje specifične kapacitivnosti kod ozračenih uzoraka. Oblik voltamograma je tipičan za neidalne superkondenzatore, pri čemu odsustvo oksido-redukcionih pikova ukazuje na odsustvo sporednih reakcija prilikom cikliranja. Može se primetiti i da ne dolazi do promene oblika voltamograma pri povećanju brzine polarizacije što ukazuje na stabilnost svih uzoraka prilikom cikliranja.

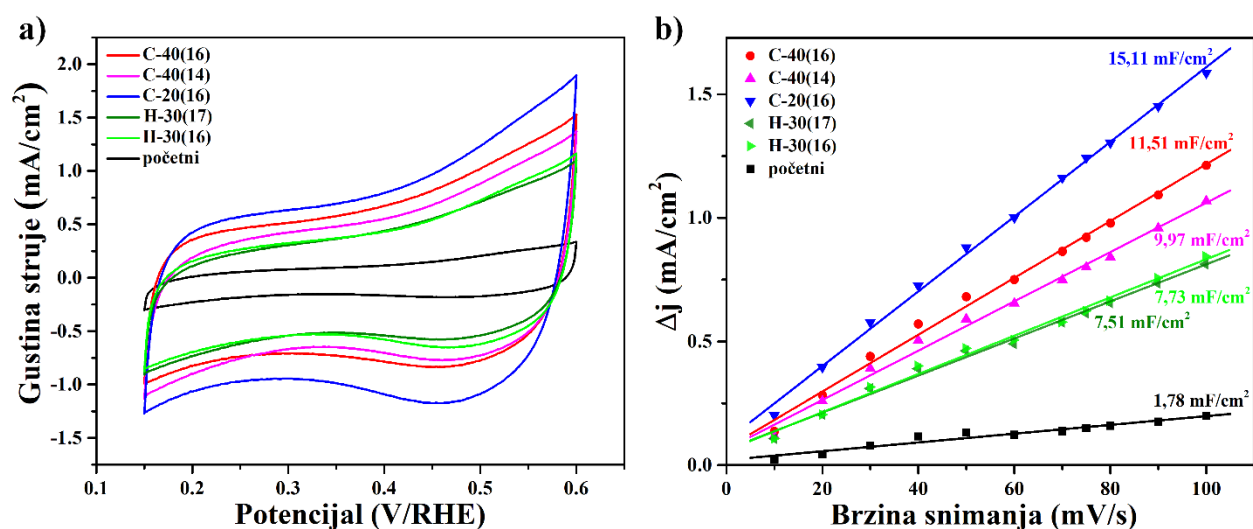
Kako bi voltamogrami bili korišćeni za analizu elektrohemijski aktivne specifične površine (engl. *Electrochemical active Surface Area*, ECSA) cikliranje je vršeno u opsegu potencijala u kojima ne dolazi do elektrodskih reakcija. ECSA predstavlja količinu elektrohemijski aktivnih mesta u

materijalu, koja se nalaze na kontaktu površine elektrode i elektrolita, i direktno je proporcionalna kapacitivnosti dvojnog električnog sloja – C_{dl} [27,118,119].



Slika 27. Ciklični voltamogrami a) početnog i ozračenih uzoraka MoS₂: b) H-30(16), v) H-30(17), g) C-20(16), d) C-40(14) i đ) C-40(16) snimljeni pri brzinama polarizacije od 10 – 100 mV/s

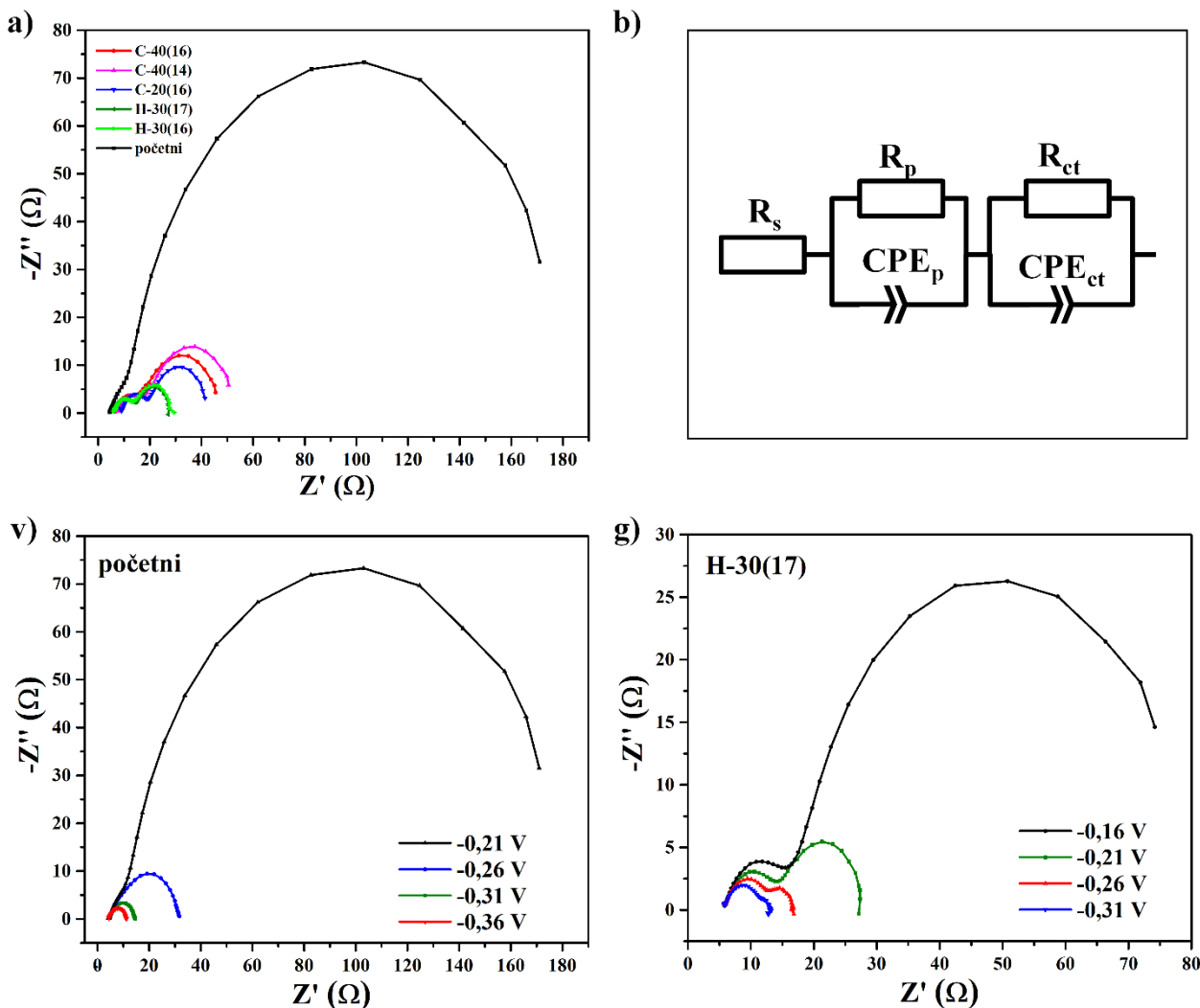
Kapacitivnost dvojnog električnog sloja dobijena je na sledeći način: za svaki uzorak pojedinačno, određena je razlika anodne i katodne gustine struje $\Delta j = (j_a - j_k)/2$ na polovini opsega potencijala, na potencijalu od -375 mV i predstavljena u zavisnosti od brzine polarizacije [27,118,119]. Primenom linearne zavisnosti nad ovim tačkama (slika 28b) dobija se prava čiji nagib predstavlja C_{dl} , a dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 7. Nakon ozračivanja jonskim snopovima dolazi do znatnog povećanja vrednosti C_{dl} od 1,78 mF/cm² kod početnog uzorka, pa do 15,11 mF/cm² kod uzorka C-20(16). Vrednosti ECSA dobijene su deljenjem kapacitivnosti materijala sa vrednošću kapacitivnosti za 1 cm² ravne površine koja kod većine metalnih i poluprovodnih materijala iznosi 60 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [119,120]. Izračunate vrednosti ECSA predstavljene su u tabeli 7. Može se uočiti da su vrednosti C_{dl} i ECSA veće kod uzoraka ozračenih jonima ugljenika nego kod uzoraka ozračenih jonima vodonika. Ovo ukazuje na prisustvo većeg broja aktivnih mesta u uzorcima ozračenim jonima ugljenika, što je u saglasnosti sa brojem šupljina proizvedenih po upadnom jonu, dobijenih prilikom SRIM proračuna (tabela 5). Naime, veći broj prisutnih šupljina dovodi do većih vrednosti ECSA, jer nastaje veći broj aktivnih mesta u materijalu. Međutim, dubinska raspodela ovih šupljina i njihovo prisustvo bliže površini imaju izraženiji uticaj. Stoga, uzorak C-20(16) ispoljava veću vrednost ECSA, iako prema SRIM proračunima proizvodi manje šupljina od uzorka C-40(16), usled toga što se šupljine kod uzorka C-20(16) većinski nalaze u slojevima bližim površini. Slični rezultati dobijeni su pri ozračivanju MgH₂ jonima argona, gde upravo defekti u blizini površine imaju dominantnu ulogu u kinetici desorpcije vodonika [121].



Slika 28. a) Ciklični voltamogrami početnog i ozračenih uzorka MoS₂ snimljeni pri brzini polarizacije od 50 mV/s i b) kapacitivnosti dvojnog električnog sloja (C_{dl}) dobijene primenom linearne zavisnosti na podacima dobijenim iz cikličnih voltamograma sa slika 20a-d)

Analizom do sada dobijenih rezultata mogla bi se očekivati bolja katalitička aktivnost za HER kod uzorka ozračenih jonima ugljenika, što je suprotno dobijenim rezultatima. Detaljnije razumevanje dobijenih rezultata postignuto je upotrebom elektrohemijske impedansne spektroskopije. Elektroдна kinetika početnog i ozračenih uzoraka analizirana je korišćenjem EIS i dobijeni Najkvistovi (*Nyquist*) dijagrami prikazani su na slici 29. Sa slike se može uočiti da se Najkvistovi dijagrami kod svih uzoraka sastoje od dva polukružna luka: manjeg, na višim frekvencijama, i većeg, na nižim frekvencijama. Polukružni luk na višim frekvencijama se pripisuje poroznim osobinama elektrode [122,123] i pri ozračivanju jonskim snopovima ne dolazi do značajnijih promena. Drugi polukružni luk, na nižim frekvencijama, potiče od kinetike procesa izdvajanja vodonika i njegov prečnik varira u zavisnosti od aktivnosti materijala [123–125]. Za razliku od prvog polukruga koji se ne menja pri promeni potencijala, veličina drugog polukružnog

luka znatno zavisi od primenjenog potencijala [123,125], što se može uočiti i na slikama 29v) i g) koje predstavljaju Najkvistove dijagrame snimljene pri različitim potencijalima za početni i uzorak H-30(17). Naime, kako ovaj deo kola opisuje proces prenosa elektrona, pri većim (negativnijim) potencijalima prenos naelektrisanja je znatno brži što dovodi do smanjenja prečnika ovog polukružnog luka.



Slika 29. a) Najkvistovi dijagrami početnog i ozračenih uzoraka MoS₂ snimljeni na potencijalu -0,21 V; b) šema ekvivalentnog električnog kola; Najkvistovi dijagrami snimljeni na različitim potencijalima za v) početni MoS₂ i g) ozračeni uzorak H-30(17)

Dobijeni Najkvistovi dijagrami simulirani su modelom ekvivalentnog električnog kola prikazanom na slici 29b). Kolo se sastoji od dve paralelne grane koje su u serijskoj vezi za otporom rastvora (R_s) koji obuhvata otpore nastale usled prolaska naelektrisanja kroz elektrolit, žice ili kontakte. S obzirom da dobijeni polukružni lukovi nisu idealnog, simetričnog kružnog oblika, za opisivanje kapacitivnosti neidealnog kondenzatora korišćen je element sa konstantnom fazom (engl. *Constant Phase Element*, CPE). Impedansa elementa sa konstantnom fazom data je jednačinom:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0(\omega i)^n} \quad (18)$$

gde je Q_0 koeficijent CPE, a n eksponent koji može biti u opsegu $0 < n < 1$. Ukoliko je $n=1$ radi se o idealnom kondenzatoru, a ako je $n=0$ prethodni izraz se svodi na otpornik.

Jedna paralelna grana koja se sastoji od R_p i CPE_p povezana je sa poroznim osobinama elektrode, dok je druga koju čine R_{ct} i CPE_{ct} povezana sa otporom usled prenosa naelektrisanja na granici faza katalizator/elektrolit. Dobijeni parametri modelovanja sumirani su u tabeli 9.

Može se uočiti da je vrednost otpornosti kod prenosa naelektrisanja (R_{ct}) značajno smanjena kod uzoraka ozračenih jonskim snopovima i dostiže i do 14 puta manju vrednost u odnosu na početni uzorak. Najmanju vrednost R_{ct} pokazuju uzorci ozračeni jonima vodonika. Manje vrednosti ove otpornosti dovode do efikasnijeg prenosa naelektrisanja i posledično bolje katalitičke aktivnosti za HER. Slične rezultate dobili su Sun (*Sun*) i saradnici: pri ozračivanju MoS_2 jonima ugljenika viših energija dolazi do smanjenja prečnika polukružnog luka i samim tim do lakšeg prenosa naelektrisanja [55]. Ovo može biti posledica postojanja strukturnih defekata koji unose nova elektronska stanja i dovode do promena u širini zabranjene zone [126]. Takođe je pokazano da šupljine na mestu atoma sumpora stvaraju nova energetska stanja, koja obezbeđuju lakši prenos valentnih elektrona i poboljšavaju adsorpciju vodonika [127,128]. SRIM proračuni (tabela 5), kao i teorijska predviđanja [54] pokazuju da ozračivanje jonskim snopovima u MoS_2 pretežno dovodi do stvaranja upravo šupljina na mestima atoma sumpora, što povoljno utiče na katalitičku aktivnost.

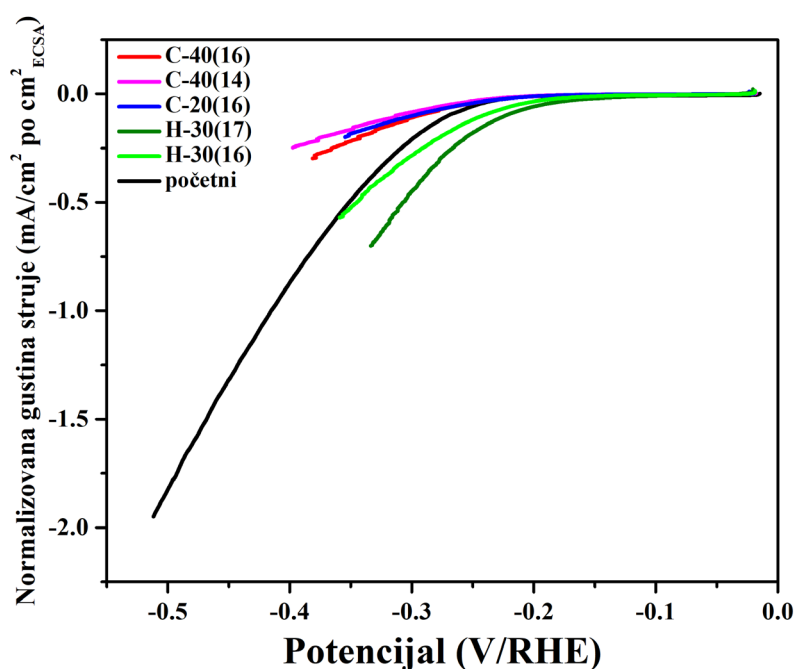
Tabela 9. Parametri dobijeni modelovanjem Najkvistovih dijagrama pomoću ekvivalentnog električnog kola prikazanog na slici 29b)

Uzorak	R_s [Ω]	R_p [Ω]	R_{ct} [Ω]	CPE_{ct} [$10^{-3} s^{n_{ct}}/\Omega$]	CPE_p [$10^{-4} s^{n_p}/\Omega$]	n_{ct}	n_p
Početni	4,304	10,09	166,2	1,84	28,27	0,929	0,653
H-30(16)	5,821	9,62	12,77	9,84	10,89	0,947	0,653
H-30(17)	5,674	9,67	12,14	10,78	6,09	0,923	0,693
C-20(16)	8,760	11,98	21,30	13,45	8,51	0,932	0,697
C-40(14)	7,811	11,62	33,62	9,74	10,67	0,868	0,658
C-40(16)	6,415	11,43	28,90	9,77	14,76	0,880	0,662

Na osnovu svih dosadašnjih rezultata može se zaključiti da ozračivanje jonskim snopovima dovodi do promena u strukturi početnog materijala što ima za posledicu poboljšanje katalitičke aktivnosti za HER. Aktivnost katalizatora zavisi istovremeno od nekoliko faktora: broja aktivnih mesta, kvaliteta odnosno sopstvene katalitičke aktivnosti tih mesta i provodljivosti između ovih mesta, tj. efikasnosti procesa prenosa naelektrisanja [119,124]. Elektrohemijski aktivna specifična površina je direktno proporcionalna broju katalitički aktivnih mesta i količini defekata uvedenih u strukturu materijala. Osim koncentracije defekata, njihovo prisustvo bliže površinskim slojevima dovodi do povećanja ECSA kao što je primećeno kod uzorka C-20(16). Međutim, ovaj uzorak (kao i ostali ozračeni jonima ugljenika) imaju veće otpore prenosa naelektrisanja u poređenju sa uzorcima ozračenim jonima vodonika, što dovodi do nešto lošije katalitičke aktivnosti za HER. Slično ponašanje materijala uočeno je od strane Žanga (*Zhang*) i saradnika gde MoS_2/MoO_3 strukture poseduju veliku ECSA, ali ipak manju aktivnost za HER usled smanjene mogućnosti prenosa naelektrisanja zbog prisustva faze sa manjom provodljivošću [119].

Kako bi se dodatno ispitala unutrašnja aktivnost materijala, odnosno aktivnost materijala u odnosu na količinu aktivnih mesta, polarizacione krive svakog uzorka normirane su sa dobijenim vrednostima ECSA i rezultati su prikazani na slici 30. Ovako dobijene polarizacione krive pokazuju

još jednom superiornu katalitičku aktivnost uzoraka ozračenih jonima vodonika u odnosu na one ozračene jonima ugljenika. Početni uzorak MoS₂ pokazuje iznenađujuće veliku katalitičku aktivnost na normalizovanim krivama, ukazujući na taj način na visoku unutrašnju katalitičku aktivnost prisutnih aktivnih mesta. Međutim, mala količina aktivnih mesta (niske vrednosti ECSA), kao i velike vrednosti otpora prenosa naelektrisanja dovode do otežane rekombinacije H⁺ jona i oslobađanja H₂. Ovakvo ponašanje materijala primećeno je i od strane Tanga (*Tang*) i saradnika gde čist, početni MoS₂ ispoljava najlošiju katalitičku aktivnost za HER iako poseduje veliku aktivnost po aktivnom mestu [124].

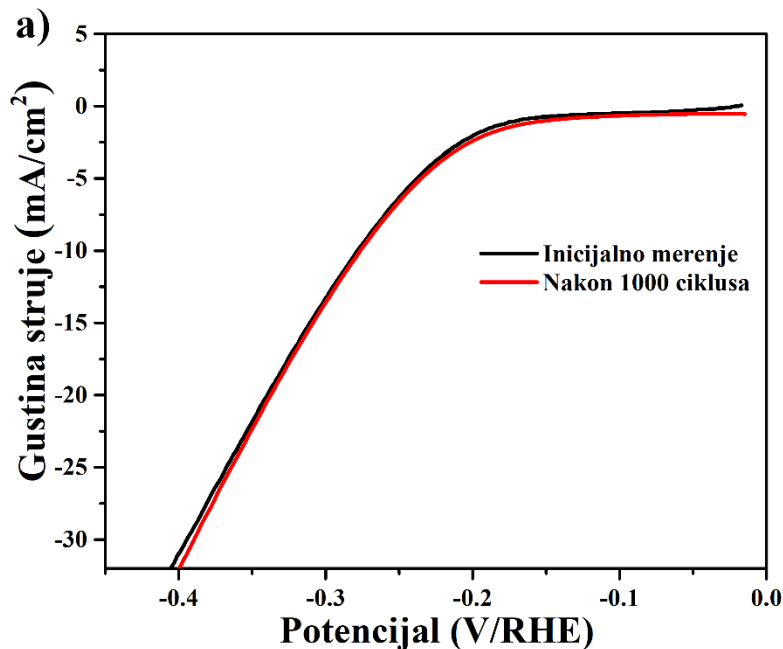


Slika 30. Polarizacione krive početnog i ozračenih uzoraka MoS₂ normalizovane sa dobijenim ECSA vrednostima

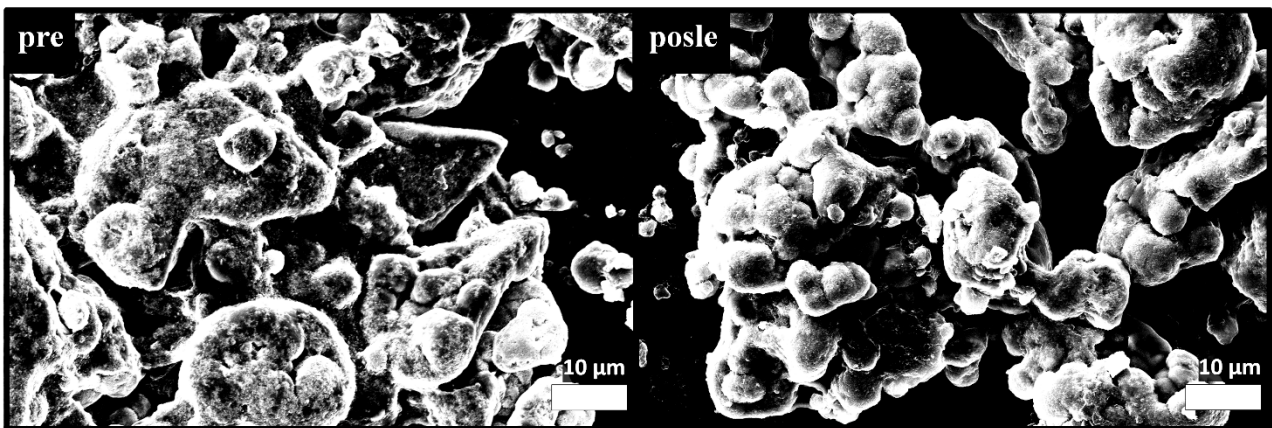
Sa druge strane, prisustvo jako velikog broja defekata dovodi do smanjenja provodljivosti unutar slojeva [93]. Zbog toga u uzorcima ozračenim jonima ugljenika, koji poseduju veći broj defekata, dolazi do lošijeg procesa prenosa naelektrisanja u poređenju sa uzorcima ozračenim jonima vodonika, što je i zaključeno korišćenjem EIS analize. Zavisnost provodljivosti MoS₂ od korišćenog fluensa pri ozračivanju jonima helijuma ispitivali su Foks i saradnici [58]: pri povećanju fluensa, uočeno je najpre blago povećanje provodljivosti, koje je potom praćeno naglim smanjenjem i dostizanjem vrednosti provodljivosti koje odgovaraju izolatorima. Sa daljim povećanjem fluensa dolazi do ponovnog rasta provodljivosti i dostizanja vrednosti koje su karakteristične za metalne provodnike, nakon čega provodljivost ponovo opada. Oni su zaključili da uvođenje strukturnih defekata dovodi do porasta provodljivosti materijala sa porastom fluensa upadnih jona ukoliko je očuvana kristalna struktura. Iznad određenog fluensa dolazi do nastajanja neuređenih domena i amorfizacije strukture MoS₂ dovodeći do porasta električne otpornosti.

Stoga, kako bi se postigla što bolja katalitička aktivnost materijala za HER potrebno je naći optimalne vrednosti ECSA i brzine prenosa naelektrisanja. Dobijeni rezultati ukazuju da uzorci koji su strukturno sličniji početnom, neozračenom uzorku MoS₂, tj. uzorci sa manjom količinom defekata, pokazuju bolju katalitičku aktivnost za HER usled izraženijeg uticaja poboljšanja procesa prenosa naelektrisanja u poređenju sa povećanjem ECSA.

Osim katalitičke aktivnosti, bitan parametar jeste i stabilnost katalizatora pri dugoročnom korišćenju. Stoga je uzorak koji je pokazao najbolju katalitičku aktivnost, H-30(17), izabran za poređenje polarizacionih kriva pre i nakon 1000 uzastopnih ciklusa ciklične voltametrije (slika 31a). Može se uočiti da katalizator zadržava svoju početnu aktivnost, ukazujući na odličnu stabilnost i izdržljivost tokom dugoročnog rada. Dobra stabilnost katalizatora, bez razlaganja i promena u morfologiji takođe je potvrđena na SEM mikrografijama prikazanim na slici 31b).



b)



Slika 31. a) Polarizacione krive uzorka H-30(17) merene pre i nakon 1000 uzastopnih ciklusa i
b) SEM mikrografije elektrode sa nanosenim uzorkom H-30(17)
pre merenja i nakon 1000 ciklusa

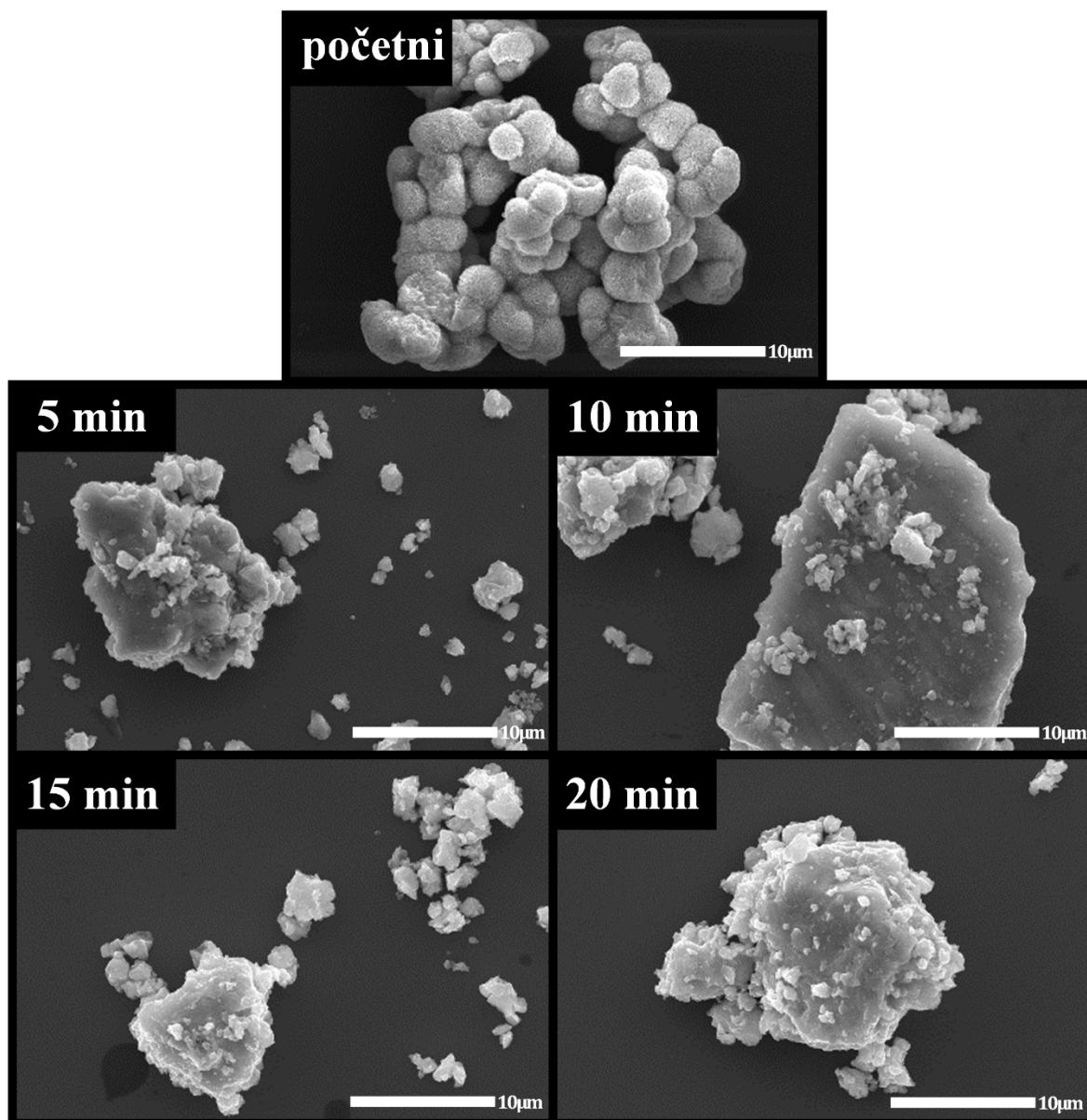
4.3. Mehanohemijska modifikacija materijala

4.3.1. Mehanohemijska modifikacija MoS₂

Prethodno hidrotermalno sintetisan molibden-disulfid (poglavlje 4.1.) korišćen je kao početni uzorak za mehanohemijsku modifikaciju i pripremu kompozita sa grafen-oksidom i bizmut-selenidom. Kako bi se ispitaio uticaj mehanohemijskog postupka na sam MoS₂ i odredili optimalni uslovi mlevenja, najpre je samostalno mehanohemijski modifikovan MoS₂ tokom različitih vremenskih intervala mlevenja: 5, 10, 15 i 20 minuta.

4.3.1.1. Morfološka i strukturna karakterizacija

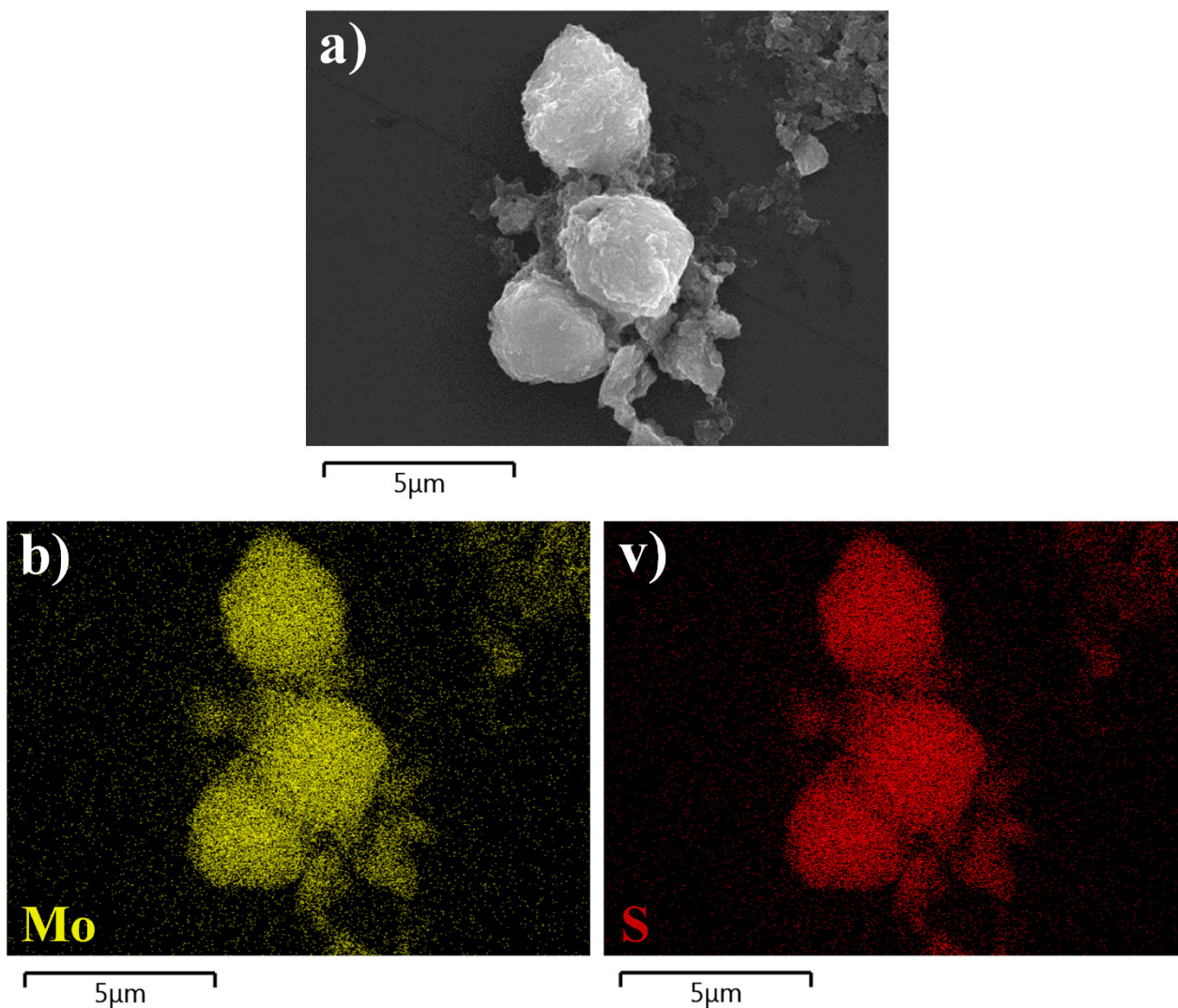
Na slici 32 prikazana je morfologija početnog i uzoraka MoS₂ nakon mlevenja tokom različitih vremenskih intervala.



Slika 32. SEM mikrografije početnog i uzoraka MoS₂ mlevenih 5, 10, 15 i 20 minuta

Mehanohemijaska modifikacija ima izrazit uticaj na morfologiju uzorka. Može se uočiti da već nakon 5 minuta mlevenja dolazi do znatnih promena morfologije: karakteristične sferne strukture nalik cvetovima se više ne mogu uočiti jer dolazi do njihovog lomljenja i deformisanja usled intenzivnih udara tokom visokoenergetskog mlevenja. Odlomljeni delovi su spojeni u veće aglomerate nepravilnih dimenzija i oblika, dok se takođe može uočiti i prisustvo dosta manjih fragmenata. Sa povećanjem vremena mlevenja, ne mogu se uočiti razlike između uzoraka, s obzirom da su kod svih uzoraka prisutni veći aglomerati i manji fragmenti.

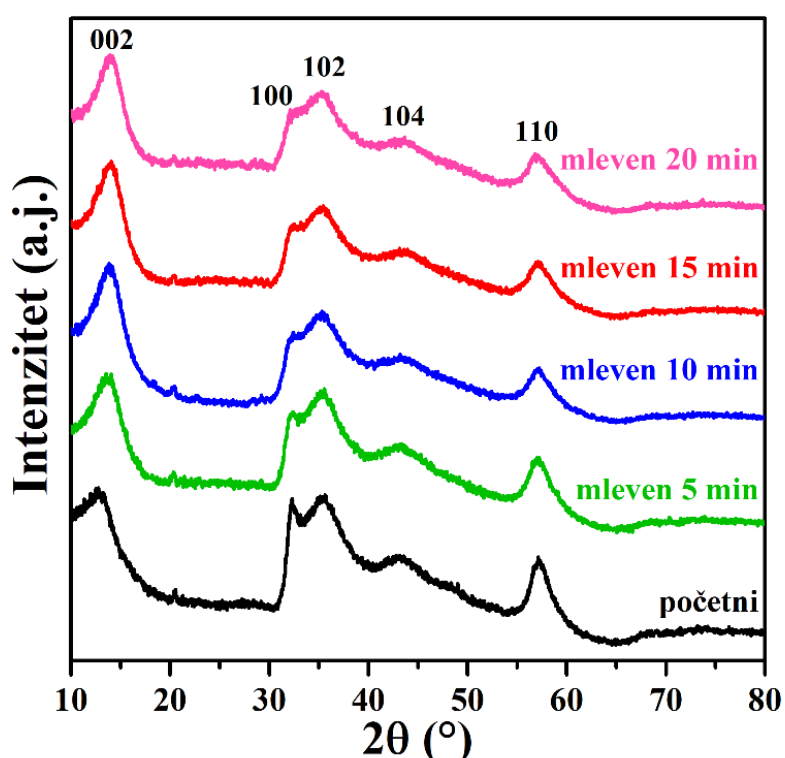
Prostorna raspodela (mapiranje) hemijskog sastava uzorka mlevenog 15 minuta, analizirana EDXS metodom, prikazana je na slici 33. EDXS mapiranje prikazano na slici 33 b,v) pokazuju homogenu raspodelu Mo i S po celjoj površini uzorka. Takođe, analiza na različitim mestima na površini uzorka pokazuje odnos Mo i S koji odgovara stehiometrijskom odnosu u MoS_2 .



Slika 33. a) SEM mikrografija uzorka mlevenog 15 minuta i odgovarajuće EDXS mapiranje elementa b) molibdena i v) sumpora

Difraktogrami početnog i uzorka MoS_2 nakon mlevenja tokom različitih vremenskih intervala prikazani su na slici 34. Svi uočeni difrakcioni maksimumi potiču od 2H faze MoS_2 i prilikom mlevenja ne dolazi do pojave novih faza. Može se uočiti da u opsegu 2θ vrednosti od 30° do 60° kod mlevenih uzoraka dolazi do smanjenja intenziteta i širenja difrakcionih maksimuma, u odnosu na početni uzorak. Ove promene u materijalu ukazuju na prisustvo neuređenijih struktura i

strukturnih defekata [129], koje nastaju kao posledica visokoenergetskog mlevenja. FWHM difrakcionog maksimuma koji se nalazi na oko $57,1^\circ$ i koji potiče od refleksija sa (110) ravni povećava se sa $1,8^\circ$ kod početnog uzorka, na $2,16^\circ$ u slučaju uzorka mlevenog 15 minuta (tabela 10). Sje (*Xie*) i saradnici su pokazali da je širenje ovog difrakcionog maksimuma prouzrokovano prisustvom povećanog broja defekata u strukturi i formiranjem nanometarskih domena duž bazalne ravni [26]. Pored toga, može se uočiti da kod mlevenih uzoraka dolazi i do pomeranja položaja difrakcionog maksimuma koji potiče od refleksija sa (002) ravni. Kod početnog uzorka ovaj maksimum se nalazi na $12,80^\circ$, dok se sa povećanjem vremena mlevenja on pomera ka većim 2θ vrednostima (tabela 10), dostižući maksimum od $14,05^\circ$ kod uzorka mlevenog tokom 20 minuta. Kako je ovaj maksimum povezan sa slaganjem slojeva MoS₂ duž pravca c-ose, njegovo pomeranje ka većim vrednostima 2θ i sužavanje ukazuje na povećanje broja slojeva duž (002) pravca i posledično povećanje debljine [66,130]. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa opažanjima uočenim na SEM mikrografijama (slika 32) gde se vidi da dolazi do povećane aglomeracije otkinutih nanolistova i stapanja cvetnih struktura.

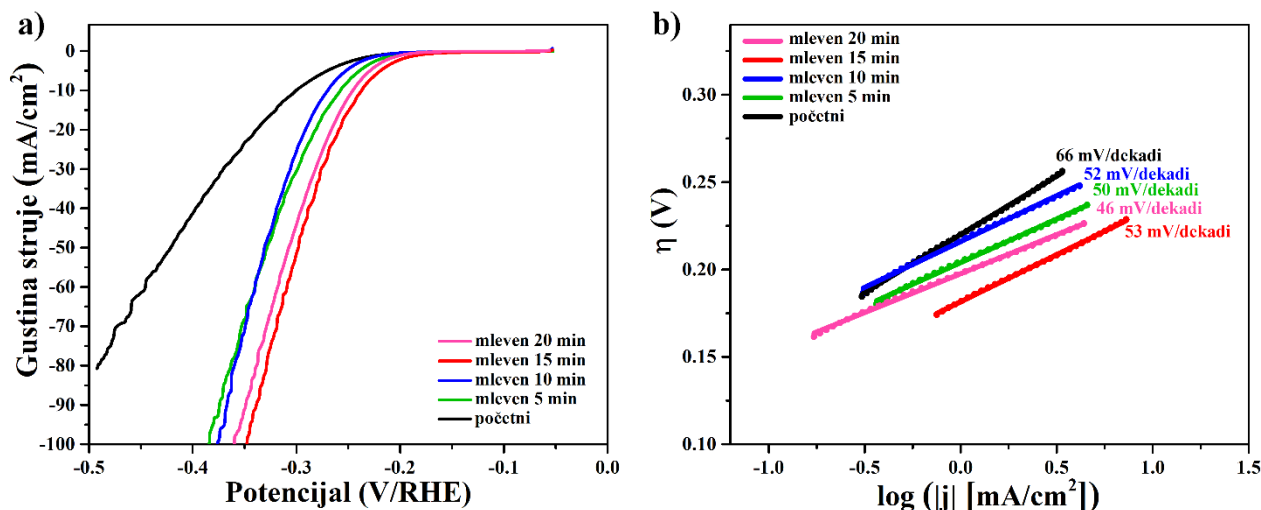


Slika 34. Difraktogrami početnog i uzorka MoS₂ mlevenih 5, 10, 15 i 20 minuta

4.3.1.2. Elektrohemijaska karakterizacija

U cilju ispitivanja uticaja mehanohemijske modifikacije i dužine vremenskog intervala mlevenja na katalitičku aktivnost MoS₂ za HER, na slici 35a) upoređene su polarizacione krive početnog i mlevenih uzoraka. Nad svim polarizacionim krivama je primenjena 90% *i*R_s-korekcija kako bi prikazana katalitička aktivnost direktno odražavala sopstvene karakteristike katalizatora. Može se uočiti da mlevenje dovodi do znatnog poboljšanja katalitičke aktivnosti i povećanja gustine struje pri istim vrednostima potencijala u odnosu na početni uzorak. Pri povećanju dužine vremenskog intervala mlevenja povećava se i katalitička aktivnost materijala i dostiže najbolja vrednost pri mlevenju u trajanju od 15 minuta. Sa daljim produženjem vremenskog intervala mlevenja, dolazi do blagog opadanja katalitičke aktivnosti i smanjenja gustina struje. Potencijal

potreban da se dostigne gustina struje od 10 mA/cm^2 ($E_{10 \text{ mA/cm}^2}$) pomenen je sa -300 mV kod početnog uzorka, na -238 mV kod uzorka mlevenog tokom 15 minuta (tabela 10). Ovakvi rezultati su posledica intenzivnih sila i udara tokom visokoenergetskog mlevenja, što dovodi do stvaranja defekata u strukturi primećenih na osnovu difraktograma ovih uzoraka (slika 34) koji služe kao katalitički aktivna mesta. Primećene promene morfologije koje obuhvataju lomljenje sfernih struktura mogu imati za posledicu stvaranje dodatnog broja aktivnih ivica i posledično povećanje katalitičke aktivnosti mehanohemijski modifikovanih materijala za HER.



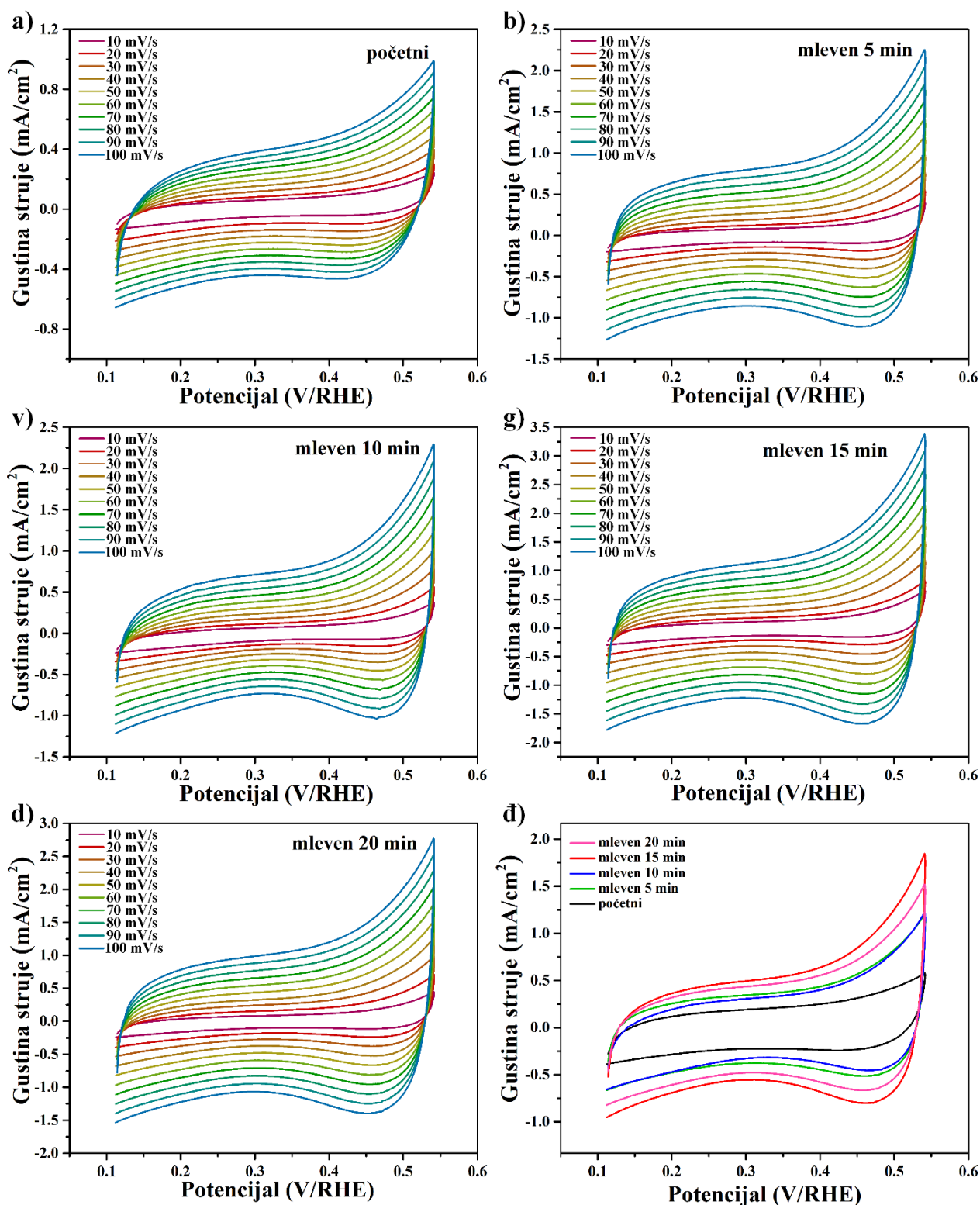
Slika 35. a) Polarizacione krive početnog i uzorka MoS_2 mlevenih 5, 10, 15 i 20 minuta, korigovane sa $90\% iR_s$ -korekcijom i b) odgovarajući Tafelovi nagibi

Kinetika i mehanizam elektrodnog procesa ispitani su Tafelovom analizom i dobijeni Tafelovi nagibi prikazani su na slici 35b) i u tabeli 10. Tafelov nagib početnog uzorka iznosi 66 mV/dekadi , dok kod uzorka mlevenih tokom različitih vremenskih intervala dolazi do smanjenja Tafelovih nagiba, što odgovara uočenim većim gustinama struje kod ovih uzoraka. Smanjenje Tafelovih nagiba kod mlevenih uzoraka ukazuje na bržu kinetiku procesa i poboljšanu katalitičku aktivnost. Na osnovu dobijenih vrednosti nagiba, može se zaključiti da reakcija podleže Folmer–Hejrovskom mehanizmu, sa relativno brzom adsorpcijom vodonika i otežanom reakcijom desorpcije.

Tabela 10. Strukturni i elektrohemijski parametri početnog i uzorka MoS_2 mlevenih 5, 10, 15 i 20 minuta

Uzorak	$2\theta_{(002)}$ [°]	FWHM (110) [°]	$E_{10 \text{ mA/cm}^2}$ [mV]	Tafelov nagib [mV/dekadi]	C_{dl} [mF/cm ²]	ECSA [cm ² _{ECSA}]
Početni	12,80	1,8	-300	66	4,10	68,3
Mleven 5 min	13,72	2,03	-258	50	8,59	143,2
Mleven 10 min	13,91	2,15	-270	52	7,34	122,3
Mleven 15 min	14,01	2,16	-238	53	12,23	203,8
Mleven 20 min	14,05	2,14	-246	46	10,80	180,0

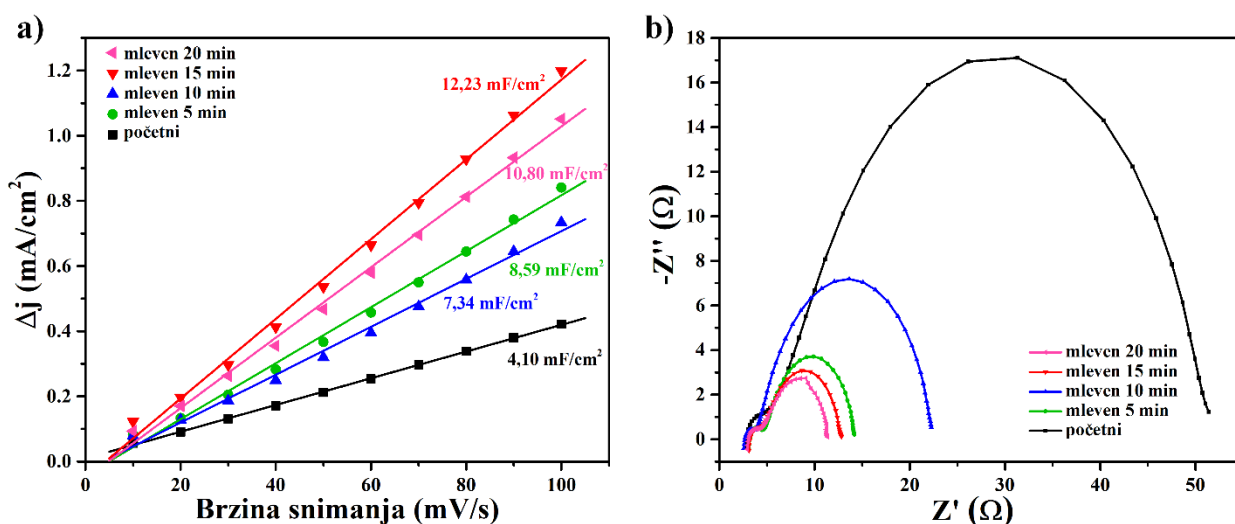
Elektrohemijski aktivna specifična površina ispitana je korišćenjem ciklične voltametrije, postupkom opisanim u poglavlju 4.2.3. Ciklični voltamogrami svih uzoraka, snimljeni pri različitim brzinama polarizacije od 10 – 100 mV/s, prikazani su na slici 36a-d). Uzorci nakon mlevenja, kao i početni uzorak, pokazuju ponašanje neidealnih superkondenzatora, kao i odsustvo sporednih reakcija.



Slika 36. Ciklični voltamogrami a) početnog i b-d) uzoraka MoS₂ mlevenih 5, 10, 15 i 20 minuta snimljeni pri brzinama polarizacije od 10 – 100 mV/s; đ) ciklični voltamogrami svih uzoraka snimljeni pri brzini polarizacije od 50 mV/s

Na slici 36d) prikazani su, radi lakšeg međusobnog poređenja, voltamogrami svih uzoraka snimljeni pri brzini od 50 mV/s. Može se uočiti da mlevenje dovodi do povećanja specifične kapacitivnosti uzoraka, koja raste sa povećanjem dužine vremenskog intervala mlevenja i dostiže maksimalnu vrednost pri mlevenju u trajanju od 15 minuta, nakon čega dolazi do blagog pada sa daljim povećanjem vremena mlevenja. Na isti način se menjaju i kapacitivnost dvojnog električnog sloja i ECSA (slika 37a) i tabela 10). Naime, sa povećanjem dužine vremena mlevenja dolazi do stvaranja sve većeg broja defekata i katalitički aktivnih mesta, što utiče na porast aktivnosti. Osim toga, poboljšana katalitička aktivnosti može biti posledica povećane količine i dostupnosti ivica u materijalu nastalih usled lomljenja i smanjenja veličine čestica tokom mlevenja, kao što je primećeno pri mlevenju makroskopskog MoS₂ [68,131]. Kantarela (*Cantarella*) i saradnicu su uočili da je adsorpcioni kapacitet mlevenog MoS₂ (za adsorpciju zagađivača iz vode) znatno povećan usled povećanja specifične površine i prisustva više aktivnih mesta za adsorpciju [132].

Međutim, pri mlevenju u trajanju od 20 minuta dolazi do pada vrednosti ECSA, što ukazuje na smanjenje broja aktivnih mesta kod ovog uzorka. Ovakav rezultat može biti posledica povišene aglomeracije usled povećanja broja slojeva duž (002) pravca, što je primećeno tokom analize difraktograma (slika 34).



Slika 37. a) Kapacitivnosti dvojnog električnog sloja (C_{dl}) dobijene na osnovu cikličnih voltamograma na slici 36a-d) i b) Najkvistovi dijagrami početnog i uzorka MoS₂ mlevenih 5, 10, 15 i 20 minuta, snimljeni na potencijalu -0,25 V

Uticaj dužine vremenskog intervala mlevenja na procese prenosa naelektrisanja može se videti na Najkvistovim dijagramima prikazanim na slici 37b). Naime, kako je ranije detaljno objašnjeno u poglavlju 4.2.3., Najkvistovi dijagrami MoS₂ (kako početnog, tako i modifikovanih) sastoje se od dva polukružna luka, od kojih manji potiče od poroznih osobina elektrode, a drugi, veći od procesa prenosa naelektrisanja. Ovi dijagrami simulirani su modelom ekvivalentnog električnog kola prethodno prikazanom na slici 29b). Može se uočiti (tabela 11) da kod mlevenih uzoraka dolazi do znatnog smanjenja otpornosti prilikom procesa prenosa naelektrisanja (R_{ct}). Shodno tome, poboljšana katalitička aktivnost ovih uzoraka ne potiče samo od povećanog broja defekata i aktivnih mesta, već i od efikasnijeg prenosa naelektrisanja. Vang (*Wang*) i saradnici su uočili da prisustvo defekata i povećano slaganje slojeva duž pravca (002) ravni, koje je povezano sa većim brojem aktivnih mesta, jesu poželjni za poboljšanje katalitičkih svojstava materijala, ali i da preveliki broj slojeva kao i defekata ima negativan uticaj na sopstvenu otpornost materijala i posledično pogoršava katalitičku aktivnost [93].

Kako ukupna katalitička aktivnost zavisi od sinergijskog delovanja ovih različitih faktora, potrebno je pronaći balans među njima kako bi se dobili optimalni uslovi i postigla što bolja katalitička aktivnost. Uzorak mleven tokom 20 minuta pokazuje najmanje vrednosti otpornosti pri prenosu naelektrisanja, ali istovremeno ima i manju vrednost ECSA, što dovodi do nešto lošije katalitičke aktivnosti. Shodno tome, za pripremu kompozita molibden-disulfida sa GO i Bi₂Se₃ odabrano je vreme mlevenja od **15 minuta** zbog pokazane najbolje katalitičke aktivnosti, sa najvećom ECSA, uz malu otpornost pri procesu prenosa naelektrisanja.

Tabela 11. Parametri dobijeni modelovanjem Najkvistovih dijagrama pomoću ekvivalentnog električnog kola prikazanog na slici 29b)

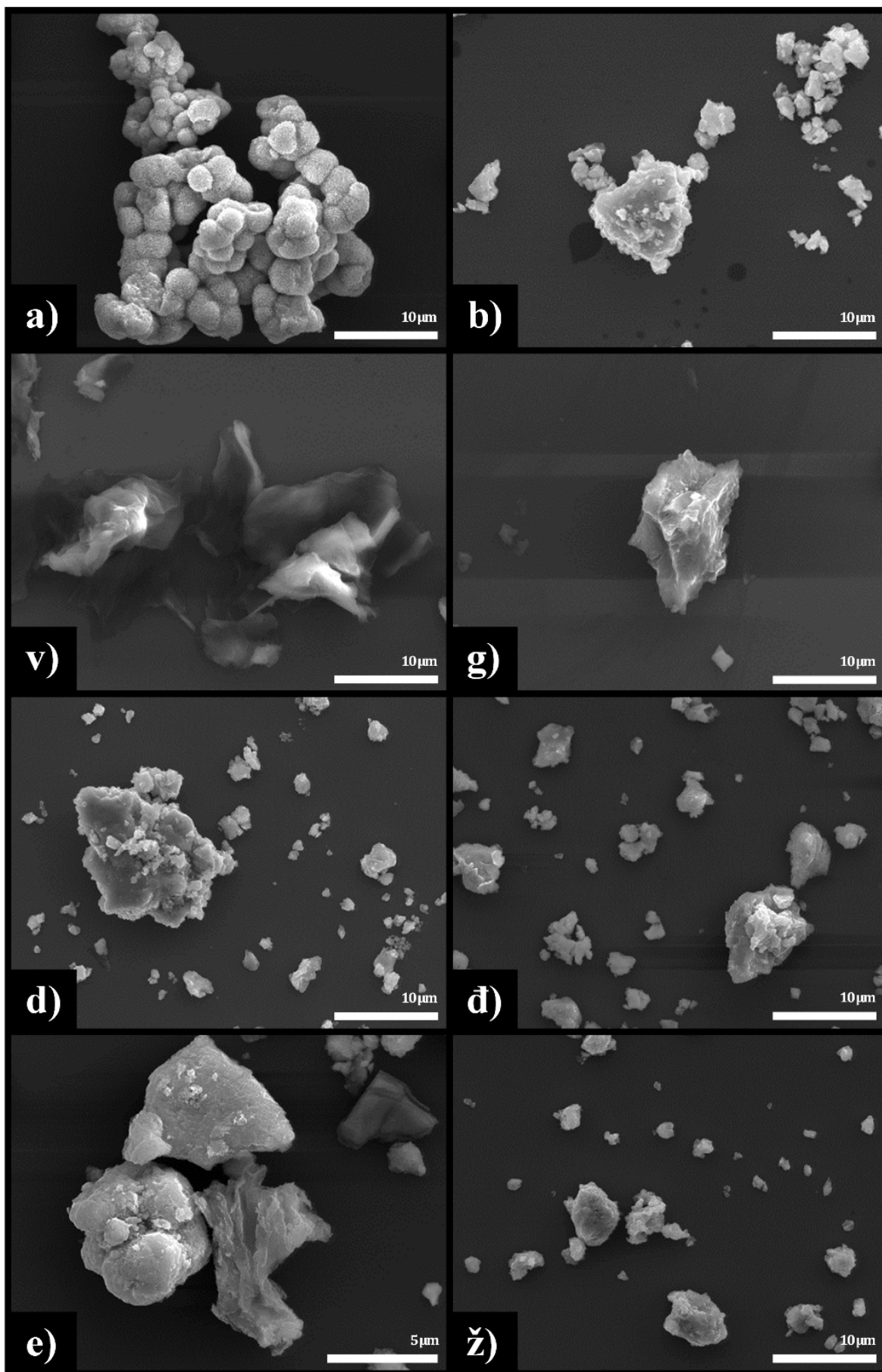
Uzorak	R _s [Ω]	R _p [Ω]	R _{ct} [Ω]	CPE _{ct} [10 ⁻³ s ^{n_{ct}} /Ω]	CPE _p [10 ⁻⁴ s ^{n_p} /Ω]	n _{ct}	n _p
Početni	2,809	3,27	46,28	1,26	1,70	0,786	0,746
Mleven 5 min	3,254	1,44	9,68	4,75	0,67	0,809	0,864
Mleven 10 min	2,734	1,21	18,81	3,16	0,89	0,809	0,855
Mleven 15 min	3,244	1,34	8,24	3,39	1,57	0,802	0,838
Mleven 20 min	3,095	1,43	7,03	4,74	1,66	0,783	0,810

4.3.2. Mehanohemijaska modifikacija kompozita MoS₂/GO

U cilju ispitivanja uticaja različitog udela GO na svojstva kompozita MoS₂/GO, pripremljeni su kompoziti čistog, nemlevenog MoS₂ sa masenim udelima GO od 5, 10 i 20 %. Kompoziti su mehanohemijaski modifikovani tokom vremenskog intervala od 15 minuta. Da bi se utvrdio uticaj mehaničkog mlevenja na strukturu i disperziju GO u kompozitu, dodatno su analizirani i čist 15 minuta mleven GO i uzorak dobijen mešanjem MoS₂ i 20 mas.% GO. Pregled nomenklature svih analiziranih uzoraka prikazan je u tabeli 4 u poglavlju 3.3.

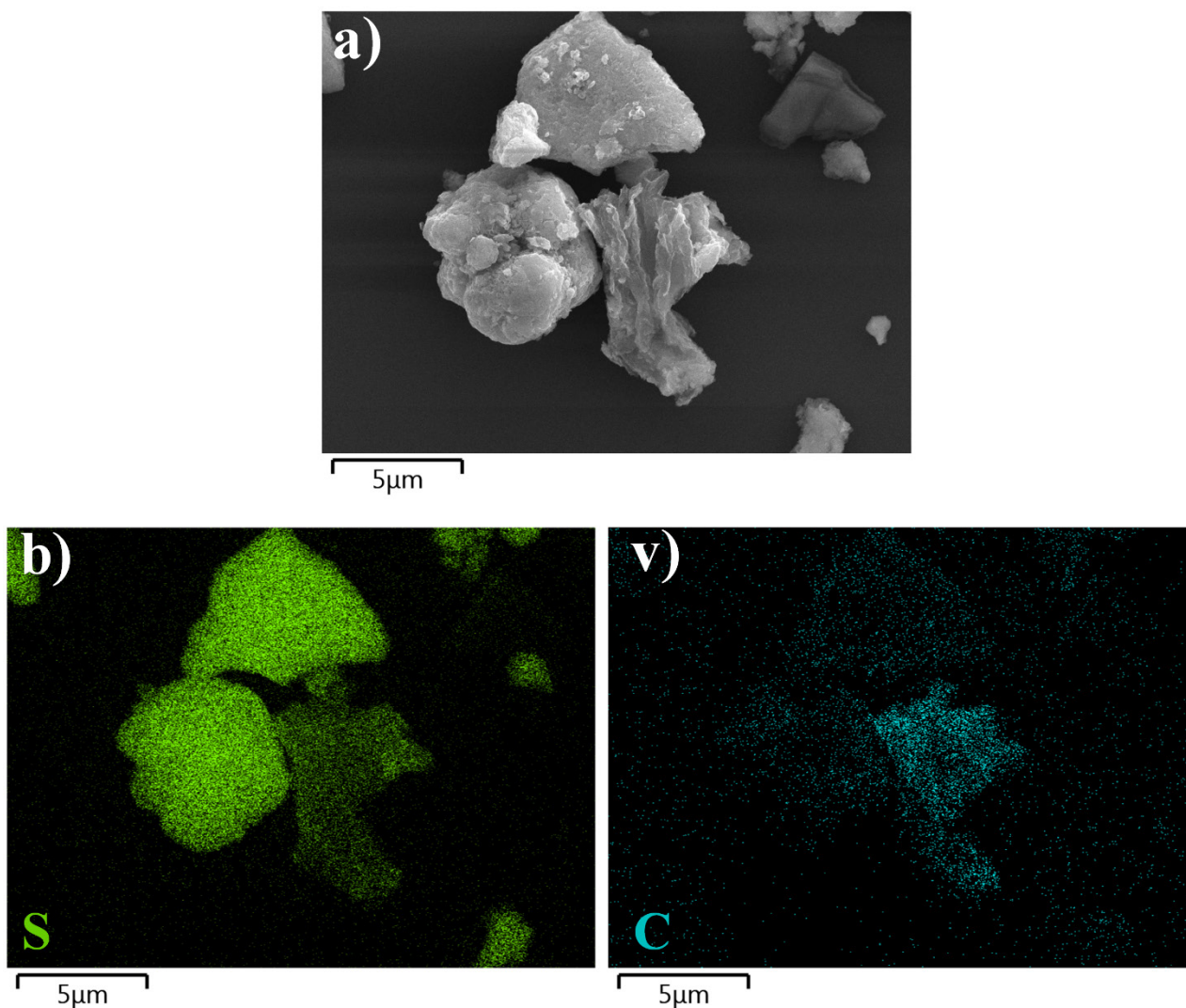
4.3.2.1. Morfološka i strukturna karakterizacija

Morfologija zasebnih konstituenata MoS₂ i GO pre i nakon mehanohemijske modifikacije, mlevenih kompozita sa različitim udelima GO, kao i nemlevene smeše MoS₂ sa 20 mas.% GO prikazana je na slici 38. Početni MoS₂ je u obliku sfernih struktura nalik cvetovima, koje su nakon mlevenja narušene, pri čemu je došlo do stvaranja aglomerata nepravilnih veličina i oblika (slika 38a,b). U početnom GO se može uočiti struktura naboranih slojeva ovog materijala. Može se zaključiti da prilikom mlevenja dolazi do spajanja ovih slojeva u veće čestice (slika 38v,g). U nemlevenoj smeši MoS₂ sa 20 mas.% GO, pre mehanohemijske modifikacije, mogu se razlikovati konstituenti (slika 38e): MoS₂ se može prepoznati po obliku karakterističnih cvetnih struktura, dok je morfologija GO u obliku talasastih listova. Identifikacija ovih faza potvrđena je EDXS analizom prikazanom na slici 39. Prostorna raspodela (mapiranje) hemijskog sastava pokazuje najveću gustinu sumpora upravo na mestu uočenih cvetnih struktura (slika 39b). Sa druge strane, iako se ugljenik detektuje u tragovima po gotovo celoj površini vidnog polja, usled njegovog nanošenja iz atmosfere komore, ipak je najveća gustina ugljenika upravo na mestu slojevitih struktura (slika 39v).



Slika 38. SEM mikrografije a) početnog MoS₂, b) mlevenog MoS₂, v) početnog GO, g) mlevenog GO, d) mlevenog MoS₂/GO-5%, đ) mlevenog MoS₂/GO-10%, e) nemlevene smeše MoS₂/GO-20% i ž) mlevenog MoS₂/GO-20%

Nakon mehanohemijske modifikacije materijala više nije moguće razlikovati konstituente (ni vizuelno ni putem EDXS analize) usled prisustva aglomerisanih struktura i njihove homegenizacije tokom mlevenja. Pored toga, sa povećanjem udela GO ne mogu se uočiti međusobne razlike u morfologiji uzoraka (slika 38d,đ,ž).

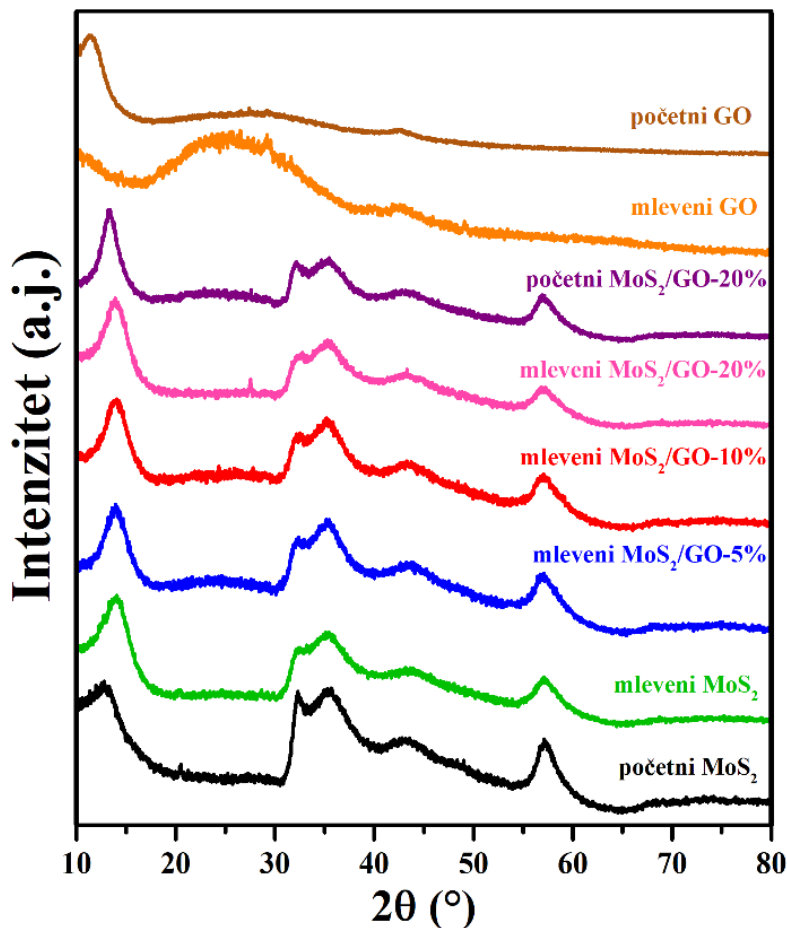


Slika 39. a) SEM mikrografija nemlevene smeše MoS₂/GO-20% i odgovarajuće EDXS mapiranje elementa b) sumpora i v) ugljenika

Difraktogrami zasebnih konstituenata MoS₂ i GO pre i nakon mehanohemijske modifikacije, mlevenih kompozita sa različitim udelima GO, kao i nemlevene smeše MoS₂ sa 20 mas.% GO prikazani su na slici 40. Na difraktogramima kompozita sa različitim udelom GO mogu se uočiti samo maksimumi koji potiču od 2H-MoS₂ faze. Kao i pri mlevenju čistog MoS₂ i u mlevenim kompozitima dolazi do pomeranja difrakcionog maksimuma koji potiče od refleksija sa (002) ravni MoS₂ ka većim 2θ vrednostima (tabela 12). Ove vrednosti se poklapaju sa 2θ vrednostima mlevenog MoS₂, te se stoga može zaključiti da prisustvo GO u kompozitima ne utiče dodatno na promenu međuravanskog rastojanja i povećanje broja slojeva MoS₂ tokom mlevenja. Smanjenje intenziteta i širenje ostalih difrakcionih maksimuma MoS₂ je u skladu sa već uočenim promenama kod zasebno mlevenog MoS₂ (slika 34), čime je potvrđeno prisustvo defektne strukture u poređenju sa početnim MoS₂.

Difraktogram GO pokazuje jedan izraženi maksimum na 11,41° koji je karakterističan za refleksiju sa (200) ravni slojeva GO [73]. Prilikom mlevenja dolazi do gubitka ovog maksimuma, što

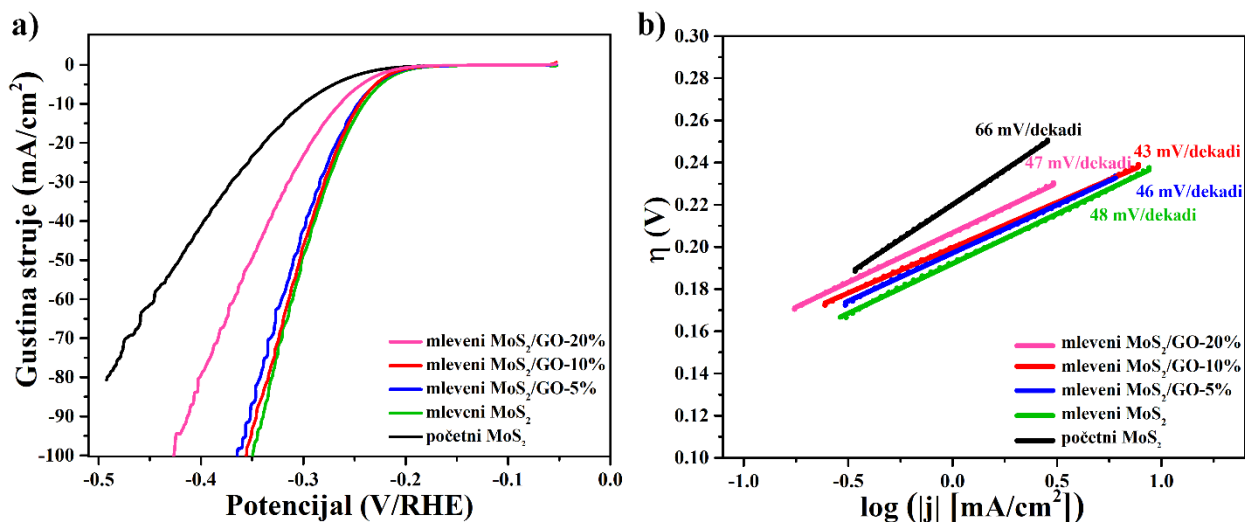
potiče od strukturne modifikacije materijala do amornog ugljenika za koji je karakteristična pojava širokog maksimuma na oko 25° [133]. Difrakcioni maksimumi koji potiču od GO ne mogu se uočiti na difraktogramima kompozitima, verovatno usled malog udela GO i njegove dobre disperzije, kao i intenzivnijih refleksija MoS_2 .



Slika 40. Difraktogrami početnih i mlevenih uzoraka MoS_2 i GO, mlevenih kompozita sa 5, 10 i 20 mas.% GO i nemlevene smeše MoS_2 sa 20 mas.% GO

4.3.2.2. Elektrohemijska karakterizacija

Uticao udela GO u kompozitu na katalitičku aktivnost materijala za HER ispitan je upotrebom linearne voltametrije. Dobijene iR_s -korigovane polarizacione krive i odgovarajući Tafelovi nagibi prikazani su na slici 41. Može se uočiti da dodatak 5 i 10 mas.% GO u kompozit gotovo ne utiče na katalitičku aktivnost, jer vrednosti potencijala $E_{10\text{mA}/\text{cm}^2}$ ostaju oko -240 mV, kao što je uočeno za uzorak čistog MoS_2 koji je mleven 15 minuta (tabela 12). Dalje povećanje udela GO ima izrazito negativan uticaj i dovodi do znatnog smanjenja katalitičke aktivnosti, sa pomeranjem potencijala $E_{10\text{mA}/\text{cm}^2}$ na -264 mV. Međutim, Tafelovi nagibi i dalje ostaju izrazito mali, čak i kod kompozita sa udelom od 20 mas.% GO gde iznosi 47 mV/dekadi. Ovako male vrednosti Tafelovog nagiba ukazuju da dominantni uticaj na katalitičku aktivnost kompozita i mehanizam reakcije potiče upravo od MoS_2 , što je i očekivano jer GO ima znatno manju katalitičku aktivnost za HER.

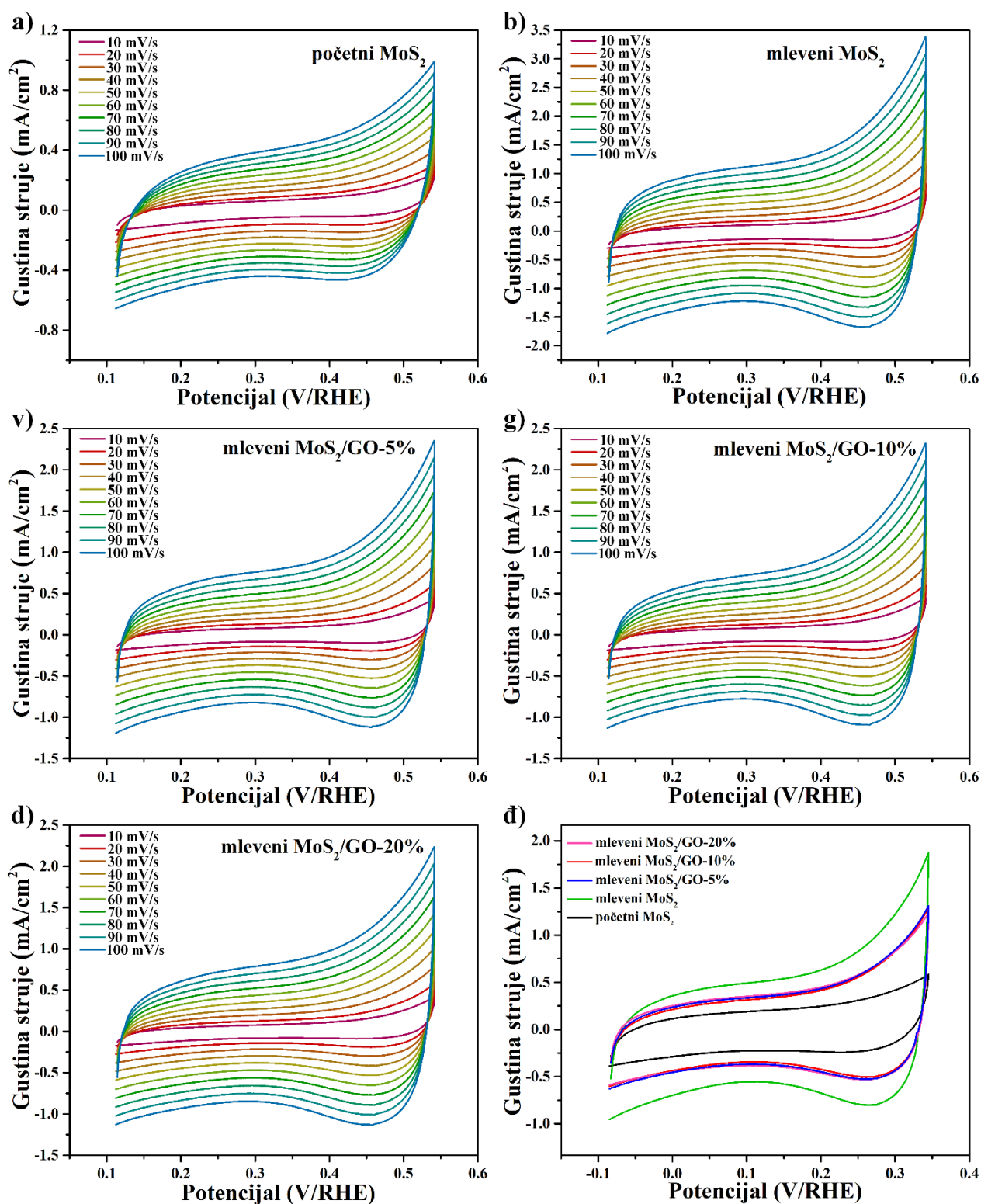


Slika 41. a) Polarizacione krive početnog i mlevenog MoS₂ i mlevenih kompozita sa 5, 10 i 20 mas.% GO, korigovane sa 90% iR_s -korekcijom i b) odgovarajući Tafelovi nagibi

Tabela 12. Strukturni i elektrohemijski parametri početnog i mlevenog MoS₂, i mlevenih kompozita sa 5, 10 i 20 mas.% GO

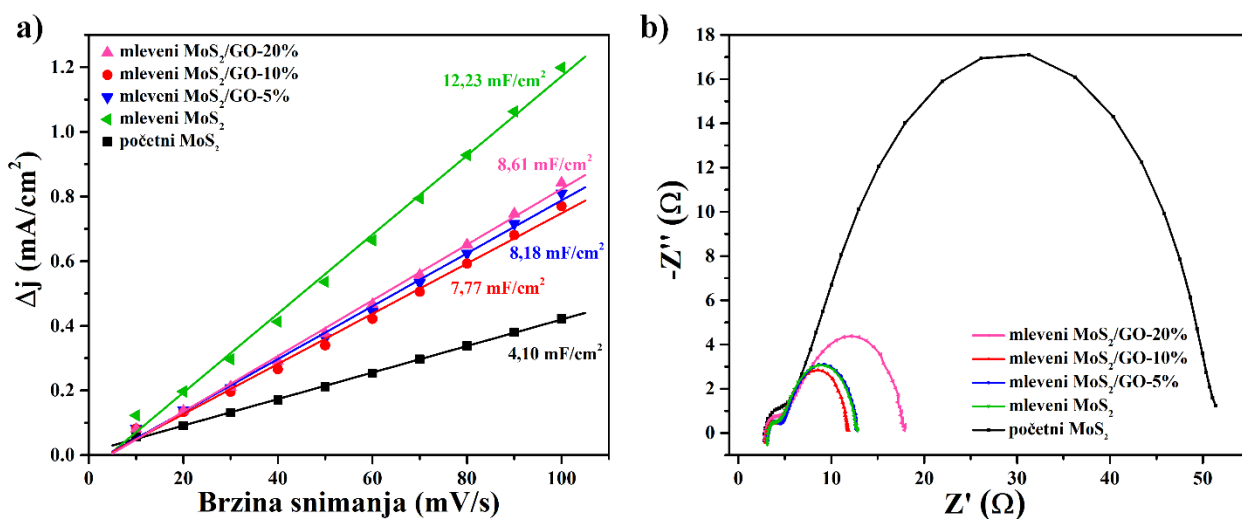
Uzorak	$2\theta_{(002)}$ [°]	$E_{10 \text{ mA/cm}^2}$ [mV]	Tafelov nagib [mV/dekadi]	C_{dl} [mF/cm ²]	ECSA [cm ² ECSA]
Početni MoS ₂	12,80	-300	66	4,10	68,3
Mleveni MoS ₂	14,00	-240	48	12,23	203,8
Mleveni MoS ₂ /GO-5%	14,01	-247	46	8,18	136,3
Mleveni MoS ₂ /GO-10%	14,01	-245	43	7,77	129,5
Mleveni MoS ₂ /GO-20%	14,01	-264	47	8,61	143,5

Elektrohemijski aktivna specifična površina i kapacitivnost dvojnog električnog sloja kod kompozita sa različitim udelima GO, dobijene na osnovu cikličnih voltamograma prikazanih na slici 42, pokazuju nešto manje vrednosti nego kod zasebno mlevenog MoS₂ (tabela 12 i slika 43). Ove vrednosti su donekle očekivane usled toga što se sa povećanjem udela GO u kompozitu smanjuje masa MoS₂, odnosno smanjuje broj katalitički aktivnih mesta za HER. Očekivana uloga GO u kompozitu je povećanje provodljivosti i olakšavanje procesa prenosa naelektrisanja, dok je MoS₂ zadužen za proces katalize i izvajanja vodonika.



Slika 42. Ciklični voltamogrami a) početnog MoS₂, b) mlevenog MoS₂ i mlevenih kompozita sa v) 5 mas.%, g) 10 mas.% i d) 20 mas.% GO, snimljeni pri brzinama polarizacije od 10 – 100 mV/s; đ) ciklični voltamogrami svih uzoraka snimljeni pri brzini polarizacije od 50 mV/s

Međutim Najkvistovi dijagrami, prikazani na slici 43b), pokazuju iste ili čak veće vrednosti otpornosti pri procesu prenosa naelektrisanja (R_{ct}) kod kompozita u poređenju sa zasebno mlevenim MoS_2 (tabela 13). Najkvistovi dijagrami su modelovani ekvivalentnim električnim kolom predhodno opisanim i prikazanim na slici 29b). Ovakvo ponašanje materijala može biti posledica više faktora. Naime pored smanjenja količine aktivnih mesta sa povećanjem udela GO u kompozitu, usled manje mase MoS_2 , može doći i do smanjene dostupnosti ovih mesta. Kako su slojevi GO relativno veliki, može se desiti da su obložili katalitički aktivan materijal i na taj način zaklonili dostupna katalitički aktivna mesta. Osim toga, moguće je da je dobijeni amorfnii ugljenik koji nastaje tokom visokoenergetskog mlevenja, kako je uočeno na difraktogramu na slici 40, nešto slabije provodljivosti i stoga ne dovodi do povećanja provodljivosti kompozita.



Slika 43. a) Kapacitivnosti dvojnog električnog sloja (C_{dl}) dobijene na osnovu cikličkih voltamograma na slici 42a-d) i b) Najkvistovi dijagrami početnog i mlevenog MoS_2 i mlevenih kompozita sa 5, 10 i 20 mas.% GO, snimljeni na potencijalu -0,25 V

Tabela 13. Parametri dobijeni modelovanjem Najkvistovih dijagrama pomoću ekvivalentnog električnog kola prikazanog na slici 29b)

Uzorak	R_s [Ω]	R_p [Ω]	R_{ct} [Ω]	CPE_{ct} [10 ⁻³ s ^{n_{ct}} /Ω]	CPE_p [10 ⁻⁴ s ^{n_p} /Ω]	n_{ct}	n_p
Početni MoS_2	2,809	3,27	46,28	1,26	1,70	0,786	0,746
Mleveni MoS_2	3,244	1,34	8,24	3,39	1,57	0,802	0,838
Mleveni $MoS_2/GO-5\%$	3,281	1,49	8,18	4,60	0,89	0,804	0,835
Mleveni $MoS_2/GO-10\%$	3,122	1,35	7,52	4,50	0,55	0,789	0,886
Mleveni $MoS_2/GO-20\%$	2,936	2,05	13,27	3,40	0,98	0,718	0,812

Kako bi se prevazišli postojeći problemi, moguće je koristiti nekoliko strategija. Jedna od njih podrazumeva upotrebu redukovano GO kao početnog materijala za pripremu kompozita. GO se može redukovati termičkim ili hemijskim tretmanom, pri čemu dobijeni redukovani GO po pravilu poseduje bolju provodljivost. Osim toga, moguće je izvršiti i prethodnu selekciju veličine listova GO, centrifugiranjem početne suspenzije GO pri različitim brzinama [134], kako bi se izbeglo prisustvo velikih čestica i njihovo slepljivanje u veće aglomerate, kao i prekrivanje aktivnih mesta MoS₂ slojevima GO.

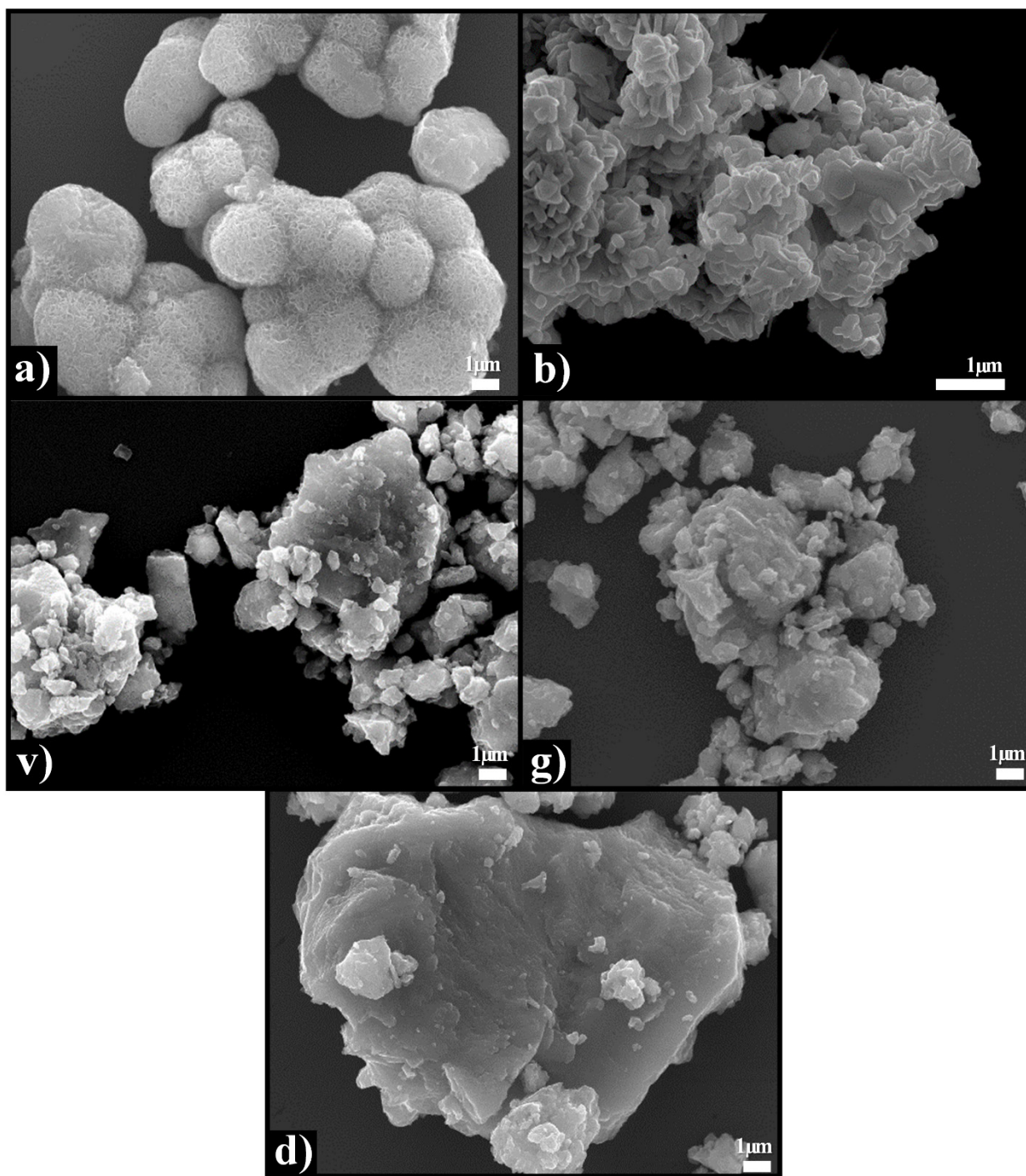
4.3.3. Mehanohemijaska modifikacija kompozita MoS₂/Bi₂Se₃

Budući da su dosadašnji eksperimenti pokazali da ugljenični materijal nije pogodan aditiv za povećanje provodljivosti prilikom mehanohemijske modifikacije, u nastavku je korišćen aditiv nešto drugačijih svojstava – Bi₂Se₃. Bizmut-selenid kao pripadnik klase jedinjenja topoloških izolatora, ispoljava površinsku provodljivost, dok je u unutrašnjosti izolator. Osim toga poznato je da se Bi₂Se₃ može koristiti kao katalizator za reakciju izdvajanja vodonika, usled toga što i sam poseduje katalitički aktivna mesta.

Pripremljeni su kompoziti MoS₂ i Bi₂Se₃ sa masenim udelima Bi₂Se₃ od 10 i 20%. Na osnovu rezultata mlevenja čistog MoS₂, kompoziti su modifikovani mehanohemijaskim postupkom tokom vremenskog intervala od 15 minuta.

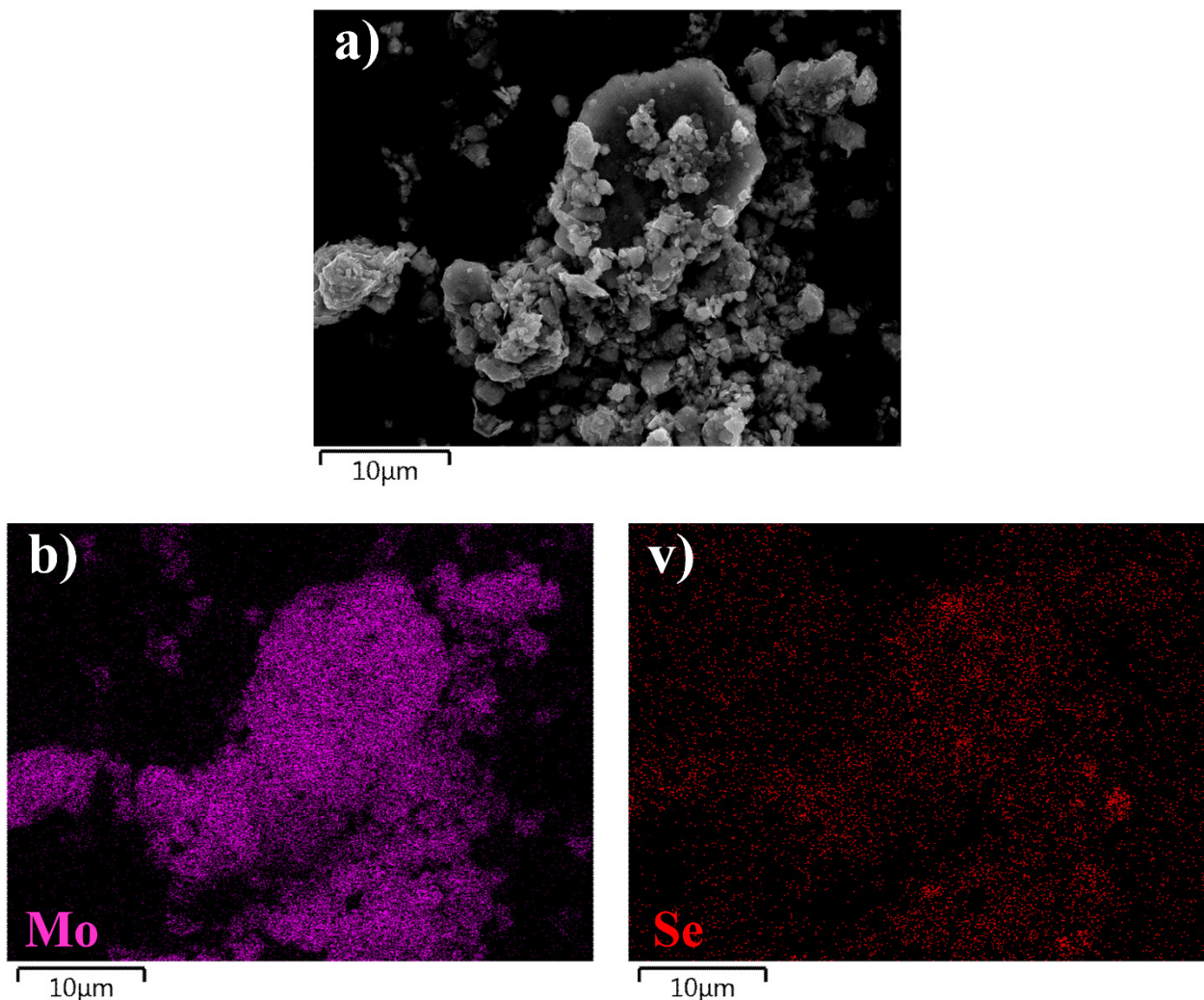
4.3.3.1. Morfološka i strukturna karakterizacija

Morfologije početnih konstituenata MoS₂ i Bi₂Se₃, mlevenih kompozita sa 10 i 20 mas.% Bi₂Se₃, kao i mlevenog MoS₂, radi poređenja, prikazane su na slici 44. Početni MoS₂ se sastoji od već pomenutih sfernih struktura u obliku cvetova, koje se nakon mlevenja više ne mogu uočiti jer dolazi do njihovog lomljenja i stvaranja aglomerata. Početni Bi₂Se₃ se sastoji od nanopločica heksagonalnog oblika, čija veličina varira od nekoliko desetina nanometra do mikrometra. Može se uočiti da prilikom mlevenja kompozita dolazi do nasumične raspodele malih nanoploča Bi₂Se₃ među aglomeratima i fragmentima MoS₂. U poređenju sa zasebno mlevenim MoS₂, kod kompozita sa različitim udelima Bi₂Se₃ se može uočiti prisustvo većeg broja manjih fragmenata (slika 44v-d). Međutim, kako i MoS₂ nakon mlevenja ima sličnu morfologiju usled otrgnutih ljuspica, nemoguće je identifikovati različite faze na ovaj način.



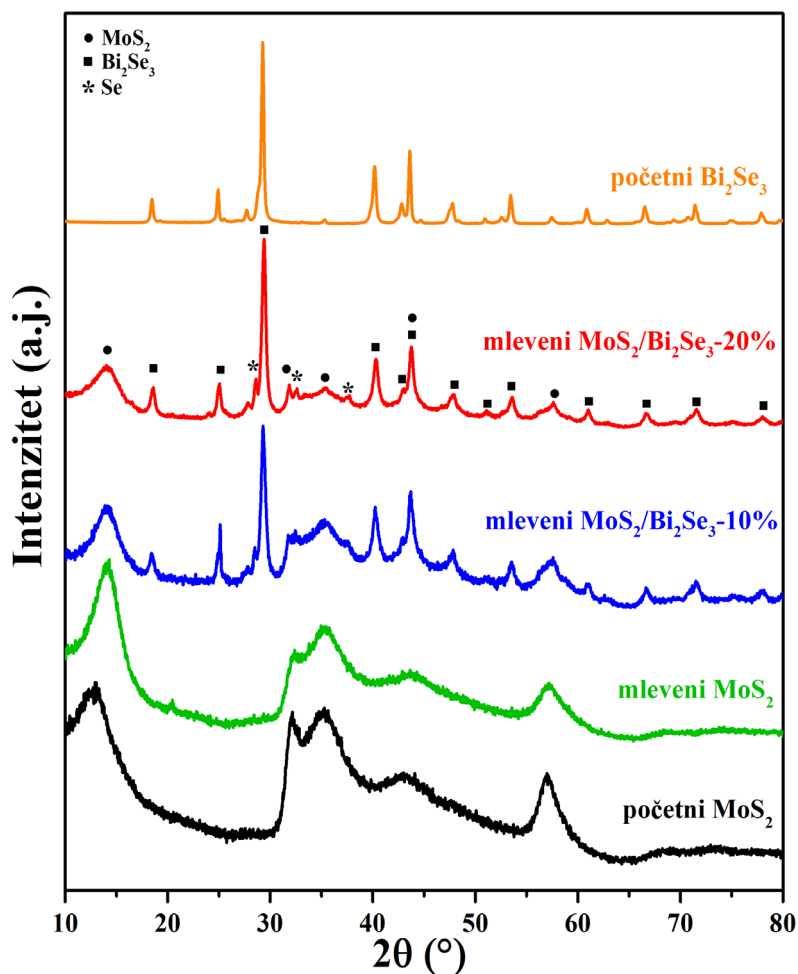
Slika 44. SEM mikrografije a) početnog MoS₂, b) početnog Bi₂Se₃, v) mlevenog MoS₂/Bi₂Se₃-10%, g) mlevenog MoS₂/Bi₂Se₃-20% i d) mlevenog MoS₂

Za identifikaciju prisutnih faza, na primeru mlevenog kompozita sa 20 mas.% Bi₂Se₃, korišćena je EDXS analiza i dobijena prostorna raspodela hemijskog sastava prikazana je na slici 45. S obzirom da se energetske nivoe molibdena, sumpora i bizmuta preklapaju (Mo L α na 2,166 keV, S K α na 2,307 keV i Bi M na 2,419 keV), praćeno je prisustvo samo elemenata Mo i Se kako bi se MoS₂ i Bi₂Se₃ mapirali. EDXS mapiranje elementa Se jasno pokazuje prisustvo Bi₂Se₃ u kompozitu i njegovu dobru disperziju. Međutim usled jako male veličine nanopločica Bi₂Se₃, u poređenju sa znatno većim MoS₂, kao i rezolucije analize, nije moguće detektovati pojedinačne pločice već samo veće aglomerate (slika 45v).



Slika 45. a) SEM mikrografija kompozita $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -20% mlevenog 15 minuta i odgovarajuće EDXS mapiranje elementa b) molibdena i v) selena

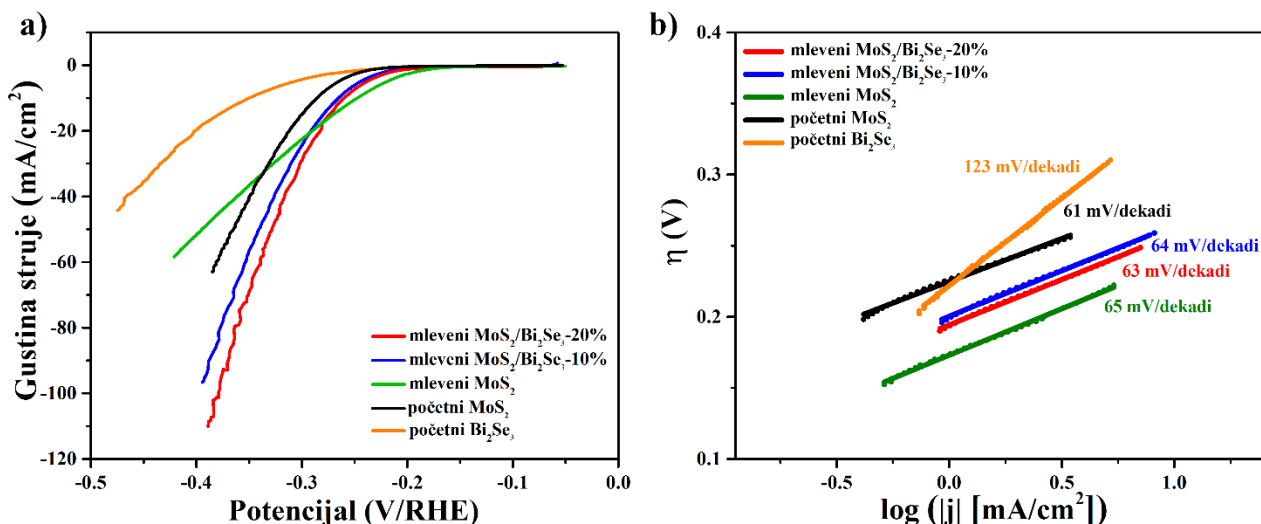
Difraktogrami početnih uzoraka MoS_2 i Bi_2Se_3 i mlevenih kompozita sa različitim udelima Bi_2Se_3 prikazani su na slici 46. Na difraktogramima kompozita prisutni su difrakcioni maksimumi koji potiču od heksagonalne faze MoS_2 (označeni kružićima), kao i difrakcioni maksimumi koji potiču od romboedarske faze Bi_2Se_3 (označeni kvadratićima). Ovo potvrđuje prisustvo početnih konstituenata u kompozitu, bez formiranja dodatnih faza ili novih jedinjenja. Difrakcioni maksimumu primećeni na 2θ vrednostima $28,56^\circ$; $31,88^\circ$ i $37,71^\circ$ i označeni zvezdicom na difraktogramu potiču od izdvojenog elementarnog selena usled termičkih efekata koji se dešavaju tokom visokoenergetskog mlevenja. Može se uočiti da osim blagog širenja, difrakcioni maksimumi koji potiču od Bi_2Se_3 ostaju nepromenjeni i zadržavaju iste 2θ položaje. Što se tiče difrakcionih maksimuma koji potiču od MoS_2 , može se primetiti da dolazi do smanjenja intenziteta i širenja difrakcionih maksimuma u opsegu 2θ od 30° do 60° , kao što je uočeno i prilikom mlevenja čistog MoS_2 (slika 34), usled indukovanja defekata i neuređenijih struktura [26,129]. Osim toga, pomeranje difrakcionog maksimuma koji potiče od refleksija sa (002) ravni MoS_2 ka većim 2θ vrednostima u odnosu na početni MoS_2 (tabela 14) ukazuje na povećanje broja slojeva duž (002) pravca.



Slika 46. Difraktogrami početnih uzoraka MoS₂ i Bi₂Se₃, mlevenog MoS₂ i mlevenih kompozita sa 10 i 20 mas.% Bi₂Se₃

4.3.3.2. Elektrohemijska karakterizacija

Katalitička aktivnost pripremljenih kompozita sa različitim udelima Bi₂Se₃ za HER ispitana je korišćenjem linearne voltametrije, pri čemu su iR_s -korigovane polarizacione krive sa odgovarajućim Tafelovim nagibima prikazane na slici 47. Može se uočiti da kod mlevenih kompozita, kao i kod mlevenog početnog MoS₂ dolazi do poboljšanja katalitičke aktivnosti u odnosu na početni MoS₂. Vrednosti potencijala $E_{10\text{mA}/\text{cm}^2}$ se pomeraju sa -292 mV kod početnog uzorka na -260 mV kod kompozita sa 20 mas.% Bi₂Se₃ (tabela 14). Pri nižim vrednostima nadnapona bolju katalitičku aktivnost ispoljava uzorak zasebno mlevenog MoS₂, dok pri nadnaponima višim od 280 mV kompoziti sa različitim udelima Bi₂Se₃ pokazuju znatno bolju katalitičku aktivnost, što će biti objašnjeno u nastavku teksta. Može se primetiti da i početni uzorak Bi₂Se₃ ispoljava nešto lošiju, ali ipak приметnu katalitičku aktivnost za HER, sa vrednosti potencijala $E_{10\text{mA}/\text{cm}^2}$ od -350 mV.



Slika 47. a) Polarizacione krive početnih uzoraka MoS₂ i Bi₂Se₃, mlevenog MoS₂ i mlevenih kompozita sa 10 i 20 mas.% Bi₂Se₃, korigovane sa 90% iR_s-korekcijom i b) odgovarajući Tafelovi nagibi

Tafelovom analizom dobijeni su Tafelovi nagibi prikazani na slici 47b). Početni uzorak Bi₂Se₃ ispoljava Tafelov nagib od 123 mV/dekadi, dok se kod MoS₂ i kompozita sa različitim udelima Bi₂Se₃ Tafelov nagib nalazi u opsegu 61–65 mV/dekadi. Manje vrednosti Tafelovih nagiba generalno ukazuju na bržu kinetiku i bolju katalitičku aktivnost. Na osnovu vrednosti Tafelovog nagiba za početni Bi₂Se₃ može se zaključiti da je kod ovog uzorka Folmerova reakcija spor i odlučujući stupanj procesa. Kod početnog i mlevenog MoS₂ i mlevenih kompozita sa različitim udelom Bi₂Se₃ reakcija rezelektrisavanja je brz proces koji je praćen Folmer–Hejrovskim reakcionim mehanizmom.

Tabela 14. Strukturni i elektrohemijski parametri početnog i mlevenog MoS₂, i mlevenih kompozita sa 10 i 20 mas.% Bi₂Se₃

Uzorak	2θ ₍₀₀₂₎ [°]	E _{10 mA/cm²} [mV]	Tafelov nagib [mV/dekadi]	C _{dl} [mF/cm ²]	ECSA [cm ⁻² _{ECSA}]
Početni MoS ₂	12,81	-292	61	9,9	165,0
Mleveni MoS ₂	14,11	-247	65	13,4	223,3
Mleveni MoS ₂ /Bi ₂ Se ₃ -10%	14,08	-265	64	12,3	205,0
Mleveni MoS ₂ /Bi ₂ Se ₃ -20%	14,09	-260	63	14,3	238,3

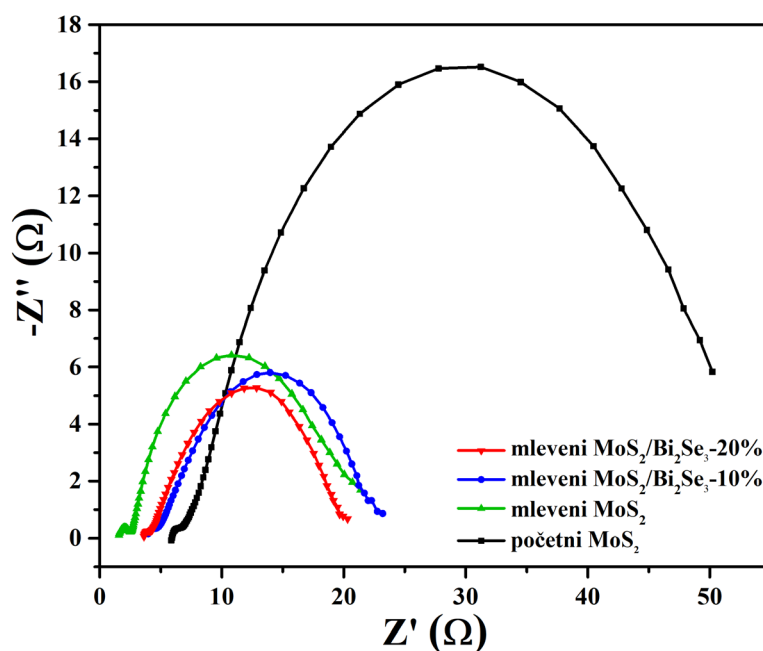
S obzirom da se topološki izolatori intenzivno istražuju tek poslednjih nekoliko godina, u literaturi nije moguće naći veći broj primera njihove upotrebe kao katalizatora za reakciju izdvajanja vodonika. Pored toga, podataka o kompozitima sa MoS₂ je još manje. U tabeli 15 elektrohemijski parametri dobijeni u ovoj disertaciji upoređeni su sa dostupnim rezultatima iz literature. Može se primetiti da su dobijeni rezultati u rangu sa najboljim do sada istraženim MoS₂/Bi₂Se₃ katalizatorima.

Tabela 15. Poređenje elektrohemijskih parametara različitih katalizatora na bazi Bi₂Se₃

Uzorak	$E_{10 \text{ mA/cm}^2}$ [mV]	Tafelov nagib [mV/dekadi]	C_{dl} [mF/cm ²]	Referenca
Bi ₂ Se ₃ nanocvetovi	-508	104	0,47	[85]
Au@Bi ₂ Se ₃ – Nanocvetovi sa Au nanočesticama mrak	-380	82	1,74	
Au@Bi ₂ Se ₃ – Nanocvetovi sa Au nanočesticama svetlost	-375	78	/	
Bi ₂ Se ₃ nanocvetovi	-507	109	0,21	[86]
MoS ₂ @Bi ₂ Se ₃ nanocvetovima	-208	57	1,73	
MoSe ₂ /Bi ₂ Se ₃ heksagonalne nanoploče	-300 _{j=85 mA/cm²}	44	/	[135]
Nanopločice Bi ₂ Se ₃	-350	123	/	Ovaj rad
Mleven MoS ₂ /Bi ₂ Se ₃ -20%	-260	63	14,3	Ovaj rad

Li i saradnici su sugerisali da je glavni razlog poboljšane katalitičke aktivnosti heterostruktura MoS₂/Bi₂Se₃ efikasan prenos elektrona sa Bi₂Se₃ na MoS₂ [86]. Na taj način dolazi do pojave velikog broja elektrona na ivicama MoS₂, koji učestvuju u redukciji H⁺ do H₂. Kako bi se ova opažanja potvrdila, elektrodna kinetika uzoraka ispitana je pomoću elektrohemijske impedansne spektroskopije. Dobijeni Najkvistovi dijagrami prikazani su na slici 48 i simulirani modelom ekvivalentnog električnog kola predhodno prikazanom na slici 29b). Može se uočiti da su vrednosti otpornosti pri procesu prenosa naelektrisanja (R_{ct}) prikazane u tabeli 16, manje kod mlevenih kompozita sa različitim udelima Bi₂Se₃ u poređenju sa mlevenim MoS₂, pri čemu najmanju vrednost pokazuje mleveni kompozit sa 20 mas.% Bi₂Se₃. Ovi rezultati zaista ukazuju na poboljšanu elektrodnu kinetiku kod kompozita i pospešivanje stvaranja vodonika usled olakšanog procesa prenosa elektrona zahvaljujući površinskoj provodljivosti Bi₂Se₃. Slični rezultati su dobijeni kada su nanolistovi MoS₂ debljine nekoliko slojeva pomešani sa visoko-provodnim grafenom dopiranim azotom koji pospešuje provodljivost i ubrzava proces prenosa elektrona [136].

Na osnovu dosadašnjih rezultata može se objasniti nešto bolja početna katalitička aktivnost (pri nižim vrednostima nadnapona) mlevenog MoS₂ u odnosu na mlevene kompozite sa različitim udelima Bi₂Se₃. Naime, pri nižim vrednostima nadnapona uticaj sopstvene provodljivosti na struju nije previše izražen. Međutim, pri većim vrednostima nadnapona, uticaj otpornosti postaje dominantniji i utiče na svojstva katalizatora, te stoga mleveni kompoziti sa različitim udelima Bi₂Se₃, koji imaju manje vrednosti otpornosti pri prenosu naelektrisanja, ispoljavaju bolju katalitičku aktivnost (tj. veće gustine struje) na višim nadnaponima (iznad 280 mV) u odnosu na mleveni MoS₂, što je uočeno na slici 47. Ovi rezultati su u saglasnosti sa blago povišenom vrednošću Tafelovog nagiba za mleveni MoS₂ u poređenju sa mlevenim kompozitima, što dovodi do manjih gustina struje pri istoj vrednosti potencijala.

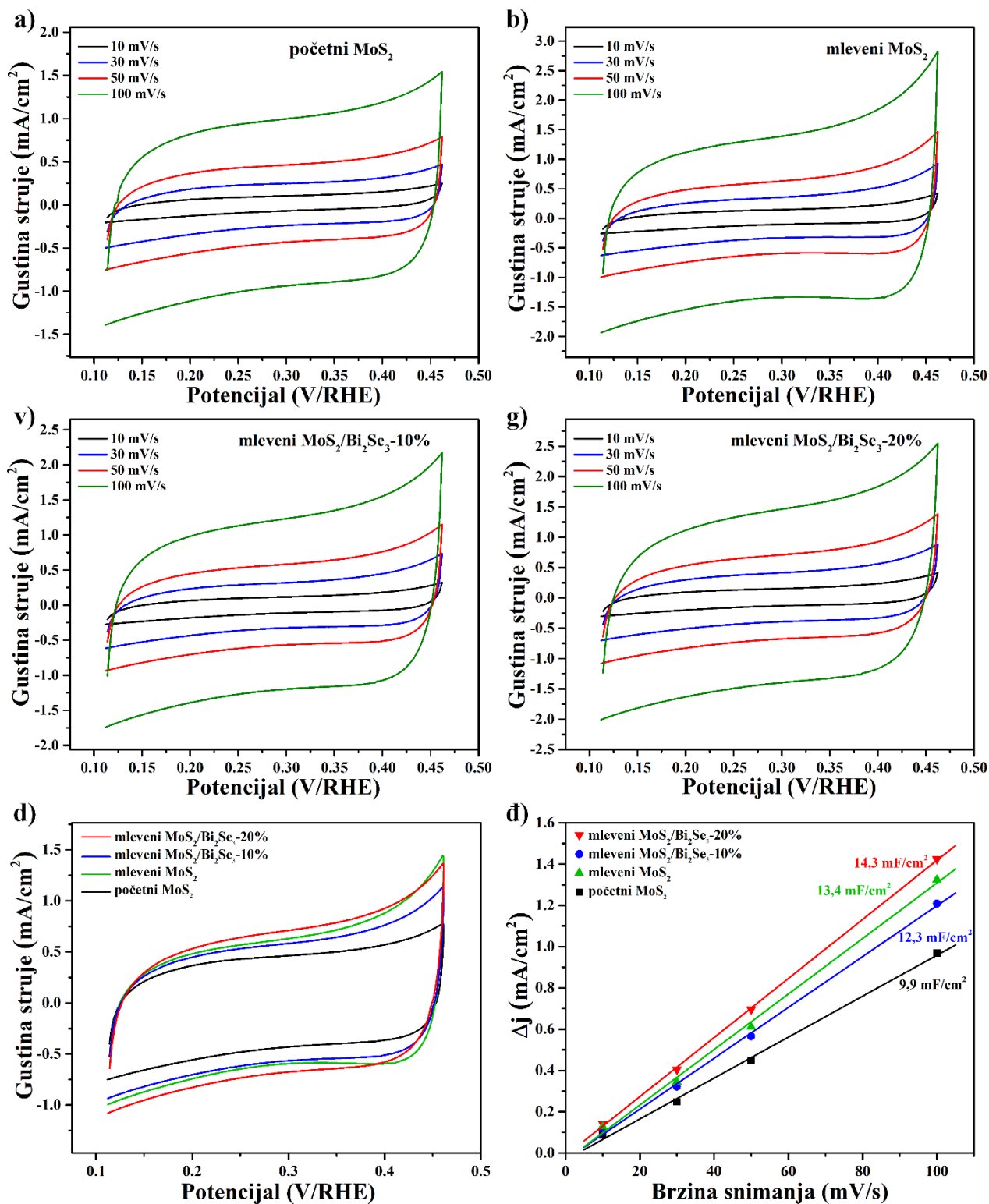


Slika 48. Najkvistovski dijagrami početnog i mlevenog MoS₂ i mlevenih kompozita sa 10 i 20 mas.% Bi₂Se₃, snimljeni na potencijalu -0,25 V

Tabela 16. Parametri dobijeni modelovanjem Najkvistovih dijagrama pomoću ekvivalentnog električnog kola prikazanog na slici 29b)

Uzorak	R _s [Ω]	R _p [Ω]	R _{ct} [Ω]	CPE _{ct} [10 ⁻³ s ^{n_{ct}} /Ω]	CPE _p [10 ⁻² s ^{n_p} /Ω]	n _{ct}	n _p
Početni MoS ₂	5,51	7,01	40,33	5,82	5,94	0,863	0,251
Mleveni MoS ₂	1,47	1,61	17,43	9,23	0,62	0,845	0,392
Mleveni MoS ₂ /Bi ₂ Se ₃ -10%	3,81	3,31	15,86	6,13	4,06	0,787	0,245
Mleveni MoS ₂ /Bi ₂ Se ₃ -20%	3,27	1,79	14,91	6,09	2,17	0,774	0,326

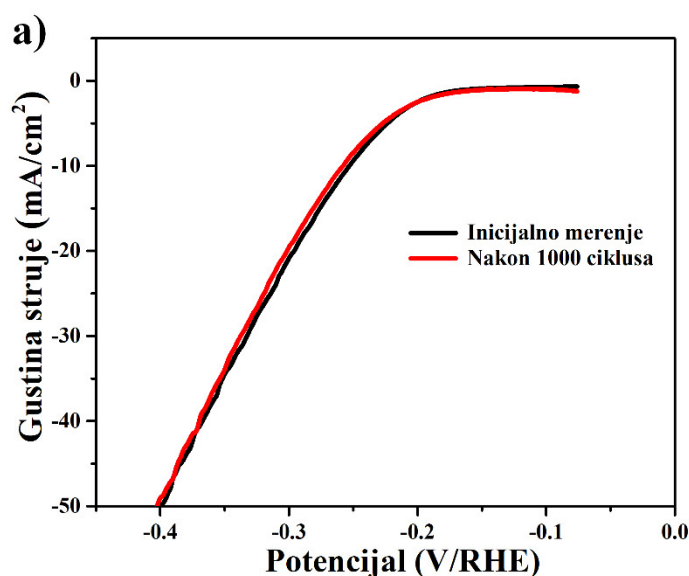
Pored poboljšane kinetike prenosa naelektrisanja, mleveni kompoziti sa različitim udelima Bi₂Se₃ pokazuju i nešto veće vrednosti kapacitivnosti dvojnog električnog sloja (C_{dl}) i elektrohemijski aktivne specifične površine, dobijenih na osnovu cikličnih voltamograma prikazanih na slici 49. Najveću vrednost ECSA (tabela 14) pokazuje kompozit sa 20 mas.% Bi₂Se₃, što ukazuje na povećanje broja katalitički aktivnih mesta u kompozitu. Za razliku od ovog kompozita, kod kompozita MoS₂ sa istim udelom GO primećeno je smanjenje ECSA. Ovo se može objasniti činjenicom da amorfni ugljenik nastao pri mlevenju GO ne poseduje katalitički aktivna mesta za HER, dok Bi₂Se₃ kao što se može videti na slici 47a) pokazuje izvesnu aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika. Osim toga nanopločice Bi₂Se₃ su mnogo manjih dimenzija od čestica MoS₂ i, za razliku od GO, ne mogu preklopiti i blokirati aktivna mesta MoS₂.



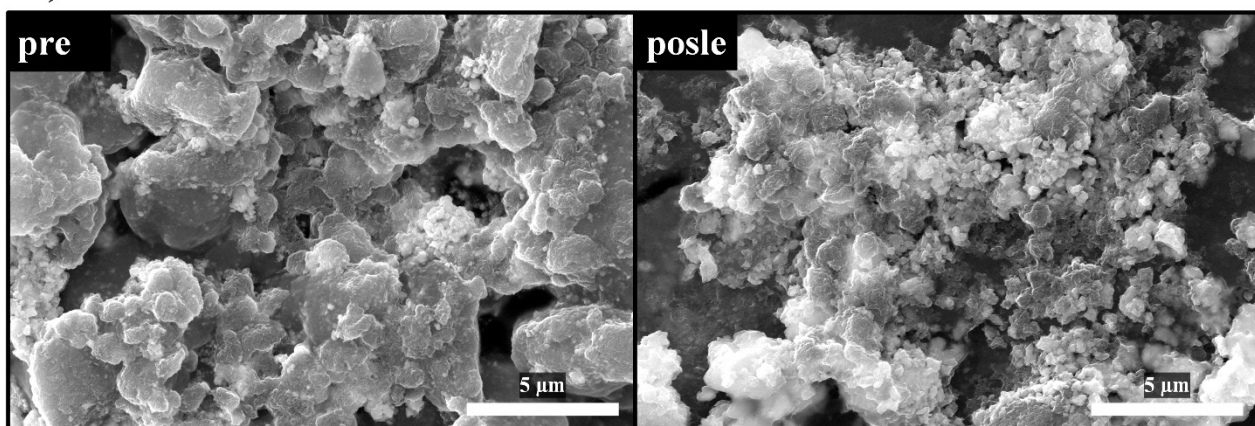
Slika 49. Ciklični voltamogrami a) početnog MoS₂, b) mlevenog MoS₂ i mlevenih kompozita sa v) 10 mas.% i g) 20 mas.% Bi₂Se₃, snimljeni pri brzinama polarizacije od 10 – 100 mV/s; d) ciklični voltamogrami svih uzoraka snimljeni pri brzini polarizacije od 50 mV/s; e) kapacitivnosti dvojnog električnog sloja (C_{dl}) dobijene na osnovu cikličnih voltamograma a-g)

Kako su Čen (*Chen*) i saradnici istakli tokom ispitivanja $\text{CoS}_2\text{-MoS}_2$ kompozita, razvoj heterogenih dodirnih površina na nanometarskom nivou je od presudnog značaja za katalitička svojstva, gde ovakvo povezivanje dva materijala daje dodatna aktivna mesta i poboljšava prenos elektrona [137]. U ovoj doktorskoj disertaciji je primenom vrlo jednostavnog postupka visokoenergetskog mlevenja postignuto odlično dispergovanje faza MoS_2 i Bi_2Se_3 , što je rezultovalo smanjenjem otpora prenosa naelektrisanja i povećanjem katalitičke aktivnosti za reakciju izdvajanja vodonika.

Osim dobre katalitičke aktivnosti katalizatora za HER, bitna je i njegova stabilnost prilikom dugoročnog korišćenja. Kako bi se ispitala primenljivost katalizatora tokom dužeg vremenskog perioda, polarizacione krive uzorka mlevenog kompozita sa 20 mas.% Bi_2Se_3 snimljene su pre i nakon 1000 uzastopnih ciklusa ciklične voltametrije. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 50a), dok su na slici 50b) prikazane SEM mikrografije elektrode pre i nakon testiranja stabilnosti. Može se uočiti da katalizator zadržava početnu katalitičku aktivnost, sa neznatnim smanjenjem struje, ukazujući na odličnu stabilnost tokom dugotrajnog korišćenja. Osim toga, SEM mikrografije pokazuju da tokom cikliranja ne dolazi do narušavanja morfologije i degradacije uzorka.



b)



Slika 50. a) Polarizacione krive kompozita sa 20 mas.% Bi_2Se_3 merene pre i nakon 1000 ciklusa i b) SEM mikrografije elektrode sa nanosenim uzorkom pre merenja i nakon 1000 ciklusa

5. Zaključak

U ovoj doktorskoj disertaciji razvijena je procedura za hidrotermalnu sintezu katalitički aktivnog molibden-disulfida i ispitan je uticaj ozračivanja jonskim snopovima srednjih energija i mehanohemijskog postupka na svojstva ovako sintetisanog materijala, kako bi se poboljšala njegova katalitička aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika iz vodenih rastvora.

Ispitivanje morfologije hidrotermalno sintetisanog molibden-disulfida pokazalo je da se sintetisan materijal sastoji od sfernih slojevitih struktura nalik cvetovima koje su grupisane u veće aglomerate. Prečnik ovih sfernih struktura iznosi nekoliko mikrometara, dok je debljina latica, od kojih se ovi cvetovi sastoje, do ~40 nm. Rendgenostrukturalna analiza potvrdila je prisustvo 2H faze molibden-disulfida, pri čemu je difrakcioni maksimum koji potiče od refleksija sa (002) ravni pomeren ka manjim 2θ vrednostima u odnosu na makroskopski molibden-disulfid. Ovo pomeranje ukazuje na povećanje jedinične ćelije duž pravca c-ose koje može biti posledica naprezanja kristalne rešetke i formiranja neuređenih regiona usled savijanja nanolistova pri težnji ka smanjenju površinske energije. Analiza prostorne raspodele hemijskih elemenata pokazala je ravnomernu distribuciju molibdena i sumpora i njihov stehiometrijski odnos. Elektrohemijska ispitivanja dala su uvid u katalitička svojstva ovih materijala za reakciju izdvajanja vodonika. Utvrđeno je da molibden-disulfid, sintetisan jednostavnom i jeftinom hidrotermalnom metodom, bez korišćenja organskih rastvarača i surfaktanata, ispoljava izraženiju katalitičku aktivnost u poređenju sa komercijalnim materijalom, uporedivu sa materijalima dobijenim sofisticiranijim tehnikama ili korišćenjem metoda štetnih po životnu sredinu.

Poboljšanje katalitičke aktivnosti hidrotermalno sintetisanog molibden-disulfida postignuto je modifikacijom materijala ozračivanjem jonskim snopovima ugljenika i vodonika, pri čemu je ispitan uticaj vrste jona, energije i fluensa. Analizom morfologije utvrđeno je da prilikom ozračivanja dolazi do stvaranja procepa, udubljenja ili otkidanja delova sfernih struktura nalik cvetovima, pri čemu su efekti nezavisni od vrste korišćenih jona, energije ili fluensa. SRIM proračuni predviđaju stvaranje većeg broja šupljina i manju dubinu prodiranja upadnog snopa pri ozračivanju jonima ugljenika, usled izraženijih gubitaka energije putem nuklearnih interakcija kod ovih jona u odnosu na jone vodonika. Ovi rezultati su potvrđeni analizom Ramanskih spektara, gde se može uočiti da uzorci ozračeni jonima ugljenika pokazuju izraženije promene u odnosu na uzorke ozračene vodonikom, što ukazuje na veći stepen strukturne modifikacije pri ozračivanju jonima ugljenika. Pored toga, primećeno je da viši fluensi prouzrokuju manje strukturne promene, nezavisno od vrste korišćenih jona.

Elektrohemijska merenja pokazala su poboljšanu katalitičku aktivnost materijala nakon ozračivanja jonskim snopovima. Uočeno je smanjenje potencijala potrebnog da se dostigne gustina struje od 10 mA/cm^2 za oko 100 mV u odnosu na početni uzorak, pri čemu najmanju vrednost ovog potencijala ima uzorak ozračeni jonima vodonika sa većim fluensom (1×10^{17} jona/cm²). Analiza elektrohemijski aktivne specifične površine ukazuje na povećanje količine katalitički aktivnih mesta kod svih ozračenih uzoraka u odnosu na početni. Zapaženo je prisustvo većeg broja aktivnih mesta kod uzoraka ozračenih jonima ugljenika, i to manje energije (20 keV), nego kod uzoraka ozračenih jonima vodonika, ukazujući da je osim koncentracije defekata, njihovo prisustvo bliže površinskim slojevima ključno za povećanje elektrohemijski aktivne specifične površine. Međutim, analizom elektrohemijske impedansne spektroskopije uočeno je da uzorci ozračeni jonima ugljenika imaju veće vrednosti otpornosti pri procesu prenosa naelektrisanja u poređenju sa uzorcima ozračenim jonima vodonika, što dovodi do otežane rekombinacije H⁺ jona pri izdvajanju H₂ i nešto lošije katalitičke aktivnosti ovih materijala za HER. Kako katalitička aktivnost materijala zavisi od broja aktivnih mesta, kvaliteta odnosno sopstvene katalitičke aktivnosti tih mesta i provodljivosti između ovih mesta, tj. efikasnosti procesa prenosa naelektrisanja, potrebno je postići balans ovih parametara u cilju dobijanja materijala sa najpovoljnijom katalitičkom aktivnošću.

Drugi pristup povećanju katalitičke aktivnosti molibden-disulfida, uvođenjem promena po čitavoj zapremini materijala, postignut je primenom mehanohemijske modifikacije. SEM mikrografije uzoraka nakon mlevenja pokazale su da upotrebom visokoenergetskog mlevenja dolazi do potpune promene morfologije materijala, pri čemu su karakteristične sferne strukture nalik cvetovima deformisane i dolazi do njihovog stapanja u veće aglomerate nepravilnih dimenzija i oblika. Rendgenostruktorna analiza ukazuje na prisustvo neuređenijih struktura i strukturnih defekata u materijalu, nastalih kao posledica visokoenergetskog mlevenja. Pored toga pomeranje difrakcionog maksimuma koji potiče od refleksija sa (002) ravni ka većim vrednostima 2θ ukazuje na povećano slaganje slojeva duž pravca c-ose, što je u saglasnosti sa aglomeracijom primećenom na SEM mikrografijama. Najpre je ispitivanjem uticaja vremena mlevenja na katalitička svojstva početnog materijala ustanovljeno da optimalno vreme za postizanje najbolje katalitičke aktivnosti iznosi 15 minuta, pri čemu se potencijal potreban da se dostigne gustina struje od 10 mA/cm^2 smanjuje za 62 mV u odnosu na početni uzorak. S obzirom da uzorak mleven 15 minuta pokazuje visoku elektrohemijski aktivnu specifičnu površinu, kao i malu vrednost otpornosti pri prenosu naelektrisanja, može se zaključiti da tokom ovog vremenskog perioda dolazi do stvaranja optimalnog broja defekata u strukturi materijala koji služe kao katalitički aktivna mesta. Kako bi se dodatno poboljšala katalitička svojstva materijala, mehanohemijski postupak je iskorišćen i za pripremu i modifikaciju kompozita molibden-disulfida sa provodnim aditivima: grafen-oksikom i bizmut-selenidom. Na osnovu prethodnih rezultata, u ovom delu korišćeno je vreme mlevenja od 15 minuta.

Kompoziti molibden-disulfida pripremljeni su sa 5, 10 i 20 mas.% grafen-oksida. Morfološka i rendgenostruktorna analiza mlevenog grafen-oksida pokazala je da pri mlevanju dolazi do amorfizacije i prelaska u amorfni ugljenik. Ove promene rezultuju negativnim uticajem na katalitičku aktivnost kompozita za reakciju izdvajanja vodonika, pri čemu je kod uzorka sa 20 mas.% grafen-oksida vrednost potencijala potrebnog da se dostigne gustina struje od 10 mA/cm^2 povećana za 24 mV. Dodatno, primećene su manje vrednosti elektrohemijski aktivne specifične površine i iste ili čak veće vrednosti otpornosti pri procesu prenosa naelektrisanja kod mlevenih kompozita sa grafen-oksikom u poređenju sa zasebno mlevenim molibden-disulfidom. Ovakvo ponašanje materijala može biti posledica smanjene količine aktivnih mesta koja potiču od molibden-disulfida, kao i njihova zaklonjenost relativno velikim slojevima grafen-oksida, koji poseduju znatno slabiju katalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika. Na osnovu elektrohemijskih merenja može se reći da amorfni ugljenik, dobijen kao produkt mlevenja grafen-oksida, nema značajnu provodljivost koja bi pospešila performanse materijala.

Sa druge strane, kompoziti molibden-disulfida sa 10 i 20 mas.% bizmut-selenida mleveni 15 minuta pokazuju poboljšanje katalitičkih svojstava. Morfološka analiza i analiza prostorne raspodele hemijskih elemenata pokazale su da su nanopločice bizmut-selenida homogeno raspoređene u mlevenom kompozitu, dok je rendgenostruktorna analiza kompozita pokazala stabilnost faza konstituenata prilikom mlevenja. Elektrohemijska ispitivanja pokazala su smanjenje otpornosti pri prenosu naelektrisanja kod mlevenih kompozita sa različitim udelima bizmut-selenida i poboljšanu kinetiku reakcije izdvajanja vodonika. Kako su, za razliku od grafen-oksida, nanopločice bizmut-selenida mnogo manjih dimenzija od molibden-disulfida, one ne mogu preklopiti i blokirati aktivna mesta na molibden-disulfidu. Osim toga, prisustvo katalitičke aktivnosti za reakciju izdvajanja vodonika u samom bizmut-selenidu utiče na primećeno blago povećanje elektrohemijski aktivne specifične površine kod mlevenih kompozita sa 20 mas.% aditiva.

Osim poboljšane katalitičke aktivnosti za reakciju izdvajanja vodonika, hidrotermalno sintetisani molibden-disulfid, kao i materijali modifikovani korišćenjem oba pristupa pokazali su i izrazito dobru stabilnost pri dugoročnom korišćenju, što je od izuzetne važnosti za komercijalnu primenu.

6. Literatura

- [1] F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
- [2] S. Rajendran, M. Naushad, S. Balakumar, Nanostructured materials for energy related applications, Springer, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-04500-5>.
- [3] N. Boussidan, “Everything You Need to Know about Hydrogen in the Clean Energy Transition.” World Economic Forum, (2023). <https://www.weforum.org/agenda/2023/01/hydrogen-clean-energy-transition-2023/>.
- [4] International Energy Agency, “Electricity consumption”, (2023). <https://www.iea.org/reports/electricity-information-overview/electricity-consumption>.
- [5] Green hydrogen: Energizing the path to net zero - Deloitte’s 2023 global green hydrogen outlook, 2023. <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/at/Documents/presse/at-deloitte-wasserstoffstudie-2023.pdf>.
- [6] S. Mentus, Elektrohemiija, Treće izdanje, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2008.
- [7] M. Zeng, Y. Li, Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 14942–14962. <https://doi.org/10.1039/c5ta02974k>.
- [8] J.D. Benck, T.R. Hellstern, J. Kibsgaard, P. Chakthranont, T.F. Jaramillo, Catalyzing the hydrogen evolution reaction (HER) with molybdenum sulfide nanomaterials, *Acs Catal.* 4 (2014) 3957–3971. <https://doi.org/10.1021/cs500923c>.
- [9] E. Santos, P. Quaino, W. Schmickler, Theory of electrocatalysis: hydrogen evolution and more, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 11224–11233. <https://doi.org/10.1039/c2cp40717e>.
- [10] X. Wu, H. Zhang, J. Zhang, X.W. Lou, Recent advances on transition metal dichalcogenides for electrochemical energy conversion, *Adv. Mater.* 33 (2021) 2008376. <https://doi.org/10.1002/adma.202008376>.
- [11] H.G. Shiraz, X. Crispin, M. Berggren, Transition metal sulfides for electrochemical hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 24060–24077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.194>.
- [12] Z. He, W. Que, Molybdenum disulfide nanomaterials: structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction, *Appl. Mater. Today*. 3 (2016) 23–56. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.02.001>.
- [13] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [14] N. Zhang, H. Li, K. Yu, Z. Zhu, Differently structured MoS₂ for the hydrogen production application and a mechanism investigation, *J. Alloys Compd.* 685 (2016) 65–69. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.228>.
- [15] A. Wang, K. Hu, Y. Liu, R. Li, C. Ye, Z. Yi, K. Yan, Flower-like MoS₂ with stepped edge structure efficient for electrocatalysis of hydrogen and oxygen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 6573–6581. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.200>.
- [16] S. Muralikrishna, K. Manjunath, D. Samrat, V. Reddy, T. Ramakrishnappa, D.H. Nagaraju, Hydrothermal synthesis of 2D MoS₂ nanosheets for electrocatalytic hydrogen evolution reaction, *RSC Adv.* 5 (2015) 89389–89396. <https://doi.org/10.1039/c5ra18855e>.

- [17] X. Ren, L. Pang, Y. Zhang, X. Ren, H. Fan, S.F. Liu, One-step hydrothermal synthesis of monolayer MoS₂ quantum dots for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 10693–10697. <https://doi.org/10.1039/c5ta02198g>.
- [18] M. Mohan, N.P. Shetti, T.M. Aminabhavi, Phase dependent performance of MoS₂ for supercapacitor applications, *J. Energy Storage* 58 (2023) 106321. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106321>.
- [19] H.J. Chen, J. Huang, X.L. Lei, M.S. Wu, G. Liu, C.Y. Ouyang, B. Xu, Adsorption and diffusion of lithium on MoS₂ monolayer: the role of strain and concentration, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 2196–2203. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14301-X](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14301-X).
- [20] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, Ab initio study of the H₂–H₂S/MoS₂ gas–solid interface: The nature of the catalytically active sites, *J. Catal.* 189 (2000) 129–146. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2698>.
- [21] B. Hinnemann, P.G. Moses, J. Bonde, K.P. Jørgensen, J.H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5308–5309. <https://doi.org/10.1021/ja0504690>.
- [22] T.F. Jaramillo, K.P. Jørgensen, J. Bonde, J.H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts, *Science* 317 (2007) 100–102. <https://doi.org/10.1126/science.1141483>.
- [23] S.-H. Lin, J.-L. Kuo, Activating and tuning basal planes of MoO₂, MoS₂, and MoSe₂ for hydrogen evolution reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 29305–29310. <https://doi.org/10.1039/c5cp04760a>.
- [24] H. Li, C. Tsai, A.L. Koh, L. Cai, A.W. Contryman, A.H. Fragapane, J. Zhao, H.S. Han, H.C. Manoharan, F. Abild-Pedersen, Activating and optimizing MoS₂ basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies, *Nat. Mater.* 15 (2016) 48–53. <https://doi.org/10.1038/nmat4465>.
- [25] J. Xie, H. Qu, J. Xin, X. Zhang, G. Cui, X. Zhang, J. Bao, B. Tang, Y. Xie, Defect-rich MoS₂ nanowall catalyst for efficient hydrogen evolution reaction, *Nano Res.* 10 (2017) 1178–1188. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1421-x>.
- [26] J. Xie, H. Zhang, S. Li, R. Wang, X. Sun, M. Zhou, J. Zhou, X.W. Lou, Y. Xie, Defect-rich MoS₂ ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution, *Adv. Mater.* 25 (2013) 5807–5813. <https://doi.org/10.1002/adma.201302685>.
- [27] Z. Li, J. Ma, Y. Zhou, Z. Yin, Y. Tang, Y. Ma, D. Wang, Synthesis of sulfur-rich MoS₂ nanoflowers for enhanced hydrogen evolution reaction performance, *Electrochim. Acta.* 283 (2018) 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.135>.
- [28] S. Wang, Y. Rong, Y. Fan, M. Pacios, H. Bhaskaran, K. He, J.H. Warner, Shape evolution of monolayer MoS₂ crystals grown by chemical vapor deposition, *Chem. Mater.* 26 (2014) 6371–6379. <https://doi.org/10.1021/cm5025662>.
- [29] D. Kong, H. Wang, J.J. Cha, M. Pasta, K.J. Koski, J. Yao, Y. Cui, Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers, *Nano Lett.* 13 (2013) 1341–1347. <https://doi.org/10.1021/nl400258t>.
- [30] M.A. Lukowski, A.S. Daniel, F. Meng, A. Forticaux, L. Li, S. Jin, Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10274–10277. <https://doi.org/10.1021/ja404523s>.
- [31] B. Li, L. Jiang, X. Li, P. Ran, P. Zuo, A. Wang, L. Qu, Y. Zhao, Z. Cheng, Y. Lu, Preparation of monolayer MoS₂ quantum dots using temporally shaped femtosecond laser ablation of bulk

- MoS₂ targets in water, *Sci. Rep.* 7 (2017) 11182. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10632-3>.
- [32] K. Moon, H.-K. Lee, Y. Park, S. Jang, H. Lim, J.C. Park, K.H. Park, A new synthesis of highly dispersed MoS₂ nanoparticles on ketjenblack carbon for sustainable oxygen reduction reaction, *Catal. Letters.* 152 (2022) 353–360. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03641-5>.
- [33] H. Yu, Y. Liu, S.L. Brock, Synthesis of discrete and dispersible MoS₂ nanocrystals, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 1428–1434. <https://doi.org/10.1021/ic701020s>.
- [34] W.-J. Li, E.-W. Shi, J.-M. Ko, Z. Chen, H. Ogino, T. Fukuda, Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanowires, *J. Cryst. Growth.* 250 (2003) 418–422. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)02412-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02412-0).
- [35] C.M. Lee, G.C. Park, S.M. Lee, J.H. Choi, S.H. Jeong, T.Y. Seo, S.-B. Jung, J.H. Lim, J. Joo, Effects of precursor concentration on morphology of MoS₂ nanosheets by hydrothermal synthesis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 11548–11551. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.13549>.
- [36] S. Rani, M. Tanwar, M. Sharma, L. Bansal, R. Kumar, R. Bhatia, S. Ivaturi, Enhancing energy storage capabilities of MoS₂ nanoflowers through designing nanoarchitecture by controlling synthesis growth parameters, *J. Energy Storage.* 58 (2023) 106343. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106343>.
- [37] J. Xie, J. Zhang, S. Li, F. Grote, X. Zhang, H. Zhang, R. Wang, Y. Lei, B. Pan, Y. Xie, Controllable disorder engineering in oxygen-incorporated MoS₂ ultrathin nanosheets for efficient hydrogen evolution, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 17881–17888. <https://doi.org/10.1021/ja408329q>.
- [38] W.-H. Hu, G.-Q. Han, F.-N. Dai, Y.-R. Liu, X. Shang, B. Dong, Y.-M. Chai, Y.-Q. Liu, C.-G. Liu, Effect of pH on the growth of MoS₂ (002) plane and electrocatalytic activity for HER, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 294–299. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.076>.
- [39] M. Li, D. Wang, J. Li, Z. Pan, H. Ma, Y. Jiang, Z. Tian, Facile hydrothermal synthesis of MoS₂ nano-sheets with controllable structures and enhanced catalytic performance for anthracene hydrogenation, *RSC Adv.* 6 (2016) 71534–71542. <https://doi.org/10.1039/C6RA16084K>.
- [40] D. Voiry, M. Salehi, R. Silva, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V.B. Shenoy, G. Eda, M. Chhowalla, Conducting MoS₂ nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction, *Nano Lett.* 13 (2013) 6222–6227. <https://doi.org/10.1021/nl403661s>.
- [41] L. Chang, Z. Sun, Y.H. Hu, 1T phase transition metal dichalcogenides for hydrogen evolution reaction, *Electrochem. Energy Rev.* 4 (2021) 194–218. <https://doi.org/10.1007/s41918-020-00087-y>.
- [42] Y. Chen, K. Yang, B. Jiang, J. Li, M. Zeng, L. Fu, Emerging two-dimensional nanomaterials for electrochemical hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 8187–8208. <https://doi.org/10.1039/C7TA00816C>.
- [43] J. Kibsgaard, Z. Chen, B.N. Reinecke, T.F. Jaramillo, Engineering the surface structure of MoS₂ to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis, *Nat. Mater.* 11 (2012) 963–969. <https://doi.org/10.1038/nmat3439>.
- [44] P.S. Venkatesh, N. Kannan, M.G. Babu, G. Paulraj, K. Jeganathan, Transition metal doped MoS₂ nanosheets for electrocatalytic hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 47 (2022) 37256–37263. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.109>.
- [45] N. Shaikh, I. Mukhopadhyay, A. Ray, Improved electrocatalytic hydrogen evolution characteristics in Mn-doped MoS₂ nanosheets grown under a non-equilibrium condition, *Int. J. Hydrogen Energy.* 48 (2023) 15944–15955. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.098>.

- [46] Y. Li, B. He, X. Liu, X. Hu, J. Huang, S. Ye, Z. Shu, Y. Wang, Z. Li, Graphene confined MoS₂ particles for accelerated electrocatalytic hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 8070–8078. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.089>.
- [47] J. Kim, S. Byun, A.J. Smith, J. Yu, J. Huang, Enhanced electrocatalytic properties of transition-metal dichalcogenides sheets by spontaneous gold nanoparticle decoration, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 1227–1232. <https://doi.org/10.1021/jz400507t>.
- [48] S.B. Saseendran, A. Ashok, A.S. Asha, Edge terminated and interlayer expanded pristine MoS₂ nanostructures with 1T on 2H phase, for enhanced hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 9579–9592. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.031>.
- [49] C.-B. Ma, X. Qi, B. Chen, S. Bao, Z. Yin, X.-J. Wu, Z. Luo, J. Wei, H.-L. Zhang, H. Zhang, MoS₂ nanoflower-decorated reduced graphene oxide paper for high-performance hydrogen evolution reaction, *Nanoscale*. 6 (2014) 5624–5629. <https://doi.org/10.1039/C3NR04975B>.
- [50] Y. Yan, X. Ge, Z. Liu, J.-Y. Wang, J.-M. Lee, X. Wang, Facile synthesis of low crystalline MoS₂ nanosheet-coated CNTs for enhanced hydrogen evolution reaction, *Nanoscale*. 5 (2013) 7768–7771. <https://doi.org/10.1039/C3NR02994H>.
- [51] J. Grbović Novaković, N. Novaković, S. Kurko, S. Milošević Govedarović, T. Pantić, B. Paskaš Mamula, K. Batalović, J. Radaković, J. Rmuš, M. Shelyapina, N. Skryabina, P. de Rango, D. Fruchart, Influence of defects on the stability and hydrogen-sorption behavior of Mg-based hydrides, *ChemPhysChem*. 20 (2019) 1216–1247. <https://doi.org/10.1002/cphc.201801125>.
- [52] E.H. Lee, Ion-beam modification of polymeric materials—fundamental principles and applications, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 151 (1999) 29–41. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00129-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00129-9).
- [53] Z. Li, F. Chen, Ion beam modification of two-dimensional materials: Characterization, properties, and applications, *Appl. Phys. Rev.* 4 (2017) 11103. <https://doi.org/10.1063/1.4977087>.
- [54] M. Ghorbani-Asl, S. Kretschmer, D.E. Spearot, A. V Krasheninnikov, Two-dimensional MoS₂ under ion irradiation: from controlled defect production to electronic structure engineering, *2D Mater.* 4 (2017) 25078. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa6b17>.
- [55] C. Sun, P. Wang, H. Wang, C. Xu, J. Zhu, Y. Liang, Y. Su, Y. Jiang, W. Wu, E. Fu, Defect engineering of molybdenum disulfide through ion irradiation to boost hydrogen evolution reaction performance, *Nano Res.* 12 (2019) 1613–1618. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2400-1>.
- [56] J. Luxa, V. Mazánek, A. Mackova, P. Malinsky, S. Akhmadaliev, Z. Sofer, Tuning of electrocatalytic properties of MoS₂ by chalcogenide ion implantation, *Appl. Mater. Today*. 14 (2019) 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.12.009>.
- [57] P. V Mwonga, R. Barik, S.R. Naidoo, A. Quandt, K.I. Ozoemena, Interrogating the effects of ion-implantation-induced defects on the energy storage properties of bulk molybdenum disulphide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 28232–28240. <https://doi.org/10.1039/c8cp05384g>.
- [58] D.S. Fox, Y. Zhou, P. Maguire, A. O’Neill, C. Ó’Coileáin, R. Gatensby, A.M. Glushenkov, T. Tao, G.S. Duesberg, I. V Shvets, Nanopatterning and electrical tuning of MoS₂ layers with a subnanometer helium ion beam, *Nano Lett.* 15 (2015) 5307–5313. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01673>.
- [59] D. Gupta, V. Chauhan, S. Upadhyay, N. Koratkar, F. Singh, S. Kumar, A. Mahajan, R. Chandra, R. Kumar, Defects engineering and enhancement in optical and structural properties of 2D-MoS₂ thin films by high energy ion beam irradiation, *Mater. Chem. Phys.* 276 (2022)

125422. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125422>.

- [60] S. Mathew, K. Gopinadhan, T.K. Chan, X.J. Yu, D. Zhan, L. Cao, A. Rusydi, M.B.H. Breese, S. Dhar, Z.X. Shen, Magnetism in MoS₂ induced by proton irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 102103. <https://doi.org/10.1063/1.4750237>.
- [61] K.J. Wahl, D.N. Dunn, I.L. Singer, Effects of ion implantation on microstructure, endurance and wear behavior of IBAD MoS₂, *Wear.* 237 (2000) 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00316-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00316-6).
- [62] G. Gorrasi, A. Sorrentino, Mechanical milling as a technology to produce structural and functional bio-nanocomposites, *Green Chem.* 17 (2015) 2610–2625. <https://doi.org/10.1039/c5gc00029g>.
- [63] X. Liu, W. Kang, X. Li, L. Zeng, Y. Li, Q. Wang, C. Zhang, Solid-state mechanochemistry advancing two dimensional materials for lithium-ion storage applications: A mini review, *Nano Mater. Sci.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2022.03.005>.
- [64] J. Joy, A. Krishnamoorthy, A. Tanna, V. Kamathe, R. Nagar, S. Srinivasan, Recent developments on the synthesis of nanocomposite materials via ball milling approach for energy storage applications, *Appl. Sci.* 12 (2022) 9312. <https://doi.org/10.3390/app12189312>.
- [65] Y. Zhou, L. Xu, M. Liu, Z. Qi, W. Wang, J. Zhu, S. Chen, K. Yu, Y. Su, B. Ding, Viscous solvent-assisted planetary ball milling for the scalable production of large ultrathin two-dimensional materials, *ACS Nano.* 16 (2022) 10179–10187. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c11097>.
- [66] A. Tayyebi, N. Ogino, T. Hayashi, N. Komatsu, Size-controlled MoS₂ nanosheet through ball milling exfoliation: parameter optimization, structural characterization and electrocatalytic application, *Nanotechnology.* 31 (2019) 75704. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab5077>.
- [67] D. Wang, Z. Wang, C. Wang, P. Zhou, Z. Wu, Z. Liu, Distorted MoS₂ nanostructures: An efficient catalyst for the electrochemical hydrogen evolution reaction, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 219–222. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.06.018>.
- [68] A. Ambrosi, X. Chia, Z. Sofer, M. Pumera, Enhancement of electrochemical and catalytic properties of MoS₂ through ball-milling, *Electrochem. Commun.* 54 (2015) 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.02.017>.
- [69] M. Ahmadi, O. Zabihi, Q. Li, S.M. Fakhrohoseini, M. Naebe, A hydrothermal-assisted ball milling approach for scalable production of high-quality functionalized MoS₂ nanosheets for polymer nanocomposites, *Nanomaterials.* 9 (2019) 1400. <https://doi.org/10.3390/nano9101400>.
- [70] Y. Li, K. Yin, L. Wang, X. Lu, Y. Zhang, Y. Liu, D. Yan, Y. Song, S. Luo, Engineering MoS₂ nanomesh with holes and lattice defects for highly active hydrogen evolution reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 239 (2018) 537–544. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.080>.
- [71] C. Tang, H. Zhang, K. Xu, Q. Hu, F. Li, C. He, Q. Zhang, J. Liu, L. Fan, Scalable synthesis of heterostructure molybdenum and nickel sulfides nanosheets for efficient hydrogen generation in alkaline electrolyte, *Catal. Today.* 316 (2018) 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.010>.
- [72] D. Sun, D. Ye, P. Liu, Y. Tang, J. Guo, L. Wang, H. Wang, MoS₂/Graphene nanosheets from commercial bulky MoS₂ and graphite as anode materials for high rate sodium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702383. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702383>.
- [73] Z. Jovanovic, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, Ž. Mravik, J. Kovač, I. Holclajtner-Antunović, M. Vujković, The role of surface chemistry in the charge storage properties of graphene oxide, *Electrochim. Acta.* 258 (2017) 1228–1243.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.178>.

- [74] Z. Jovanović, Ž. Mravik, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, S. Marković, M. Vujković, J. Kovač, D. Vengust, S. Uskoković-Marković, I. Holclajtner-Antunović, Self-limiting interactions in 2D–0D systems: A case study of graphene oxide and 12-tungstophosphoric acid nanocomposite, *Carbon* N. Y. 156 (2020) 166–178. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.072>.
- [75] G. Maccaferri, C. Zanardi, Z.Y. Xia, A. Kovtun, A. Liscio, F. Terzi, V. Palermo, R. Seeber, Systematic study of the correlation between surface chemistry, conductivity and electrocatalytic properties of graphene oxide nanosheets, *Carbon* N. Y. 120 (2017) 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.05.030>.
- [76] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 4477–4482. <https://doi.org/10.1021/jp9731821>.
- [77] Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7296–7299. <https://doi.org/10.1021/ja201269b>.
- [78] C. Yu, Z. Cao, F. Yang, S. Wang, H. Zhong, MoS₂ confined on graphene by triethanolamine for enhancing electrocatalytic hydrogen evolution performance, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 28151–28162. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.052>.
- [79] N.Q. Hai, S.H. Kwon, H. Kim, I.T. Kim, S.G. Lee, J. Hur, High-performance MoS₂-based nanocomposite anode prepared by high-energy mechanical milling: The effect of carbonaceous matrix on MoS₂, *Electrochim. Acta.* 260 (2018) 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.068>.
- [80] H. Ji, S. Hu, Z. Jiang, S. Shi, W. Hou, G. Yang, Directly scalable preparation of sandwiched MoS₂/graphene nanocomposites via ball-milling with excellent electrochemical energy storage performance, *Electrochim. Acta.* 299 (2019) 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.188>.
- [81] W. Tian, W. Yu, J. Shi, Y. Wang, The property, preparation and application of topological insulators: a review, *Materials (Basel).* 10 (2017) 814. <https://doi.org/10.3390/ma10070814>.
- [82] J.J. Cha, K.J. Koski, Y. Cui, Topological insulator nanostructures, *Phys. Status Solidi (RRL)–Rapid Res. Lett.* 7 (2013) 15–25. <https://doi.org/10.1002/pssr.201206393>.
- [83] C.R. Rajamathi, U. Gupta, K. Pal, N. Kumar, H. Yang, Y. Sun, C. Shekhar, B. Yan, S. Parkin, U. V. Waghmare, Photochemical water splitting by bismuth chalcogenide topological insulators, *ChemPhysChem.* 18 (2017) 2322–2327. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700344>.
- [84] K. Mazumder, P.M. Shirage, A brief review of Bi₂Se₃ based topological insulator: from fundamentals to applications, *J. Alloys Compd.* 888 (2021) 161492. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161492>.
- [85] D. Li, J. Lao, C. Jiang, C. Luo, R. Qi, H. Lin, R. Huang, G.I.N. Waterhouse, H. Peng, Plasmonic Au nanoparticle-decorated Bi₂Se₃ nanoflowers with outstanding electrocatalytic performance for hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 30876–30884. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.041>.
- [86] D. Li, J. Lao, C. Jiang, Y. Shen, C. Luo, R. Qi, H. Lin, R. Huang, G.I.N. Waterhouse, H. Peng, Heterostructured MoS₂@ Bi₂Se₃ nanoflowers: A highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution, *J. Catal.* 381 (2020) 590–598. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.11.039>.
- [87] K.H.M. Chen, H.Y. Lin, S.R. Yang, C.K. Cheng, X.Q. Zhang, C.M. Cheng, S.F. Lee, C.H. Hsu, Y.H. Lee, M. Hong, Van der Waals epitaxy of topological insulator Bi₂Se₃ on single layer transition metal dichalcogenide MoS₂, *Appl. Phys. Lett.* 111 (2017).

<https://doi.org/10.1063/1.4989805>.

- [88] B. Belec, K. Ferfolja, T. Goršak, N. Kostevšek, S. Gardonio, M. Fanetti, M. Valant, Inherent surface properties of adsorbent-free ultrathin Bi₂Se₃ topological insulator platelets, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55646-1>.
- [89] N. Nešković, FAMA—Facility for Modification and Analysis of Materials with Ion Beams, in: *Proc. III Adv. Ceram. Appl. Conf.*, Springer, 2016: pp. 59–68. https://doi.org/10.2991/978-94-6239-157-4_5.
- [90] M.D. Ziegler, J.F., Biersack, J.P., Ziegler, SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter, available at: <http://www.srim.org>, Version SRIM-2013.
- [91] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, Second edition, John Wiley & Sons, INC., New York, 2001.
- [92] S. Anantharaj, S. Noda, iR drop correction in electrocatalysis: everything one needs to know!, *J. Mater. Chem. A.* 10 (2022) 9348–9354. <https://doi.org/10.1039/D2TA01393B>.
- [93] D. Wang, Z. Pan, Z. Wu, Z. Wang, Z. Liu, Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanoflowers as highly efficient hydrogen evolution reaction catalysts, *J. Power Sources.* 264 (2014) 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.066>.
- [94] G. Tang, Y. Wang, W. Chen, H. Tang, C. Li, Hydrothermal synthesis and characterization of novel flowerlike MoS₂ hollow microspheres, *Mater. Lett.* 100 (2013) 15–18. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.103>.
- [95] G. Tang, J. Zhang, C. Liu, D. Zhang, Y. Wang, H. Tang, C. Li, Synthesis and tribological properties of flower-like MoS₂ microspheres, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11575–11580. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.115>.
- [96] P. Sun, W. Zhang, X. Hu, L. Yuan, Y. Huang, Synthesis of hierarchical MoS₂ and its electrochemical performance as an anode material for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 3498–3504. <https://doi.org/10.1039/C3TA13994H>.
- [97] R. Manikandan, G. Raina, Hydrothermally synthesized 2H-MoS₂ under optimized conditions—A structure and morphology analysis, *Phys. Scr.* 97 (2022) 125808. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac9d6f>.
- [98] X. Zhang, X. Huang, M. Xue, X. Ye, W. Lei, H. Tang, C. Li, Hydrothermal synthesis and characterization of 3D flower-like MoS₂ microspheres, *Mater. Lett.* 148 (2015) 67–70. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.027>.
- [99] Y. Yan, B. Xia, X. Ge, Z. Liu, J.-Y. Wang, X. Wang, Ultrathin MoS₂ nanoplates with rich active sites as highly efficient catalyst for hydrogen evolution, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 12794–12798. <https://doi.org/10.1021/am404843b>.
- [100] Y. Li, H. Li, S. Zhou, H. Yang, F. Xie, W. Li, Preparation and adsorption property of hollow MoS₂ microspheres composed of nanoflakes, *Res. Chem. Intermed.* 44 (2018) 4353–4364. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3391-3>.
- [101] M. Li, D. Wang, J. Li, Z. Pan, H. Ma, Y. Jiang, Z. Tian, Facile hydrothermal synthesis of MoS₂ nano-sheets with controllable structures and enhanced catalytic performance for anthracene hydrogenation, *RSC Adv.* 6 (2016) 71534–71542. <https://doi.org/10.1039/c6ra16084k>.
- [102] A. Samavati, H. Nur, A.F. Ismail, Z. Othaman, Radio frequency magnetron sputtered ZnO/SiO₂/glass thin film: role of ZnO thickness on structural and optical properties, *J. Alloys Compd.* 671 (2016) 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.099>.
- [103] P. Maguire, C. Downing, J. Jadwiszczak, M. O'Brien, D. Keane, J.B. McManus, G.S. Duesberg, V. Nicolosi, N. McEvoy, H. Zhang, Suppression of the shear Raman mode in

defective bilayer MoS₂, *J. Appl. Phys.* 125 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5086366>.

- [104] S. Mignuzzi, A.J. Pollard, N. Bonini, B. Brennan, I.S. Gilmore, M.A. Pimenta, D. Richards, D. Roy, Effect of disorder on Raman scattering of single-layer MoS₂, *Phys. Rev. B.* 91 (2015) 195411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.195411>.
- [105] G.-Y. Zhao, H. Deng, N. Tyree, M. Guy, A. Lisfi, Q. Peng, J.-A. Yan, C. Wang, Y. Lan, Recent progress on irradiation-induced defect engineering of two-dimensional 2H-MoS₂ few layers, *Appl. Sci.* 9 (2019) 678. <https://doi.org/10.3390/app9040678>.
- [106] B. Chakraborty, A. Bera, D.V.S. Muthu, S. Bhowmick, U. V Waghmare, A.K. Sood, Symmetry-dependent phonon renormalization in monolayer MoS₂ transistor, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 161403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.161403>.
- [107] H. Guo, Y. Sun, P. Zhai, H. Yao, J. Zeng, S. Zhang, J. Duan, M. Hou, M. Khan, J. Liu, Swift-heavy ion irradiation-induced latent tracks in few-and mono-layer MoS₂, *Appl. Phys. A.* 122 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9940-y>.
- [108] S. Pak, J. Lee, Y.-W. Lee, A.-R. Jang, S. Ahn, K.Y. Ma, Y. Cho, J. Hong, S. Lee, H.Y. Jeong, Strain-mediated interlayer coupling effects on the excitonic behaviors in an epitaxially grown MoS₂/WS₂ van der Waals heterobilayer, *Nano Lett.* 17 (2017) 5634–5640. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02513>.
- [109] E. Scalise, M. Houssa, G. Pourtois, V. V Afanas, A. Stesmans, First-principles study of strained 2D MoS₂, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 56 (2014) 416–421. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2012.07.029>.
- [110] Ž. Mravik, D. Bajuk-Bogdanović, A. Mraković, L. Vukosavljević, I. Trajić, J. Kovač, D. Peruško, N. Gavrilov, Z. Jovanović, Structural and electrochemical properties of carbon ion beam irradiated 12-tungstophosphoric acid, *Radiat. Phys. Chem.* 183 (2021) 109422. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109422>.
- [111] P. Maguire, D.S. Fox, Y. Zhou, Q. Wang, M. O'Brien, J. Jadwiszczak, C.P. Cullen, J. McManus, S. Bateman, N. McEvoy, Defect sizing, separation, and substrate effects in ion-irradiated monolayer two-dimensional materials, *Phys. Rev. B.* 98 (2018) 134109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.134109>.
- [112] P. Maguire, J. Jadwiszczak, M. O'Brien, D. Keane, G.S. Duesberg, N. McEvoy, H. Zhang, Defect-moderated oxidative etching of MoS₂, *J. Appl. Phys.* 126 (2019) 164301. <https://doi.org/10.1063/1.5115036>.
- [113] C.H. Ravikumar, G.V. Nair, S. Muralikrishna, D.H. Nagaraju, R.G. Balakrishna, Nanoflower like structures of MoSe₂ and MoS₂ as efficient catalysts for hydrogen evolution, *Mater. Lett.* 220 (2018) 133–135. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.012>.
- [114] X. Liu, L. Liu, Y. Wu, Y. Wang, J. Yang, Z. Wang, Rosette-like MoS₂ nanoflowers as highly active and stable electrodes for hydrogen evolution reactions and supercapacitors, *RSC Adv.* 9 (2019) 13820–13828. <https://doi.org/10.1039/C9RA01111K>.
- [115] T. Van Nguyen, M. Tekalgne, T.P. Nguyen, W. Wang, S.H. Hong, J.H. Cho, Q. van Le, H.W. Jang, S.H. Ahn, S.Y. Kim, Control of the morphologies of molybdenum disulfide for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Energy Res.* 46 (2022) 11479–11491. <https://doi.org/10.1002/er.7896>.
- [116] S. Anantharaj, S. Noda, M. Driess, P.W. Menezes, The pitfalls of using potentiodynamic polarization curves for tafel analysis in electrocatalytic water splitting, *ACS Energy Lett.* 6 (2021) 1607–1611. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c00608>.
- [117] T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13801.

<https://doi.org/10.1038/srep13801>.

- [118] Y. Huang, Y. Sun, X. Zheng, T. Aoki, B. Pattengale, J. Huang, X. He, W. Bian, S. Younan, N. Williams, J. Hu, J. Ge, N. Pu, X. Yan, X. Pan, L. Zhang, Y. Wei, J. Gu, Atomically engineering activation sites onto metallic 1T-MoS₂ catalysts for enhanced electrochemical hydrogen evolution, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08877-9>.
- [119] X. Zhang, Z. Du, X. Luo, A. Sun, Z. Wu, D. Wang, Template-free fabrication of hierarchical MoS₂/MoO₂ nanostructures as efficient catalysts for hydrogen production, *Appl. Surf. Sci.* 433 (2018) 723–729. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.105>.
- [120] M. Li, Y.-C. Kuo, X. Chu, D. Chu, J. Yi, MoS₂ nanoflower incorporated with Au/Pt nanoparticles for highly efficient hydrogen evolution reaction, *Emergent Mater.* 4 (2021) 579–587. <https://doi.org/10.1007/s42247-020-00154-6>.
- [121] L. Matović, S. Kurko, Ž. Rašković-Lovre, R. Vujasin, I. Milanović, S. Milošević, J.G. Novaković, Assessment of changes in desorption mechanism of MgH₂ after ion bombardment induced destabilization, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 6727–6732. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.084>.
- [122] B. Łosiewicz, A. Budniok, E. Rówiński, E. Łągiewka, A. Lasia, Effect of Heat-Treatment on the Mechanism and Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Ni—P + TiO₂ + Ti Electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 507–516. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000021895.52321.35>.
- [123] L. Liao, S. Wang, J. Xiao, X. Bian, Y. Zhang, M.D. Scanlon, X. Hu, Y. Tang, B. Liu, H.H. Girault, A nanoporous molybdenum carbide nanowire as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 387–392. <https://doi.org/10.1039/C3EE42441C>.
- [124] C. Tang, W. Wang, A. Sun, C. Qi, D. Zhang, Z. Wu, D. Wang, Sulfur-decorated molybdenum carbide catalysts for enhanced hydrogen evolution, *ACS Catal.* 5 (2015) 6956–6963. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01803>.
- [125] A.P. Murthy, J. Theerthagiri, J. Madhavan, K. Murugan, Highly active MoS₂/carbon electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction—insight into the effect of the internal resistance and roughness factor on the Tafel slope, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 1988–1998. <https://doi.org/10.1039/c6cp07416b>.
- [126] H.-P. Komsa, J. Kotakoski, S. Kurasch, O. Lehtinen, U. Kaiser, A. V Krasheninnikov, Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: defect production and doping, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 35503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.035503>.
- [127] L. Cai, J. He, Q. Liu, T. Yao, L. Chen, W. Yan, F. Hu, Y. Jiang, Y. Zhao, T. Hu, Vacancy-induced ferromagnetism of MoS₂ nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 2622–2627. <https://doi.org/10.1021/ja5120908>.
- [128] Y. Yao, K. Ao, P. Lv, Q. Wei, MoS₂ coexisting in 1T and 2H phases synthesized by common hydrothermal method for hydrogen evolution reaction, *Nanomaterials.* 9 (2019) 844. <https://doi.org/10.3390/nano9060844>.
- [129] J. Strachan, L. Chen, T. Ellis, A. Masters, T. Maschmeyer, Influence of crystal disorder in MoS₂ cathodes for secondary hybrid Mg-Li batteries, *Aust. J. Chem.* 74 (2021) 819–825. <https://doi.org/10.1071/CH21187>.
- [130] R.R. Chianelli, E.B. Prestridge, T.A. Pecoraro, J.P. DeNeufville, Molybdenum disulfide in the poorly crystalline "rag" structure, *Science.* 203 (1979) 1105–1107. <https://doi.org/10.1126/science.203.4385.1105>.
- [131] J. Wang, Y. Gao, F. Ciucci, Mechanochemical coupling of MoS₂ and perovskites for hydrogen

generation, ACS Appl. Energy Mater. 1 (2018) 6409–6416. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01365>.

- [132] M. Cantarella, G. Gorrasi, A. Di Mauro, M. Scuderi, G. Nicotra, R. Fiorenza, S. Scirè, M.E. Scalisi, M.V. Brundo, V. Privitera, Mechanical milling: a sustainable route to induce structural transformations in MoS₂ for applications in the treatment of contaminated water, Sci. Rep. 9 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37798-8>.
- [133] A.S. Rajan, S. Sampath, A.K. Shukla, An in situ carbon-grafted alkaline iron electrode for iron-based accumulators, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 1110–1116. <https://doi.org/10.1039/C3EE42783H>.
- [134] E. Gacka, Ł. Majchrzycki, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andralojc, Effect of graphene oxide flakes size and number of layers on photocatalytic hydrogen production, Sci. Rep. 11 (2021) 15969. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95464-y>.
- [135] J. Yang, C. Wang, H. Ju, Y. Sun, S. Xing, J. Zhu, Q. Yang, Integrated quasiplane heteronanostructures of MoSe₂/Bi₂Se₃ hexagonal nanosheets: synergetic electrocatalytic water splitting and enhanced supercapacitor performance, Adv. Funct. Mater. 27 (2017) 1703864. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703864>.
- [136] L. Ma, L. Xu, X. Xu, X. Zhou, J. Luo, L. Zhang, Cobalt-doped edge-rich MoS₂/nitrogenated graphene composite as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, Mater. Sci. Eng. B. 212 (2016) 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.07.014>.
- [137] B. Chen, J. Wang, S. He, Y. Shen, S. Huang, H. Zhou, Fabrication of CoS₂-MoS₂ heterostructure via interface engineering toward efficient dual-pH hydrogen evolution, J. Alloys Compd. (2023) 169655. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169655>.

7. Biografija autora

Jelena Rmuš Mravik rođena je 04.03.1993. godine u Kragujevcu, gde je završila osnovnu školu i Prvu kragujevačku gimnaziju. Osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu završila 2016. godine sa prosečnom ocenom 9,65. Na istom fakultetu 2017. godine završila je master studije sa prosekom 9,75. Tokom studija pokazala je znatnu dodatnu angažovanost položivši jedan dodatni predmet i učestvujući u različitim aktivnostima vezanim za popularizaciju nauke, za šta je dobila dodatnih 13,5 ESPB. Od maja 2018. godine zaposlena je u INN „Vinča“ u Laboratoriji za fiziku i Centru za vodoničnu energetiku i obnovljive izvore energije.

Jelena je učestvovala na više projekata: projektu MPNTR III45006, bilateralnom projektu Srbija-Slovenija (2020-2022), projektu dokaza koncepta (2020/2021) i transfera tehnologija (2023/2024), projektu poziva Pokreni se za nauku (2020/21) i projektu saradnje sa institutom u Dubni (2022-2024). U okviru projekta bilateralne saradnje sa Slovenijom dva puta je boravila, ukupno četiri meseca u Laboratoriji za materijale, Univerziteta u Novoj Gorici. U toku ovih poseta urađen je deo istraživanja prikazanih u ovoj doktorskoj disertaciji.

Dobitnik je projekta pod nazivom „Developing of functional TMDC/TI composites“ fonda „Danube Rectors' Conference-Initiative fund“ (2022). Takođe je dobitnik nagrade za najbolju prezentaciju na 18. međunarodnoj konferenciji mladih istraživača „YRC 2019“, Specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za 2017. godinu za izuzetan uspeh u toku studija, kao i nagrade „Akademik Dragoslav Srejšević“ za najbolje studente grada Kragujevca (2013/14). Tokom školovanja bila je korisnik stipendije Fonda za mlade talente-Dositeja, stipendije za izuzetno nadarene studente i učeničke i studentske stipendije MPNTR.

Bibliografija:

Rezultati dosadašnjih istraživanja kandidata publikovani su u 6 radova i 38 saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima. Objavljeni radovi su citirani 48 puta, a h-indeks kandidata iznosi 3.

Naučni radovi i saopštenja proizašli iz doktorske disertacije

M21:

1. **J. Rmuš**, B. Belec, I. Milanović, M. Fanetti, S. Gardonio, M. Valant, S. Kurko, *Composites of transition metal dichalcogenides and topological insulators as catalytic materials for HER*, Journal of Energy Storage, 2023, 68, 107719, <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107719>
Oblast: Energy & Fuels 19/121 IF: 9,4/2022
2. **J. Rmuš Mravik**, I. Milanović, S. Milošević Govedarović, A. Mraković, E. Korneeva, I. Stojković Simatović, S. Kurko, *Improvement of MoS₂ electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction by ion irradiation*, International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(98), 38676-38685, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.178>
Oblast: Electrochemistry 7/30 IF: 7,2/2022

M34:

1. **J. Rmuš Mravik**, V. Rajić, B. Belec, Ž. Mravik, Z. Jovanović, I. Stojković Simatović, S. Kurko, *Modification of MoS₂/GO composites with ball milling and thermal treatment for catalytic*

- application*, Twenty fourth Annual Conference YUCOMAT 2023, September 4-8, 2023, Herceg Novi, Montenegro, p. 156
2. **J. Rmuš Mravik**, B. Belec, Ž. Mravik, Z. Jovanović, S. Milošević Govedarević, I. Stojković Simatović, S. Kurko, *Influence of milling time and thermal treatment on catalytic activity of MoS₂/graphene oxide composites*, Solid-State Science & Research Meeting, 28-30 June 2023, Zagreb, Croatia, p. 78
 3. **J. Rmuš**, B. Belec, Ž. Mravik, S. Mijaković, Z. Jovanović, I. Stojković Simatović, S. Kurko, *Mechanochemically modified composites of molybdenum disulfide and graphene oxide for hydrogen evolution reaction*, Twentieth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, November 30 – December 2, 2022, Belgrade, Serbia, p. 31,
 4. **J. Rmuš**, B. Belec, I. Milanović, M. Fanetti, S. Gardonio, M. Valant, S. Kurko, *Composites of transition metal dichalcogenides and topological insulators as a new class of catalytic materials*, The 6th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, mESC-IS 2022, July 5.-8. 2022, Bol, island of Brač, Croatia, Book of Abstracts, p. 21
 5. **J. Rmuš**, A. Mitrović, A. Mraković, Ž. Mravik, T. Pantić, I. Stojković Simatović, S. Kurko, *Increasing catalytic activity of molybdenum disulfide for hydrogen evolution reaction*, Twenty second Annual Conference YUCOMAT 2021, August 30.- September 3. 2021, Herceg Novi, Montenegro, p. 77
 6. **J. Rmuš**, K. Radinović, S. Dimitrijević, Ž. Mravik, I. Milanović, I. Stojković Simatović, S. Kurko, *Effects of morphology on electrochemical performance of mechanochemically milled molybdenum disulfide*, Solid-State Science & Research Meeting, 10 & 11 June 2021, Zagreb, Croatia, p. 58
 7. **J. Rmuš**, A. Mraković, Ž. Mravik, A. Mitrović, I. Milanović, I. Stojković Simatović, S. Kurko, *Ion beam irradiated molybdenum disulfide for improved hydrogen evolution reaction*, Eighteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, December 4-6, 2019, Belgrade, Serbia, Program and the Book of Abstracts, p. 61
 8. **J. Rmuš**, Ž. Mravik, A. Mraković, T. Pantić, S. Milošević Govedarović, J. Grbović Novaković, S. Kurko, *Influence of carbon ion irradiation on structural properties of MoS₂*, 4rd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, mESC-IS 2019, September 11-13, 2019, Akyaka, Turkey, Program and the Book of Abstracts, p. 89
 9. **J. Rmuš**, S. Milošević Govedarović, A. Mraković, D. Rajnović, N. Novaković, J. Grbović Novaković, S. Kurko, *Structural changes in MoS₂ induced by hydrogen ion irradiation*, 3rd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, mESC-IS 2018, 10. - 12. Sep, 2018, Belgrade, Serbia, Program and the Book of Abstracts, p. 106

Ostali naučni radovi i saopštenja na kojima je kandidat koautor

M21:

1. Ž. Mravik, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, **J. Rmuš**, A. Olejniczak, A. Mraković, J. Lazarević, S. Uskoković-Marković, N. Lazarević, V. Skuratov, Z. Jovanović, *Modification of Keggin anion structure with ion beams—A new spectroscopic insights into the effects of keV- and MeV-ion beam irradiation on 12-tungstophosphoric acid*, Journal of Raman Spectroscopy 2022, 53(11), 1974-1984, <https://doi.org/10.1002/jrs.6423>
IF: 2,5/2022
2. S. Kurko, B. Paskaš Mamula, **J. Rmuš**, J. Grbović Novaković, N. Novaković, *DFT study of boron doped MgH₂: Bonding mechanism, hydrogen diffusion and desorption*, International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(14), 7947-7957, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.015>
IF: 4,939/2019

3. J. Grbović Novaković, N. Novaković, S. Kurko, S. Milošević Govedarović, T. Pantić, B. Paskaš Mamula, K. Batalović, J. Radaković, **J. Rmuš**, M. Shelyapina, N. Skryabina, P. de Rango, D. Fruchart, *Influence of Defects on the Stability and Hydrogen-Sorption Behavior of Mg-Based Hydrides*, ChemPhysChem, 2019, 20(10), 1216-1247, <https://doi.org/10.1002/cphc.201801125>
IF: 3,144/2019

M22:

1. I. Milanović, S. Milošević-Govedarović, M. Lukić, Z. Jovanović, **J. Rmuš**, A. Mitrović-Rajić, J. Grbović-Novaković, S. Kurko, *Study of milling time impact on hydrogen desorption from LiAlH₄-Fe₂O₃ composites*, Processing and Application of Ceramics, 2022, 16(3), 259-266, <https://doi.org/10.2298/PAC2203259M>
IF: 1,1/2022

M33:

1. J. Grbović Novaković, S. Milošević Govedarović, I. Milanović, T. Pantić, **J. Rmuš Mravik**, A. Mitrović Rajić, K. Tošić, M. Prvulović, B. Babić, A. Vujačić Nikezić, S. Kurko, N. Novaković, *The hydrogen economy: challenges and perspectives*, 2nd International Conference on Chemo and Bioinformatics ICCBIKG 2023, September 28-29, 2023. Kragujevac, Serbia, p. 39-42, DOI: <https://doi.org/10.46793/ICCBIG23.039GN>
2. S. Kurko, B. Paskaš Mamula, **J. Rmuš**, J. Grbović Novaković, N. Novaković, *The impact of boron doping on hydrogen storage properties of MgH₂*, High Performance Computing on CRESCO infrastructure: research activities and results 2018, December 2019, p. 198-201

M34:

1. Ž. Mravik, M. Pejčić, **J. Rmuš Mravik**, B. Belec, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, S. Marković, N. Gavrilov, V. Skuratov, Z. Jovanović, *Graphene oxide/12 tungstophosphoric acid nanocomposites achieving favorable properties with ion beams for electrochemical supercapacitors*, Advanced ceramics and application XI, 18-20.September 2023., Belgrade, Serbia, p.50, ISBN: 978-86-905714-0-6
2. S. Jovanović, **J. Rmuš Mravik**, M. Grujičić, D. Petković, M. Pejčić, Z. Jovanović, *Physicochemical properties of solvothermally synthesized zinc copper ferrite nanoparticles*, Twenty fourth Annual Conference YUCOMAT 2023, September 4-8, 2023, Herceg Novi, Montenegro, p. 157, ISBN: 978-86-919111-8-8
3. Ž. Mravik, M. Pejčić, **J. Rmuš Mravik**, B. Belec, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, S. Marković, N. Gavrilov, V. Skuratov, Z. Jovanović, *Ion-beam irradiated graphene oxide, 12-tungstophosphoric acid and their nanocomposites for electrochemical supercapacitors*, Twenty fourth Annual Conference YUCOMAT 2023, September 4-8, 2023, Herceg Novi, Montenegro, p.36, ISBN: 978-86-919111-8-8
4. Ž. Mravik, M. Pejčić, **J. Rmuš**, B. Belec, D. Bajuk-Bogdanovic, N. Gavrilov, V. Skuratov, Z. Jovanović, *Development of GO/WPA nanocomposites with ion beams for electrochemical supercapacitors*, Solid-State Science & Research Meeting, 28-30 June 2023, Zagreb, Croatia, p. 124, ISBN 978-953-7941-48-2
5. J. Grbović Novaković, A. Mitrović Rajić, T. Pantić, S. Milošević Govedarović, N. Novaković, **J. Rmuš Mravik**, B. Paskaš Mamula, *Pyrophyllite modified carbon-based electrode*, Solid-State Science & Research Meeting, 28-30 June 2023, Zagreb, Croatia, p. 117, ISBN 978-953-7941-48-2
6. Ž. Mravik, M. Pejčić, **J. Rmuš**, B. Belec, N. Gavrilov, V. Skuratov, Z. Jovanović, *Structural modification of graphene oxide/12 tungstophosphoric acid composites via ion beam irradiation*

- for improved electrochemical charge storage*, 7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, June 14-16, 2023, Belgrade, Serbia, p. 90, ISBN: 978-86-80109-24-4
7. Ž. Mravik, **J. Rmuš**, B. Belec, A. Olejniczak, N. Kirilkin, N. Gavrilov, V. Skuratov, Z. Jovanović, *Galvanostatic charge/discharge of thermally treated and ion-beam irradiated graphene oxide/12-tungstophosphoric acid nanocomposites*, Twentieth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, November 30 – December 2, 2022, Belgrade, Serbia, p. 31, ISBN 978-86-80321-37-0
 8. Ž. Mravik, M. Gloginjić, **J. Rmuš**, M. Pejčić, D. Bajuk-Bogdanović, M. V. Nikolić, N. Gavrilov, V. Skuratov, Z. Jovanović, *Conductivity and electrochemical charge storage capacity of thermally treated and ion-beam irradiated graphene oxide/12-tungstophosphoric acid nanocomposites*, The XXVI International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2022), 24-28 October 2022, Dubna, Russia, <https://indico.jinr.ru/event/3154/contributions/17652/>
 9. Ž. Mravik, M. Gloginjić, **J. Rmuš**, M. Pejčić, D. Bajuk-Bogdanović, M. Vesna Nikolić, N. Gavrilov, Z. Jovanović, *Electrochemical charge storage properties of thermally treated and ion-beam irradiated graphene oxide/12-tungstophosphoric acid nanocomposites*, Twenty third Annual Conference YUCOMAT 2022, August 29-September 2. 2022, Herceg Novi, Montenegro, p. 136,
 10. S. Jovanović, Ž. Mravik, **J. Rmuš**, M. Grujičić, M. Jelić, M. Pejčić, Z. Jovanović, *Cobalt Ferrite Nanospheres for Removal of Cr⁶⁺ Ions from Waste Water*, Second International Conference on Electron Microscopy of Nanostructures-ELMINA 2022, August 22.-26., 2022, Belgrade, Serbia, p. 204,205
 11. A. Mitrović Rajić, T. Pantić, S. Kurko, **J. Rmuš**, A. M. Brudzisz, D. Giziński, J. Grbović Novaković, W. J. Stepniowski, *Nanostructures formed by copper passivation as catalysts for hydrogen generation*, The 6th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, mESC-IS 2022, July 5.-8. 2022, Bol, island of Brač, Croatia, Book of Abstracts, p. 52
 12. B. Babić, M. Prvulović, **J. Rmuš**, A. Mitrović Rajić, S. Milošević Govedarović, I. Milanović, S. Kurko, *Effect of metallic and metal-oxide catalysts on LiAlH₄ decomposition*, The 6th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, mESC-IS 2022, July 5.-8. 2022, Bol, island of Brač, Croatia, Book of Abstracts, p. 23
 13. Ž. Mravik, M. Pejčić, D. Bajuk-Bogdanović, **J. Rmuš**, M. Jelić, M. Grujičić, M. V. Nikolić, N. Gavrilov, Z. Jovanović, *Thermally Treated and Ion Beam Irradiated Graphene Oxide for Supercapacitor Application*, COIN2022 - Contemporary Batteries and Supercapacitors - International Symposium Belgrade 2022, Program and the Book of Abstracts, p 39.
 14. S. Kurko, S. Milošević Govedarović, **J. Rmuš**, K. Batalović, T. Pantić, M. Prvulović, I. Milanović, *Mechanochemical activation of LiAlH₄-Fe₂O₃ composites-a method to enhance kinetics of hydrogen desorption*, Solid-State Science & Research Meeting, 10-11 June 2021, Zagreb, Croatia, 2021, p 49
 15. A. Mitrović, J. Milićević, S. Milošević Govedarović, S. Kurko, T. Pantić, **J. Rmuš**, Ž. Mravik, J. Grbović Novaković, *Natural clay pyrophyllite „Parsovići“ as electrochemical sensors for pesticides*, Eighteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, December 4-6, 2019, Belgrade, Serbia, Program and the Book of Abstracts, p. 80
 16. S. Kurko, L. Laversenne, **J. Rmuš**, T. Pantić, A. Mraković, A. Mitrović, J. Grbović Novaković, S. Milošević Govedarović, *Effect of Pyrophyllite and VO₂(B) on hydrogen sorption properties of Mg₁₇Al₁₂*, 4rd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, mESC-IS 2019, September 11-13, 2019, Akyaka, Turkey, Program and the Book of Abstracts, p.84
 17. J. Grbović Novaković, B. Paskaš Mamula, S. Kurko, S. Milošević Govedarović, **J. Rmuš**, T. Pantić, M. Medić Ilić, N. Novaković, *Toward destabilization of MgH₂ structure – the combined theoretical and experimental study*, Gordon Research Conference, Hydrogen-Metal Systems, Understanding the Interaction of Hydrogen with Materials from the Atomic Level to Systems, June 30 - July 5, 2019, Castelldefels, Spain, poster 41.

18. S. Milošević Govedarović, T. Pantić, S. Kurko, A. Mitrović, **J. Rmuš**, Ž. Mravik, J. Grbović Novaković, *Improved hydrogen sorption characteristics of MgH₂ by addition of metal oxides and pyrophyllite*, Gordon Research Conference, Hydrogen-Metal Systems, Understanding the Interaction of Hydrogen with Materials from the Atomic Level to Systems, June 30 - July 5, 2019, Castelldefels, Spain, poster 16
19. A. Mitrović, J. Milicević, S. Milosević Govedarović, S. Kurko, T. Pantić, **J. Rmuš**, Z. Mravik, J. Grbović Novaković, *Pyrophyllite as electrochemical sensors for pesticides*, Solid state science and research conference, 26-29.06.2019, Zagreb, Croatia, The book of abstracts, p. 123
20. S. Milosević Govedarović, T. Pantić, **J. Rmuš**, A. Mitrović, M. Medic Ilić, J. Grbović Novaković, *The role of natural clay in solid-state hydrogen storage*, Solid state science and research conference, 26-29.06.2019, Zagreb, Croatia, The book of abstracts, p. 70
21. A. Mitrović, J. Milicević, S. Milosević Govedarović, S. Kurko, T. Pantić, **J. Rmuš**, Z. Mravik, J. Grbović Novaković, *Electrochemical sensors based on pyrophyllite*, 5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, 11-13.06.2019, Belgrade, Serbia, Programme and the book of abstract p. 97
22. S. Jovanović, L. Udovč, **J. Rmuš**, M. Spreitzer, M. Vukomanović, *Synthesis of antimicrobial cobalt ferrite/gold nanocomposite*, Twentieth Annual Conference YUCOMAT 2018, 3. - 7. Sep, 2018, Herceg Novi, Montenegro, p. 75
23. **J. Rmuš**, S. Jovanović, D. Peddis, D. Bajuk-Bogdanović, D. Suvorov, *Physicochemical properties of cobalt ferrite nanoparticles doped with zinc*, Sixteenth Young Researchers' Conference Materials Science and Engineerings, December 6-8, 2017, Belgrade, Serbia. Smilja Marković (urednik), *Programme and the book of abstracts*. Belgrade: Institute of Technical Sciences of SASA, 2017, p.53.
24. S. Jovanović, **J. Rmuš**, M. Vukomanović, *Preparation of zinc-doped cobalt ferrite nanoparticles via solvothermal method*, The 2nd Workshop of French, Croatian and Serbian Researchers on Hydrogen Storage and Energy Related Materials, 3 – 4 October 2017., Belgrade, Serbia, p 20.
25. S. Jovanović, M. Vukomanović, **J. Rmuš**, D. Suvorov, *Preparation of antimicrobial gold-cobalt ferrite nanocomposites*, The XXI International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2017), 2 - 6 October 2017, Dubna, Moscow Region, Russia.
26. S. Jovanović, **J. Rmuš**, M. Vukomanović, D. Bajuk-Bogdanović, D. Peddis, D. Suvorov, *Synthesis and characterization of zinc doped cobalt ferrite nanoparticles*, 4th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials – 4CSCS-2017, June 14-16, 2017, Belgrade, Serbia, Programme and the book of abstracts. Belgrade: Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, 2017, p. 51-52.
27. S. Jovanović, **J. Rmuš**, M. Vukomanović, D. Bajuk-Bogdanović, B. Nedić-Vasiljević, D. Suvorov, *Zinc-copper ferrite nanoparticles prepared via solvothermal synthesis route*, Fifteenth Young Researchers' Conference Materials Science and Engineerings, December 7-9, 2016, Belgrade, Serbia, Programme and the book of abstracts. Belgrade: Institute of Technical Sciences of SASA, 2016, p. 40.

8. Prilozi

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Јелена Рмуш Мравик _____

број индекса _____ 2017/0314 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

_____ Електролитичко издвајање водоника на хидротермално синтетисаном _____

_____ молибден-дисулфиду модификованом озрачивањем јонским сноповима _____

_____ средњих енергија и механохемијским поступком _____

- 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.

У Београду, _____

Потпис докторанда

Изјава о коришћењу

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

Електролитичко издвајање водоника на хидротермално синтетисаном

молибден-дисулфиду модификованом озрачивањем јонским сноповима

средњих енергија и механохемијским поступком

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).

У Београду, _____

Потпис докторанда

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.