

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Милена П. Дојчиновић

Синтеза, карактеризација и примена  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  у  
суперкондензаторима и сензорима температуре и  
влаге

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Београд, 2024.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Milena P. Dojčinović

Synthesis, characterization and application of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$   
in supercapacitors and temperature and humidity  
sensors

DOCTORAL DISSERTATION

Belgrade, 2024

## Ментори

---

Др Мариа Весна Николић, научни саветник

Институт за мултидисциплинарна истраживања, Универзитет у Београду

---

Др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор

Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

## Чланови комисије

---

Др Никола Цвјетићанин, редовни професор,

Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

---

Др Биљана Шљукић Паунковић, редовни професор,

Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

---

Др Зорка Ж. Васиљевић, виши научни сарадник,

Институт за мултидисциплинарна истраживања, Универзитет у Београду

## Датум одбране

---

## Сажетак

Никл-манганит је спинелни оксид никла и мангана који је применљив у уређајима као што су термистори и резистори, а такође се истражује његова употреба у електролизерима, горивним ћелијама, батеријама, суперкондензаторима, електроаналитици, катализаторима и другим применама и уређајима.

Нанопрахови и нановлакна никл-манганита синтетисани су релативно иновативним методама синтезе: сол-гел глицин-нитратном синтезом са сагоревањем и електроспининг методом (методом електропредења). Извршена је оптимизација поступака синтезе ради добијања најчистијег продукта са најбољим перформансама. Добијени материјали су физичкохемијски окарактерисани методама рендгенске дифракције, електронске микроскопије, раманске, фотоелектронске, инфрацрвене и UV/видљиве спектроскопије. Испитана су и текстуална својства синтетисаних узорака. Закључено је да је глицин-нитратном методом синтезе са калцинацијом на 400 и 800 °C добијен чист спинелни нанопрах никл-манганита, где је узорак калцинисан на 800 °C имао већу кристаличност, као и да су методом електропредења и калцинацијом на 400 °C добијена нановлакна чистог никл-манганита.

Испитана су својства синтетисаних узорака никл-манганита као материјала са негативном температурском карактеристиком за примену у сензорима температуре и у сензорима релативне влажности ваздуха. Ова својства испитана су праћењем промене електричног отпора или импедансе са променом амбијенталних услова. Никл-манганит синтетисан методом електропредења показао је адекватне вредности одговора на промену температуре и релативне влажности ваздуха, док је никл-манганит синтетисан глицин-нитратним поступком показао адекватну осетљивост на промену температуре. Актуелан је развој вештачке коже и сензора који би били интегрисани у њу. У циљу испитивања ове могућности, конструисан је флексибилан сензорски материјал од никл-манганита синтетисаног глицин-нитратним поступком и биополимера натријум-алгината и добијени биофилм је показао задовољавајуће параметре осетљивости на промене амбијенталне температуре и влажности ваздуха.

Хибридни асиметрични суперкондензатори су прелазна форма између суперкондензатора и батерија у којима се комбинују капацитивни и батеријски материјал да би се постигла оптимална густина снаге и енергије у уређају. У циљу испитивања својстава никл-манганита као катоде хибридног суперкондензатора, синтетисан је угљенични аерогел пиролитичком карбонизацијом лиофилизованог хидрогела натријум-алгината. Никл-манганит и угљенични аерогел електрохемијски су испитани у различитим електролитима помоћу метода цикличне волтаметрије и галваностатске хронопотенциометрије. Склопљени су хибридни суперкондензатори састављени од угљеничног аерогела као аноде и никл-манганита синтетисаног помоћу обе методе синтезе као катоде. Испитивањем ових система утврђени су механизми складиштења енергије, као и утицај морфологије и структуре на електрохемијску активност синтетисаних материјала.

Кључне речи: синтеза; карактеризација; спинели; никл-манганит; сол-гел; електроспининг; електропредење; сензор релативне влажности ваздуха; сензор температуре; флексибилни сензори; угљенични аерогел; натријум-алгинат; карбонизација; пиролиза; хибридни суперкондензатор.

Научна област

Ужа научна област

UDK



## Abstract

Nickel manganite is a mixed nickel and manganese spinel oxide, implemented in devices like thermistors and resistors, while their development is still researched in devices such as electrolyzers, fuel cells, batteries, supercapacitors, and in processes such as electroanalysis, catalysis and other.

Nanopowders and nanofibers of nickel manganite were synthesized with relatively innovative synthesis methods such as sol-gel glycine-nitrate synthesis with self-combustion and electrospinning process, followed by calcination. Synthesis procedures were optimized to obtain the purest synthesis product. Obtained materials were physicochemically characterized via methods of X-ray diffraction, electron microscopy, Raman, photoelectron, FTIR and UV/visible spectroscopy. Textural characteristics of the synthesized samples were investigated. It was concluded that pure nickel manganite was obtained via glycine-nitrate combustion process followed by calcination at 400 and 800 °C, with enhanced crystallinity after calcination at 800 °C. Nickel-manganite nanofibers were also obtained by electrospinning method followed by the calcination at 400 °C.

Sensing properties of synthesized nickel-manganite powders to measure ambient temperature and relative humidity change were investigated. Negative temperature characteristic and humidity sensing abilities were confirmed by measuring change of impedance and resistance with the ambient temperature and relative humidity change. Both nickel manganite samples synthesized via glycine-nitrate combustion and electrospinning processes showed adequate sensing parameters. Innovative flexible sensors that are wearable or integrated into artificial skin are currently in the focus of state-of-the-art sensor research. NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was combined with biopolymer sodium-alginate as a part of a flexible sensing material. This flexible biofilm showed adequate values for sensing temperature and relative humidity change.

Hybrid asymmetric supercapacitors are a compromise between supercapacitors and batteries, made in order to combine capacitive and battery charge accumulation mechanisms to achieve greater power and energy density device. In order to test nickel-manganite in a hybrid capacitor configuration, carbon aerogel was synthesized via pyrolytic carbonization of lyophilized sodium-alginate hydrogel. Nickel-manganite and carbon aerogel were electrochemically tested in various electrolytes via cyclic voltammetry and galvanostatic chronopotentiometry. Hybrid supercapacitors with carbon aerogel as an anode and synthesized nickel-manganite as a cathode with alkaline solution as an electrolyte were configured. Investigation of formed electrochemical cells enable conclusions about charge storage mechanisms of synthesized materials and considers the morphology and structure correlation to the materials' electrochemical activity.

**Keywords:** synthesis; characterization; spinels; nickel-manganite; sol-gel; electrospinning; relative humidity sensing; temperature sensing; flexible sensors; carbon aerogel; sodium alginate; carbonization; pyrolysis; hybrid supercapacitor.

Scientific field

Specialized scientific fields

UDC number

## Захвалница

Ова дисертација одрађена је на Институту за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду и на Факултету за Физичку хемију Универзитета у Београду.

За успешну израду ове докторске дисертације захваљујем се ментору др Марија Весни Николић, научном саветнику Института за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду. Др Николић је најзаслужнија за израду ове дисертације, учествовала је у концептуализацији истраживања, разради идеја, експерименталном раду, анализи резултата, набавци материјала, инсеминацији резултата, писању, прегледању и објављивању радова. Захваљујем се ментору са факултета, проф. др Ивани Стојковић Симатовић, ванредном професору Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, за помоћ при експерименталном раду, корисним саветима, сугестијама и рецензијама. Захваљујем се др Зорки Васиљевић, вишем научном сараднику Института за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду, која је давала пуну подршку и увек помагала у експерименталном раду као колегиница и истраживач, али и као пријатељ и ментор. На помоћи захваљујем се и:

- др Владимиру Рајићу, научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду, за снимање узорака скенирајућим електронским микроскопом,
- др Лазару Ракочевићу, научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду за снимање фотоелектронских спектра узорака,
- др Вери Павловић, редовном професору Машинског факултета Универзитета у Београду, за снимање узорака раманском спектроскопијом,
- др Југославу Крстићу, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију, Универзитета у Београду, за снимање изотерми физисорпције азота на узорцима као и на израчунавању текстуалних параметара,
- др Смиљи Марковић, научном саветнику Института техничких наука Српске академије науке и уметности, на снимању термогравиметријских кривих појединих узорака,
- др Владимиру Павловићу, редовном професору Пољопривредног факултета Универзитета у Београду, за снимање појединих узорака помоћу скенирајуће електронске микроскопије,
- др Јелени Вујанчевић, научном сараднику Института техничких наука Српске академије наука и уметности, за снимање појединих узорака помоћу скенирајуће електронске микроскопије,
- др Ненаду Тадићу, доценту Физичког факултета Универзитета у Београду, за снимање дифрактограма,
- др Јанезу Ковачу, вишем научном сараднику Института Јожеф Штефан (Словенија), на снимању фотоелектронских спектра,
- Гордани Станојевић, истраживачу сараднику Института за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду, на снимању инфрацрвених спектра појединих узорака,
- др Жељку Мравику, научном сараднику Института за нуклеарне науке Винча Универзитета у Београду, за многобројне консултације и савете,
- Тамари Петровић, истраживачу сараднику Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, на многобројним консултацијама, саветима, залагању, подршци и разумевању.

Захваљујем се својој породици и пријатељима на подршци.

1. УВОД.....	1
1.1. Наночестице полупроводника/метал оксида.....	2
1.2. Спинели. Кристална структура и физичкохемијске карактеристике никл-манганита.....	3
1.3. Синтеза спинела.....	6
1.3.1. Глицин-нитратни поступак.....	8
1.3.2. Метода електропредења.....	10
1.4. Синтеза угљеничних материјала.....	11
1.5. Суперкондензатори.....	14
1.6. Температурски сензорски материјали са негативном термичком карактеристиком.....	18
1.7. Материјали погодни за сензоре релативне влажности ваздуха.....	20
1.8. Научне методе у испитивању физичкохемијских, сензорских и електрохемијских својстава никл-манганита.....	22
1.8.1. Физичкохемијска карактеризација.....	22
1.8.2. Електрична мерења.....	24
1.8.3. Испитивање електрохемијског складиштења енергије.....	25
2. ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА.....	30
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	31
3.1. Материјали и методе синтезе.....	31
3.1.1. Глицин-нитратна сол-гел синтеза са сагоревањем.....	31
3.1.2. Метода електропредења.....	31
3.1.3. Синтеза угљеничног аерогела.....	32
3.2. Физичкохемијска карактеризација.....	33
3.3. Електрохемијска карактеризација.....	34
3.4. Испитивање сензорских својстава.....	36
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	38
4.1. Карактеризација никл-манган-оксида синтетисаних глицин-нитратним поступком.....	38
4.1.1. Дифракција рендгенских зрака на праху.....	38
4.1.2. Раманска спектроскопија.....	41
4.1.3. Скенирајућа електронска микроскопија (FESEM) .....	42
4.1.4. Инфрацрвена спектроскопија.....	45
4.1.5. Фотоелектронска спектроскопија.....	47
4.1.6. Физисорпција азота на материјалима добијеним глицин-нитратном синтезом.....	50
4.1.7. Оптичка емисиона спектроскопија.....	54
4.2. Карактеризација никл-манганита синтетисаног методом електропредења.....	54
4.2.1. Скенирајућа електронска микроскопија електропредених влакана....	54
4.2.2. Инфрацрвена спектроскопија електропредених влакана.....	54
4.2.3. Термална анализа електропредених влакана.....	55

4.2.4. Рендгенска дифракција калцинисаних нановлакана.....	56
4.2.5. Инфрацрвена спектроскопија калцинисаних влакана.....	57
4.2.6. Скенирајућа електронска микроскопија калцинисаних влакана.....	58
4.2.7. Физисорпција азота на калцинисаним влакнима.....	58
4.2.8. Фотоелектронска спектроскопија калцинисаних влакана.....	59
4.2.9. Раманска спектроскопија калцинисаних влакана.....	60
4.3. Карактеризација угљеничног аерогела.....	61
4.4. Сензорске карактеристике.....	64
4.4.1. Сензорске карактеристике никл-манганита синтетисаног методом електропредења као сензора температуре.....	64
4.4.2. Сензорске карактеристике никл-манганита синтетисаног методом електропредења као сензора релативне влажности ваздуха.....	66
4.4.3. Сензорске карактеристике никл-манганита синтетисаног глицин-нитратним поступком као сензора температуре.....	70
4.4.4. Сензорске карактеристике биокомпозита никл-манганит-натријум-алгинат као сензора температуре.....	70
4.4.5. Сензорске карактеристике биокомпозита никл-манганит-натријум-алгинат као сензора влаге.....	73
4.5. Електрохемијска својства испитиваних материјала.....	74
4.5.1. Испитивање електрохемијских својстава никл-манганита на никл-мрежици.....	74
4.5.2. Електрохемијска својства никл-манганита и угљеничног аерогела на електроди од стакластог угљеника.....	80
4.5.2.1. Никл-манганит синтетисан глицин-нитратном методом циклиран у калијум-хидроксиду.....	80
4.5.2.2. Никл-манганит синтетисан глицин-нитратном методом циклиран у литијум-хидроксиду.....	82
4.5.2.3. Никл-манганит синтетисан глицин-нитратном методом циклиран у натријум-сулфату.....	84
4.5.2.4. Никл-манганит синтетисан глицин-нитратном методом циклиран у сумпорној киселини.....	85
4.5.2.5. Никл-манганит синтетисан методом електропредења циклиран у калијум-хидроксиду.....	86
4.5.2.6. Угљенични аерогел циклиран у калијум-хидроксиду.....	87
4.5.2.7. Угљенични аерогел циклиран у литијум-хидроксиду.....	88
4.5.2.8. Угљенични аерогел циклиран у натријум-сулфату.....	89
4.5.2.9. Угљенични аерогел циклиран у сумпорној киселини.....	90
4.5.2.10. Испитивање компатибилности анодних и катодних материјала.....	91
4.5.3. Склапање асиметричних хибридних суперкондензатора.....	92
5. ЗАКЉУЧЦИ.....	98
6. ЛИТЕРАТУРА.....	100
7. БИОГРАФИЈА И БИБЛИОГРАФИЈА АУТОРА.....	116
8. ПРИЛОЗИ.....	121

Листа скраћеница и симбола

**Симболи**

0D	Нула-димензионе	<i>Zero-dimensional</i>
1D	Једнодимензионе	<i>One-dimensional</i>
2D	Дводимензионе	<i>Two-dimensional</i>
3D	Тродимензионе	<i>Three-dimensional</i>
A	Тетраедарско место у спинелној структури	<i>Tetrahedral site in the spinel structure</i>
B	Октаедарско место у спинелној структури	<i>Octahedral site in the spinel structure</i>
AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Спинелна структура	<i>Spinel structure</i>
ABO <sub>3</sub>	Перовскитна структура	<i>Perovskite structure</i>
<i>a</i>	Параметар решетке	<i>Crystalline</i>
<i>u</i>	Анјонски параметар	<i>Anion parameter</i>
$\lambda$	Параметар инверзије	<i>Lattice constant</i>
$p/p^0$	Релативни притисак	<i>Relative pressure</i>
R	Електрични отпор	<i>Electric resistance</i>
B	Параметар B	<i>Parameter B</i>
T	Температура	<i>Temperature</i>
$\rho$	Електрична отпорност	<i>Electric resistivity</i>
E <sub>a</sub>	Енергија активације	<i>Activation energy</i>
k <sub>B</sub>	Болцманова константа	<i>Boltzmann constant</i>
$\alpha$	Коефицијент осетљивости	<i>Sensitivity coefficient</i>
<i>v</i>	Брзина поларизације	<i>Scan rate</i>
C	Капацитет или капацитивност	<i>Capacity/Capacitance</i>
Q	Количина наелектрисања	<i>Charge</i>
E	Електрични потенцијал	<i>Potenital</i>
CPE	Елемент константне фазе	<i>constant phase element</i>

Z	Електрична импеданса	<i>Electrical impedance</i>
p	Парцијални притисак	<i>Partial pressure</i>
n	Коефицијент елемента константне фазе	<i>CPE coefficient</i>
ppm(v)	Делова у милион (по запремини)	<i>Parts per million (volume)</i>
ppm(w)	Делова у милион (по маси)	<i>Parts per million (weight)</i>
$\omega$	Угаона фреквенција	<i>Angular frequency</i>
f	Фреквенција	<i>Frequency</i>
m	Маса	<i>Mass</i>
Г/Н	Молски однос глицина и нитрата	<i>Glycine to nitrate mole ratio</i>
n	Количина адсорбованог гаса	<i>Quantity of gas adsorbed</i>
S	Специфична површина	<i>Specific surface area</i>
V	Запремина	<i>Volume</i>
$\lambda$	Таласна дужина	<i>Wavelength</i>
E	Енергија	<i>Energy</i>
$\tilde{\nu}$	Таласни број	<i>Wavenumber</i>
h $\nu$	Енергија фотона	<i>Photon energy</i>
E <sub>јон</sub>	Енергија јонизације	<i>Ionization energy</i>
E <sub>кин</sub>	Кинетичка енергија	<i>Kinetic energy</i>
AC	Наизменична струја	<i>Alternating current</i>
DC	Једносмерна струја	<i>Direct current</i>
D, max	Максимални дијаметар пора	<i>Maximal pore diameter</i>
K <sub>sp</sub>	Производ растворљивости	<i>Solubility product</i>

### **Скраћенице**

ХСК/HSC	Хибридни суперкондензатор	<i>Hybrid supercapacitor</i>
АССК/ASSC	Асиметрични суперкондензатор	<i>Asymmetric supercapacitor</i>

УА/СА	Угљенични аерогел	<i>Carbon aerogel</i>
НА-КСГ	Натријум-алгинат-ксерогел	<i>Sodium-alginate-xerogel</i>
К-НА-КСГ	Карбонизовани натријум-алгинат-ксерогел	<i>Carbonized sodium-alginate-xerogel</i>
БЕТ/ВЕТ	Брунауер-Емет-Телер модел	<i>Brunauer–Emmett–Teller model</i>
ДР/DR	Дубинин-Радушкевич модел	<i>Dubinin–Radushkevich model</i>
ДРК/DRK	Дубинин-Радушкевич-Каганер модел	<i>Dubinin–Radushkevich–Kaganer model</i>
БЈХ/ВЈН	Барет-Џојнер-Халенда модел	<i>Barrett–Joyner–Halenda model</i>
EDLC	Двоструки електрични слој	<i>Electric double layer capacitor</i>
MOF	Метал-органска структура	<i>Metal organic framework</i>
СТАВ	Цетилтетраамонијумбромид	<i>Cetyltrimethylammonium bromide</i>
EDTA	Етилендиаминететрасирћетна киселина	<i>Ethylenediaminetetraacetic acid</i>
PVP	Поливинилпиролидон	<i>Polyvinylpyrrolidone</i>
ЦВ/CV	Циклична волтаметрија	<i>Cyclic voltammetry</i>
ГСЦ/GSC	Галваностатско циклирање	<i>Galvanostatic cycling</i>
EIS	Електроимпедансна спектроскопија	<i>Electric impedance spectroscopy</i>
OER	Реакција еволуције кисеоника	<i>Oxygen evolution reaction</i>
ORR	Реакција редукције кисеоника	<i>Oxygen revolution reaction</i>
HER	Реакција еволуције водоника	<i>Hydrogen evolution reaction</i>
SEM	Скенирајући електронски микроскоп	<i>Scanning electron microscopy</i>
FESEM	Скенирајући електронски микроскоп високе резолуције	<i>Field emission scanning electron microscopy</i>
TG/DTA	Термогравиметрија/ диференцијална термијска анализа	<i>Thermogravimetry/differential thermal analysis</i>
FTIC/FTIR	Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
XPS	Фотоелектронска спектроскопија	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRPD	Дифракција рендгенских зрака на праху	<i>X-ray powder diffraction</i>
NCA	Никл-кобалт-алуминијум-оксид	<i>Nickel-cobalt-aluminum-oxide</i>

NMC	Никл-манган-кобалт-оксид	<i>Nickel-manganese-cobalt-oxide</i>
LMO	Литијум-манган-оксид	<i>Lithium-manganese-oxide</i>
ICP-OES	Оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом	<i>Inductively-copuled plasma-optical emission spectrometry</i>
USD	Амерички долар	<i>United States Dollar</i>
OSPE	Ефекти кристалног поља преференце ка октаедарском месту	<i>Crystal field effects of the octahedral site preference energy</i>
CVD	Хемијска депозиција паре	<i>Chemical vapor deposition</i>
АЛД/ALD	Атомска ласерска депозиција	<i>Atomic layer deposition</i>
НТК/NTC	Негативна температурска карактеристика	<i>Negative temperature characteristic</i>
ПТК/PTC	Позитивна температурска карактеристика	<i>Positive temperature characteristic</i>
PBB/RH	Релативна влажност ваздуха	<i>Relative humidity</i>
ACS	Америчко хемијско друштво	<i>American Chemical Society</i>
ACS реагенс	Реагенс за хемијску синтезу направљен по стандардима Америчког хемијског друштва	
RTD	Отпорни температурски сензори	<i>Resistance temperature detectors,</i>
<i>purum p.a. (lat)</i>	Чистоћа реагенса већа од 95%	
<i>puriss (lat)</i>	Чистоћа реагенса већа од 98,5%	
DMF	Диметилформаид	<i>Dimethylformamide</i>
JCPDS	Међународна асоцијација која одржава базу података која садржи	<i>Joint Committee on Powder</i>
ICDD	дифрактограме и кристалне параметре супстанци	<i>Diffraction Standards</i>
IUPAC	Међународна унија за чисту и примењену хемију	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
RHE	Релативна водонична електрода	<i>International Union for Pure and Applied Chemistry</i>
ECSA	Електрохемијски активна површина	<i>Relative hydrogen electrode</i>
GCE	Електрода од стакластог угљеника	<i>Electrochemically active surface area</i>
УВ/UV	Ултраљубичаст	<i>Glassy carbon electrode</i>
		<i>Ultraviolet</i>



## 1. Увод

Наука о материјалима бави се синтезом, испитивањем физичкохемијских особина материјала и корелацијом између особина и примене материјала у различитим технолошким решењима. Наука о материјалима је интердисциплинарна наука и налази се у пресеку физике, хемије, биологије, информатике, медицине, хемијског и металуршког инжењерства и друго. Примењена је у многим сферама човекове делатности као што су конверзија енергије, индустрија, телекомуникације, фармација, медицина, уметност и друго.

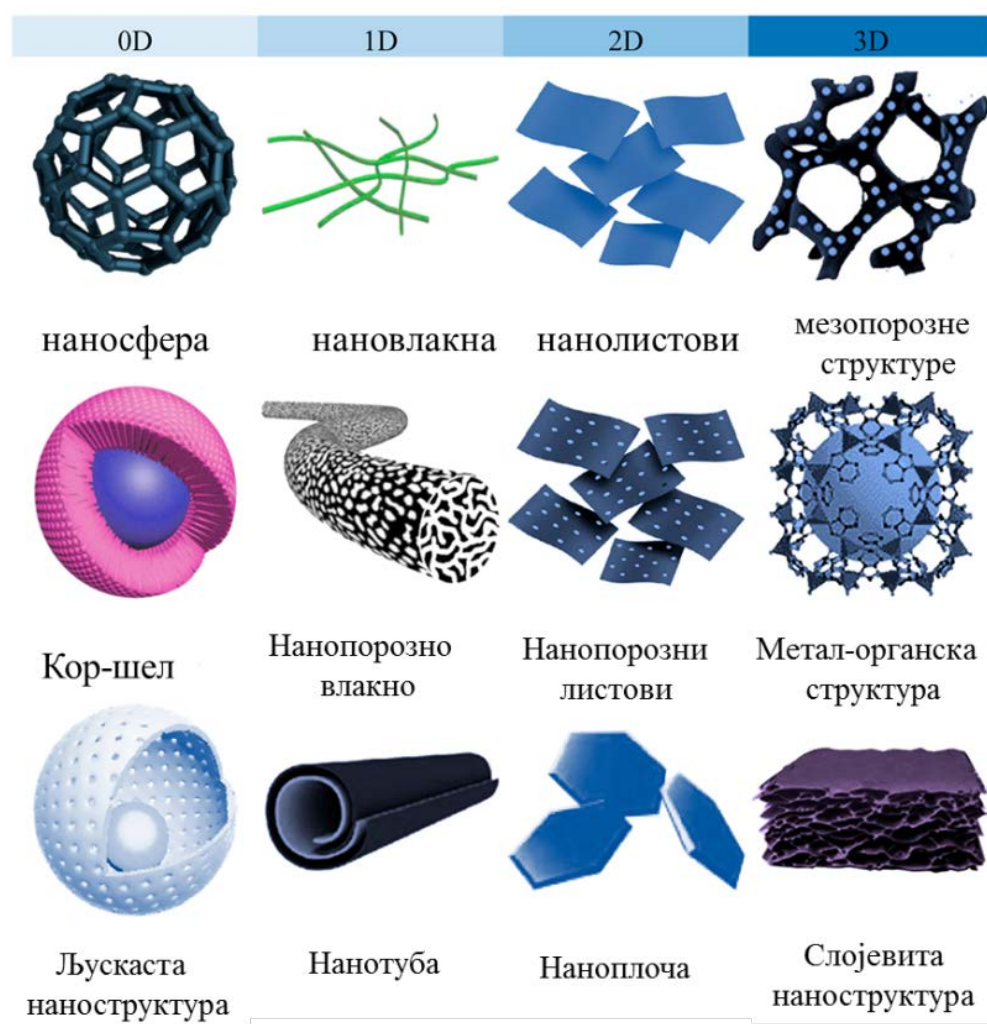
Последњих неколико векова карактерише експоненцијални раст развијености, заступљености и разноврсности технологије, што изискује њено константно унапређивање. Уз технолошки напредак и омасовљење технологије дошло је и до негативних појава као што су загађење животне средине, нагомилавање нередициклабилног отпада и социоекономска неједнакост услед неравномерне расподеле ресурса. Ради компензације ових негативних процеса императив је прећи са необновљивих извора енергије, као што су фосилна горива, на обновљиве изворе енергије као што су хидроенергија, енергија ветра, биомасе и друго. Међутим, енергију добијену из обновљивих ресурса неопходно је ускладиштити, те се у последњих неколико деценија појавила потреба за налажењем нових решења за складиштење и производњу енергије, која би била енергетски ефикасна, еколошки прихватљива и економски доступна. Литијум-јонске батерије које се најмасовније користе у носивим електронским уређајима карактерише највећа густина енергије у односу на друге комерцијалне пуњиве батерије. Међутим, електроде ових батерија садрже се од оксида литијума, никла, мангана и кобалта. Ови метали су ретки а њихова рударска експлоатација и прерада су скупе и могу имати негативне последице по животну околину<sup>1</sup>. Са друге стране, комерцијални суперкондензатори имају велику густину снаге али малу густину енергије. Комбинација суперкондензатора који се брзо пуне и празне и испоручују велику снагу и батерија које располажу великом густином енергије огледа се у конструкцији хибридних суперкондензатора, који би могли да комбинацијом обе врсте материјала превазиђу њихове појединачне недостатке<sup>2</sup>.

Сензори су од велике важности у индустрији и свакодневном животу, домаћинствима, јавним институцијама и друго. Неки од сензора који се масовно користе су сензори температуре, релативне влажности ваздуха, притиска, гасова, светлости, удаљености објеката и друго. Сензори температуре и релативне влажности ваздуха су врло важни јер је контрола ових параметара неопходна за успех и безбедност многих индустријских процеса, као и за здравље људи и животиња. У индустрији сензорских уређаја и материјала неопходно је константно оптимизовање и унапређење постојећих технолошких решења. Иде се ка енергетски ефикасним, еколошки прихватљивим, тачним, прецизним, робусним и јефтиним сензорима.

Оксиди прелазних метала су у фокусу истраживача који се баве науком о материјалима због многобројних предности као што су вишеструка оксидациона стања, магнетооптичка и каталитичка својства, што омогућава њихову примену у разним технолошким решењима. Неке од перспективних примена ових материјала су у уређајима за складиштење електричне енергије, у батеријама и суперкондензаторима, као и у сензорским уређајима за праћење амбијенталне температуре и релативне влажности ваздуха. Постоје стандардни поступци за синтезу разних металоксидних материјала, али је потребно усавршавати или модификовати поступке синтезе. Циљ је да синтезе буду што једноставније, економичне, еколошки прихватљиве, али које ће притом побољшати перформансе синтетисаних материјала.

## 1.1. Наночестице полупроводника/метал оксида

Наночестице су честице материјала чија бар једна димензија износи између 1 nm и 100 nm. Материјали са честицама чији је количник површине и запремине већи од 100 имају другачије физичке, електричне, хемијске и оптичке особине у односу на исти материјал у запреминској „балк“ форми<sup>3</sup>. Емил Родунер у свом раду<sup>4</sup> наводи да је при преласку злата са балк форме на честице реда величине нанометра дошло до промене боје, магнетних особина, температуре топљења, хемијске реактивности, електричне проводљивости и структуре. Наноматеријали се понашају другачије у односу на своје кореспондентне балк форме услед несатурисаних веза атома на површини наноматеријала или услед промене електронске конфигурације наноматеријала у односу на балк материјале. Наиме, будући да таласна функција сваке честице учествује у укупној таласној функцији, преклапање и интеракције таласних функција то јест атомских орбитала свих честица различито је за мали број честица у наночестици у односу на велики број честица у балк форми.



Слика 1. Разни облици наноструктура<sup>5</sup>

Наночестице се могу класификовати и према димензионалности те могу бити 0 D (нанотачке), 1 D (нановлакна), 2 D (наноплоче, нанолистови) и 3 D (наносфере, наносфероиди,

нанокоцке и друго). По морфологији могу бити сферичне, ромбоедарске, коцкасте, штапићасте, влакнасте, могу бити шупље, попут нанотуба, нанокмпозитне, и многих других облика те свака од ових форми може испољавати различите карактеристике материјала <sup>6</sup> (Слика 1). Према хемијској структури, наночестице могу бити угљеничне (фулерен, угљеничне нанотубе), металне и керамичке, као и липидне, полупроводне, полимерне и друго.

Наночестице металних оксида имају широку употребу у индустрији. Наноматеријали базирани на угљенику користе се као адсорбенти тешких метала, гасова, загађивача, у аналитичкој сепарацији, као и у уређајима за складиштење енергије<sup>7</sup>. Наночестице сребра показују антимикубно дејство које раствор јона сребра не показује <sup>8</sup> Пример су наночестични титанијум-диоксид и цинк-оксид који се примењују у хемијској, електронској, грађевинској, прехранбеној, фармацеутској и козметичкој индустрији <sup>6</sup>. Наночестице цинк-оксида, бакар-оксида, титанијум-оксида и хитозана користе се у стоматолошкој пракси <sup>9</sup>. Наноматеријали се користе у иновативним паковањима хране како би побољшали механичка и баријерна својства. Наноматеријали са антимикубним и антиоксидативним дејством инкорпорирају се у паковања хране да би деловали на потенцијалне узрочнике кварења хране или као интелигентне компоненте које би указивале на степен свежине хране<sup>10</sup>. Наночестице гвожђе-оксида и злата користе се у лечењу рака<sup>11</sup>. Наноматеријали се користе у грађевинској индустрији. Примери су угљеничне нанотубе и силицијум-диоксид који се користе за механичко ојачавање бетона, док се титанијум-оксид користи за брзу хидратацију цемента итд. <sup>12</sup>.

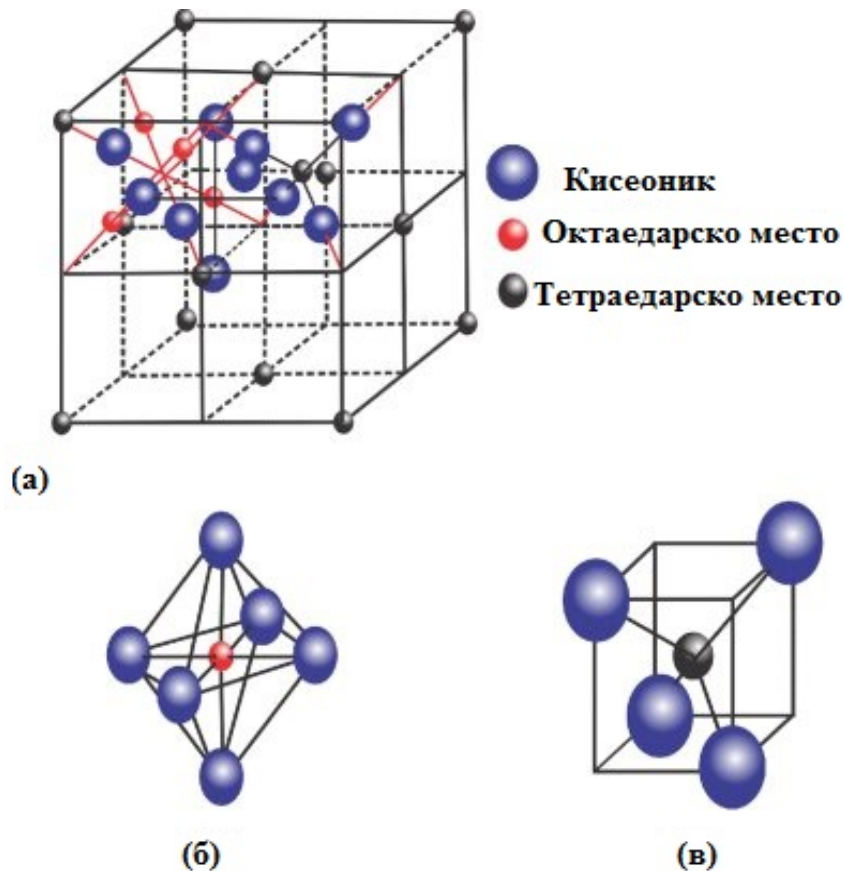
## 1.2. Спинели. Кристална структура и физичкохемијске карактеристике никл-манганита

Спинели су једињења метала са хемијском формулом  $AB_2X_4$  где су А и В метални катјони који кристалишу у спинелној густо пакованој структури просторне групе  $Fd\bar{3}m$  <sup>13</sup>. А места називају се тетраедарска места јер се налазе у средишту замишљеног тетраедра који формирају X анјони, и њих могу заузимати Li, Mn, Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Mg, Fe, Ca, Ge, Ba, и други. В места називају се октаедарска места јер се налазе у замишљеном октаедру који је омеђен са 8 анјона X и њих могу заузимати Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, In, Mo, и други метали. X места могу заузимати O, S, Se, Te, N, и други <sup>14,15</sup>. Тетраедарске интерстиције су углавном мање од октаедарских, те катјони са мањим радијусима имају преференцу ка попуњавању тетраедарских места. У формули  $AB_2X_4$ , X углавном има валенцу  $-2$ , те ради равнотеже, катјон А може имати валенцу  $+2$  или  $+4$  док катјон В може бити у  $+3$  или  $+2$  оксидационом стању. Стога стехиометријске формуле спинела могу садржати катјоне са комбинацијом следећих оксидационих стања:  $A^{2+}B_2^{3+}X_4^{2-}$  или  $A^{4+}B_2^{2+}X_4^{2-}$  <sup>16</sup>. Тема ове дисертације су оксидни спинели формалне формуле  $A^{4+}B_2^{2+}O_4^{2-}$ . Само два параметра карактеришу кристалну спинелну структуру, и то је параметар решетке  $a$  и анјонски параметар  $u$ . У нормалном спинелу анјони формирају кубичну решетку са  $u=0,25$  дуж правца равни са Милеровим индексима (111) <sup>13</sup>. Слика 2 приказује карактеристичну структуру спинела <sup>17</sup>. У зависности од координације металних катјона, нормални оксидни спинел садржи 8 А катјона на тетраедарским местима (8a) и 16 В катјона на октаедарским местима (16b), док се 32 кисеонична анјона налазе на местима 32e. Друга конфигурација, која се назива потпуно инверзни спинел, садржи В катјоне на тетраедарским местима док А и В катјони подједнако окупирају октаедарска места <sup>18</sup>. Спинели који имају степен инверзије између 0 и 1 називају се комплексни спинели. При померању катјона са тетраедарских на октаедарска места, услед компензације укупног наелектрисања, на тетраедарска места ће доћи јони са октаедарских места али са промењеном валенцом. Замена катјона описује се степеном инверзије  $\lambda$  и резултујућом стехиометријом спинела <sup>19</sup>:



Постоје различити фактори који утичу на степен инверзије код спинела и они укључују пре свега радијус и валенцу јона, као и кулонске интеракције између катјона и ефекте кристалног поља преференце енергије октаедарских места (енг. *crystal field effects of the octahedral site preference energy, OSPE*) катјона. Већа OSPE вредност значи да ће катјони имати већу преференцу ка попуњавању октаедарских места, на пример,  $Mn^{3+}$  има далеко већу OSPE вредност од  $Mn^{2+}$  ( $95,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  према  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$  <sup>16</sup>). Врста катјона, валенца и дистрибуција катјона то јест степен инверзије утиче на испољавање различитих електричних и магнетних својстава <sup>13</sup>.

У спинелима, тетраедарска и октаедарска места могу попуњавати многи метали те њихова комбинација може бити разноврсна. Уколико су конституенти прелазни метали d групе које одликује разноврсност оксидационих стања услед делимично попуњене d орбитале, спинели показују занимљиве магнетне, оптичке, електричне и каталитичке особине <sup>16</sup>. Услед својих магнетних особина (углавном феримагнетних и парамагнетних) имају потенцијал за примену у информационим технологијама, биотехнологији и електронској индустрији. Спинели могу испољити електрохемијску луминесценцију и фотолуминесценцију као и апсорпцију паразитске светлости, те се могу користити у ласерима и магнетно-оптичким уређајима.



Слика 2. Схема (а) структуре спинела, (б) октаедарске и (в) тетраедарске структуре унутар спинелне структуре. Репродуковано са дозволом <sup>17</sup>.

Спинели имају своју примену у уређајима за складиштење електричне енергије, као што су суперкондензатори, јер због мултивалентног стања прелазних метала могу акумулирати енергију помоћу редокс процеса. Спинели се користе као катодни материјали у литијум-јонским батеријама <sup>20</sup> а истражује се њихова примена и у Na, Mg и Zn-јонским батеријама. Ови

материјали се такође могу користити као катализатори у реакцијама као што су редукција азотних оксида  $\text{NO}_x$ , оксидација угљен-моноксида, редукција угљен-диоксида, електролиза воде да би се добио водоник (енг. *hydrogen evolution reaction*, HER), и кисеоник (*oxygen evolution reaction*, OER), оксидација амонијака и многе друге <sup>16</sup>. Спинеле одликују ниска цена, једноставна синтеза, термодинамичка стабилност, низак електрични отпор, и друго <sup>16</sup>. Октаедарска и тетраедарска места пружају обиље различитих локација за оксидацију и редукцију, а прелазни метали као конституенти омогућавају прелазе између различитих валентних стања при оксидацији и редукцији. Алтернатива су им перовскитни оксиди ( $\text{ABO}_3$ ), графен, племенити метали и њихови оксиди као и метал-органске структуре <sup>16</sup>.

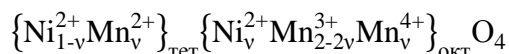
Ова дисертација бави се никл-манганитом, мешаним оксидом прелазних метала никла и мангана. Фокус дисертације је на испитивању релативно нових процеса синтезе: глицин-нитратног поступка и електропоређење (електроспининг) поступка, као и на испитивању примене овог материјала као катодног материјала. Као анодни материјал биће испитан угљенични аерогел добијен карбонизацијом натријум-алгината. Комбинација ових материјала биће испитана у суперкондензаторима, уређајима за складиштење енергије. У дисертацији ће такође бити испитана и описана примена никл-манганита као сензорског материјала за праћење амбијенталних промена температуре и релативне влажности ваздуха.

Никл је метал атомског броја 28. Извори никла су процењени на 350 милиона тона <sup>21</sup>, са тенденцијом повећања због побољшања технологије рударства у дубоком океану. То је сребрнасто-светли сјајни метал са благим златним нијансама. Никл је пример широко употребљаваног метала, због своје тврдоће, проводљивости, стабилности чак и на високим температурама као и отпорности на корозију <sup>22</sup>. Реагује са кисеоником дајући никл-оксид, тако да га је практично немогуће наћи у елементарном стању, осим заједно са гвожђем у остацима метеорита, јер су Ni и Fe крајњи производи нуклеосинтезе супернове. Сматра се да мешавина Ni и Fe чини унутрашње језгро Земље <sup>23</sup>. Економски значајан извор никла је гвоздена руда лимонит, која садржи 1-2% никла, као и гарниерит и пентландит. Никл се у природи углавном налази у облику оксида, сулфида и силиката, најчешће у оксидационом стању +2. Највећи произвођачи руде су Филипини, Канада, Нова Каледонија у Тихом океану, Норилск у Русији, Индонезија и Аустралија <sup>24</sup>. Годишња производња никла расте сваке године и у 2022. износила је 3,3 милиона тона. Поред никла, због све веће производње електричних аутомобила а тиме и њихових батерија, велика је потражња за графитом, литијумом, кобалтом и манганом <sup>25</sup>. Никл се сматра отпорним на корозију и користи се за облагање то јест пасивизацију површина. Око 69% светске производње никла троши се на никловани челик. За прављење легура се троши још 14%, за пасивизацију површина, 6% а за израду батерија се троши 11%. Користи се и као катализатор за хидрогенизацију уља. Никл је врло важан у литијум-јонским батеријама које напајају електрична возила. Две уобичајене конфигурације катода батерије, NCA (никл-кобалт-алуминијум-оксид) и NMC (никл-манган-кобалт-оксид) користе 80 и 33% никла, респективно. Никл одлично гради легуре те служи и као колектор у екстракцији метала платинске групе из њихових руда.

Манган је метал атомског броја 25. У питању је чврсти, крти, сребрни метал, којег је уобичајено наћи у минералима у комбинацији са гвожђем. Може постојати у оксидационим стањима  $\text{Mn}^{-3}$ ,  $\text{Mn}^{-2}$ ,  $\text{Mn}^{-1}$ , Mn,  $\text{Mn}^{+1}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$ ,  $\text{Mn}^{+5}$ ,  $\text{Mn}^{+6}$  и  $\text{Mn}^{+7}$ . Манган се природно налази у рудама пиролузиту ( $\text{MnO}_2$ ), брауниту, псиломелану и родокрозиту. 70% познатих налазишта мангана налази се у Јужној Африци, док су највећи произвођачи мангана Јужна Африка, Аустралија и Грузија <sup>21</sup>. Према процени из 1978. године, океанско дно има 500 милијарди тона манганових нодула међутим, такву руду је тешко рударити. Манган је

неопходан у производњи гвожђа и челика. Користи се у катодним материјалима комерцијалних литијум-јонских батерија конфигурације NMC и LMO (литујум-манган-оксид)<sup>26</sup>.

Никл-манганит са стехиометријском формулом  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  је кубични спинелни оксид никла и мангана. Елементарна ћелија  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  састоји се од 32 кисеонична анјона, 16 катјона мангана и 8 катјона никла<sup>27</sup>. Инверзиони параметар изразито утиче на физичке особине овог једињења. У нормалном спинелу, двовалентни катјони налазе се на тетраедарским А местима док се тровалентни катјони налазе на октаедарским В местима. У инверзном спинелу, какав је никл-манганит, двовалентни никл прелази на октаедарска места док тровалентни манган диспропорционише у  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ .  $\text{Mn}^{4+}$  јони прелази на тетраедарска места због компензације никлових јона а сада октаедарска места заузимају  $\lambda \text{Ni}^{2+}$ ,  $2-2\lambda \text{Mn}^{3+}$  и  $\lambda \text{Mn}^{4+}$ <sup>28,29</sup>. Диспропорционисање јона мангана и никла у  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  је разматрано у раду<sup>30</sup>. Други манганови нормални спинели као што су  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , имају тетрагоналну структуру, параметар инверзије 0 и махом су изолатори док је  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  кубични спинел и има значајно већу електричну проводљивост. У нормалном спинелу  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ , катјони никла налазили би се искључиво на тетраедарским местима. Међутим, јака преференција никла ка октаедарским местима чини да је  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  претежно инверзан спинел. Ова карактеристика узрокује прерасподелу катјона на следећи начин:



Разлог за већу проводљивост  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  у односу на сличне манганове спинеле се може повезати са проводљивошћу феримагнетних оксо-спинела у којима постоје јони мешаних валентних стања на енергетски еквивалентним местима као што су  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ . Механизам електричног транспорта у  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  заснива се на скоковитом кретању носилаца наелектрисања између локализованих стања посредством фонона што се назива и „скачућа проводљивост“ (енг. „*hopping conductivity*“) <sup>31</sup>. У  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ , већа електрична проводљивост у односу на друге манганове спинеле приписује се скоку електрона између  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  катјона на октаедарским местима<sup>27</sup>. Кубична уместо тетрагоналне структуре може се објаснити Јан Телеровим ефектом дисторзије октаедарских места услед присуства мангановог јона високог спина  $\text{Mn}^{3+}$ <sup>30</sup>.

Оксиди базирани на мангану као што је спинелни  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  адекватни су за употребу у сензорским материјалима због високе термалне осетљивости и негативне температурске карактеристике електричног отпора. Често се користе у кућним уређајима за контролу и мониторинг температуре<sup>32</sup>. Испитује се његова употреба у катализаторима<sup>33</sup> и у батеријама<sup>20</sup> и суперкондензаторима.

### 1.3. Синтеза спинела

Синтеза спинела може се поделити на три велике категорије: на синтезе у чврстој, течној и гасној фази<sup>16</sup>.

Синтеза у чврстом стању (енг. *solid state synthesis*) на високим температурама је једноставан начин синтезе који се врши мешањем оксида, халида, сулфата, хидроксида или карбоната метала као прекурсора и калцинацијом на одговарајућој температури. Овај начин синтезе може давати и мале и велике количине материјала мада је сама синтеза спора, захтева високе температуре и дуго време калцинације а тиме и користи доста електричне енергије. Млевање се често употребљава да би се смањило време реакције, као и да би се постигло смањење величине честица и формирање кисеоничних дефеката. Предност овог начина синтезе је једноставност синтезе и ниска цена поступка. Негативне стране овог поступка су лошија хомогеност као и употреба високих температура за синтеровање. Алтернатива овом начину

синтезе је чврсто-чврста синтеза у растопу соли (енг. *flux growth*) где је медијум со са ниском тачком топљења. Прекурсори се могу растворити у растопу соли, те се чврсто-чврста реакција претвара у чврсто-течну, чиме се повећава брзина реакције <sup>16</sup>. *Синтеза у чврстом стању са сагоревањем* користи егзотермну реакцију да убрза реакциони процес. Често се користи у синтези са јонима гвожђа, где гвожђе служи и као гориво и као реактант <sup>16</sup>. *Термална декомпозиција нитрата* је метода синтезе којом се углавном формирају ситне честице нанометарских димензија. Према активности метални нитрати ће на повишеној температури, након декомпозиције, формирати нитрите (у случају К, Na-нитрата), оксиде (у случају Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Pb, H, Cu-нитрата) или ће се редуковати до чистог метала (у случају Ag-нитрата). Нитрати служе као оксиданти док као гориво служе органска једињења као што су уреа, глицин, целулоза, лимунска киселина и друго. Декомпозиција нитрата захтева високе температуре. Предност овог начина синтезе је једноставно допирање подешавањем стехиометрије реакције. Осим нитратима, спинели се могу синтетисати декомпозицијом металних карбонила. Метал-органске структуре MOF (енг. *metal organic framework*) су класа једињења која се састоје од металних јона координатном везом везаних за органске лиганде у 1, 2 или 3- димензионалној структури. Спинели се могу синтетисати термалном декомпозицијом MOF. *Пулсна ласерска депозиција* и *аблација* користе високоенергетске ласере за изазивање аблације. Материјал испарава на месту упада ласера и долази до формирања плазме, након чега се дешава депозиција и раст кристала материјала који је испарио. Од параметара ласера, природе материјала као и брзине протока гаса и температуре супстрата зависи кристалинност, униформност и стехиометрија синтетисаног материјала. Често се користи за превођење материјала из балк форме у танкослојне филмове, који могу бити обogaћени кисеоничним дефектима.

У синтези у течном стању (енг. *wet chemical method*) реакција се дешава између прекурсора у растварачима <sup>34</sup>. *Сол-гел метода синтезе* је метода у којој се од металних соли као што су нитрати и хлориди метала као прекурсора формира раствор (сол) у који се додаје гелирајући агенс као што је лимунска киселина, EDTA, пропионска киселина, глицин, сирћетна киселина и друго. Ова једињења истовремено служе и као хелатни агенси. Након калцинације гела добијају се наночестични метални оксиди. Ова синтеза може бити потпомогнута ултразвуком (2-18 MHz) или микроталасним зрацима (1-1000 GHz). Стехиометрија се подешава одабиром односа прекурсора. Дефекти могу бити део синтетисане структуре и зависе од много фактора међу којима је и температура калцинације. У сол-гел синтези са сагоревањем, сагоревање може да убрза жељену реакцију и да смањи потрошњу енергије. *Солотермална метода* користи растварач као реакциони медијум под високим притиском и благо повишеном температуром (метода се назива хидротермалном уколико је у питању вода као растварач). Овај принцип може значајно смањити температуру реакције <sup>35</sup>. Предност овог типа синтезе је могућност подешавања морфологије контролисањем равни кристала која је експонирана и комбиновања са угљеничним материјалима као што су графен, угљеничне наноцеви, мезопорозни угљеник, угљеник допиран азотом или сумпором, и друго. *Преципитација* је врста синтезе у којој су додаје преципитационо средство да би дошло до таложења жељеног материјала. Преципитат се често испира и калцинише да би се добио жељени продукт. Уобичајено преципитационо средство су натријум-хидроксид, калијум-хидроксид, натријум-карбонат, амонијак, уреа, натријум-хидроген-карбонат и друго. Микроталасни зраци могу потпомоћи ову реакцију тако што ће омогућити бољу дисперзију система. У оквиру ове синтезе могу се користити и темплати. *Микроталасна синтеза* користи микроталасе да проузрокује молекуларно вибрационо и ротационо кретање, чиме се генерише енергија потребна за синтезу материјала, што може смањити температуру неопходну за синтезу и скратити реакционо време.

*Електродепозиција* је врло брза метода којом се могу добити спинели различите морфологије.

*Електропоређење (електроспининг)* је метода која користи високи напон за пулверизацију органског полимера који је носач металних прекурсора. Метода је коришћена за синтезу многих материјала, укључујући и спинеле. Овом методом синтезе добијају се нановлакна која, након калцинације и испаравања полимерног носача, остају порозна. Морфологија и структура нановлакна зависе од природе реактанта, полимерног носача, растварача и њихових односа.

*Високотемпературска синтеза у течном стању* (енг. *High temperature solution phase synthesis*) користи, на пример, фенил етар као растварач. Део ове синтезе је Ла Мер модел колоидног раста, где нагло повећање концентрације нанокристалних прекурсора изазива брзу нуклеацију, и језгра расту Освалдовим сазревањем, где се мали нанокристали са малом површинском енергијом растварају на рачун већих нанокристала<sup>36</sup>.

Трећи тип синтезе је синтеза у гасном стању. *Хемијска депозиција паре* (CBD, енгл. *chemical vapor deposition*) користи гасне реактанте за формирање танког чврстог филма на чврстом супстрату. Ова метода се може користити за побољшање чистоће производа. Углавном се као реактанти користе лако испарљиве соли. *Атомска ласерска депозиција* (ALD) је слична метода којом се може контролисати дебљина слоја. *Спреј пиролиза* је метода синтезе у којој се реакција између реактанта дешава у аеросолу. Атомизер од реактанта растворених у растварачу формира аеросол који се уводи у пећ одређене температуре. Производ се депонује на проводни супстрат који може бити злато, проводно стакло, титанијум и друго. На овај начин се углавном синтетишу катализатори. Друге методе синтезе у гасном стању укључују магнетно спатеровање, плазма методе и многе друге. Реакција у плазми због велике енергије знатно смањује реакционо време<sup>16</sup>.

### 1.3.1. Глицин-нитратни поступак

Глицин-нитратни поступак је врста сол-гел синтезе са сагоревањем и користи се за синтезу комплексних хромита, манганита, цирконата, ферита и оксида. Глицин-нитратни поступак врши се тако што се метални нитратни прекурсори помешају у воденом раствору заједно са глицином као хелатним агенсом и горивом. Смеша се излаже благо повишеној температури (око 80 °C) да би дошло до испаравања растварача (воде). Након што раствор постане вискозан, гел се излаже високој температури (око 200 °C) док не дође до сагоревања глицина (Слика 3). Успешна синтеза дешава се захваљујући интензивном мешању реактанта помоћу хелатних агенаса и егзотермне реакције између горива и оксиданта<sup>37</sup>. Синтеза резултује добијањем растреситог и волуминозног праха. Синтеза са сагоревањем је једноставна и брза метода синтезе, и њене највеће предности су уштеда времена и енергије, као и једноставно подешавање стехиометрије. Овом синтезом добијају се хомогени кристалинични керамички оксидни прашови велике чистоће и хомогености, и повећане специфичне површине са мањом агломерацијом у односу на синтезу у чврстом стању<sup>38</sup>. Аминокиселина глицин има две функције у синтези. Пре свега, глицин комплексира катјоне, што повећава растворљивост и спречава селективну преципитацију. Са друге стране, глицин је хелатни агенс с обзиром да садржи аминок и карбоксилну групу. Треба напоменути да се алкални катјони лако комплексирају карбоксилном групом, док се многи катјони прелазних метала ефикасно комплексирају нитратном групом глицина. Глицин такође реагује као гориво у реакцији сагоревања, јер га оксидују нитратни јони<sup>39</sup>.



## 1. Растварање

## 2. Настанак „пене“

## 3. Сагоревање

## 4. Хлађење



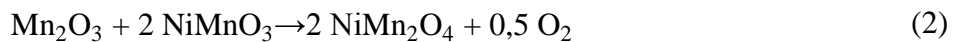
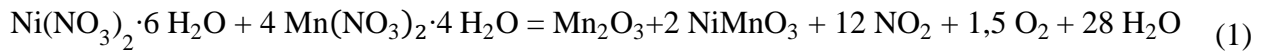
Слика 3. Типична схема сол-гел синтезе са сагоревањем. Прилагођено из рада <sup>40</sup>

Механизам реакције сагоревања зависи од много фактора, као што су врста горива, однос горива и оксиданса, температура паљења и садржај воде. Добро гориво треба да сагорева контролисано, да продукује гасове и реагује као комплексант за металне катјоне. Карактеристике синтетисаног праха као што је величина кристалита, специфична површина, мера и врста агломерација („меки“ или „тврди“ агломерати) углавном зависе од енталпије или температуре пламена генерисаних током сагоревања. Брза еволуција велике количине гасова током бурног сагоревања расипа топлоту процеса и ограничава пораст температуре, што смањује могућност прераног парцијалног синтеровања примарних честица. Еволуција гасова такође помаже у ограничавању међучестичног контакта што резултује добијањем растреситијег материјала <sup>37</sup>.

Оптимални однос глицина и нитратних јона даје најмање преосталог угљеника, најмање честице и најбољу кристалинност <sup>39</sup>. Термодинамичка анализа Трипатија и сарадника <sup>41</sup> показала је да адијабатска температура, количина еволуираних гасова као и стандардна енталпија реакције расте са односом оксиданс:гориво све до  $\Gamma/\text{H}=1,25$ . Од овог односа зависи и укупна хемијска једначина то јест количина и релативни однос кисеоника, азота, угљен диоксида и воде као реактанта и продуката реакције. У стехиометријском односу глицина и нитрата  $\Gamma/\text{H}=1$ , долази до потпуног искоришћења кисеоника у реакционој смеси, без потребе да се кисеоник надокнади из атмосферског кисеоника. При овом односу реакција најкраће траје у односу на реакције са вишком или мањком горива. Они такође истичу да у смешама са вишком оксиданса има довољно кисеоника да се комплетира реакција, док је у условима вишка горива неопходан атмосферски кисеоник из околине да би се добио жељени продукт, али због споре дифузије кисеоника може доћи до непотпуног сагоревања горива. Средња величина кристалита била је најмања при стехиометријском односу  $\Gamma/\text{H}=1$ . Величина честица била је значајно већа од величине кристалита због израженог ефекта агломерације <sup>41</sup>. Хадке и сарадници <sup>38</sup> су закључили да је реална температура пламена највећа када су оксиданс и гориво у стехиометријском односу, док се смањује у случајевима вишка горива или оксиданса. Порозна структура је последица велике количине еволуираних гасова, док је величина пора одређена температуром пламена и природом реакције сагоревања. У случају мањка горива код синтезе NiO, добијена је слаба и високо порозна структура NiO агломерата услед ниске температуре пламена. Смањење  $\Gamma/\text{H}$  односа до стехиометријског односа резултује губљењем порозности и стварањем агломерата.

Хадке и сарадници <sup>38</sup> истичу да су најтврђи агломерати добијени кад је коришћен стехиометријски однос Г/Н=1 због високе температуре пламена а тиме и парцијалног синтеровања честица. Са даљим повећавањем горива дошло је до губљења порозности <sup>38</sup>.

Синтезу NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> глицин-нитратним поступком са сагоревањем Ал Сенани и сарадници <sup>42</sup> описали су реакцијама формирања манган(III)-оксида и никл-манганата NiMnO<sub>3</sub> на 250-430 °С (једначина 1) и формирања NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на 525 °С (једначина 2).

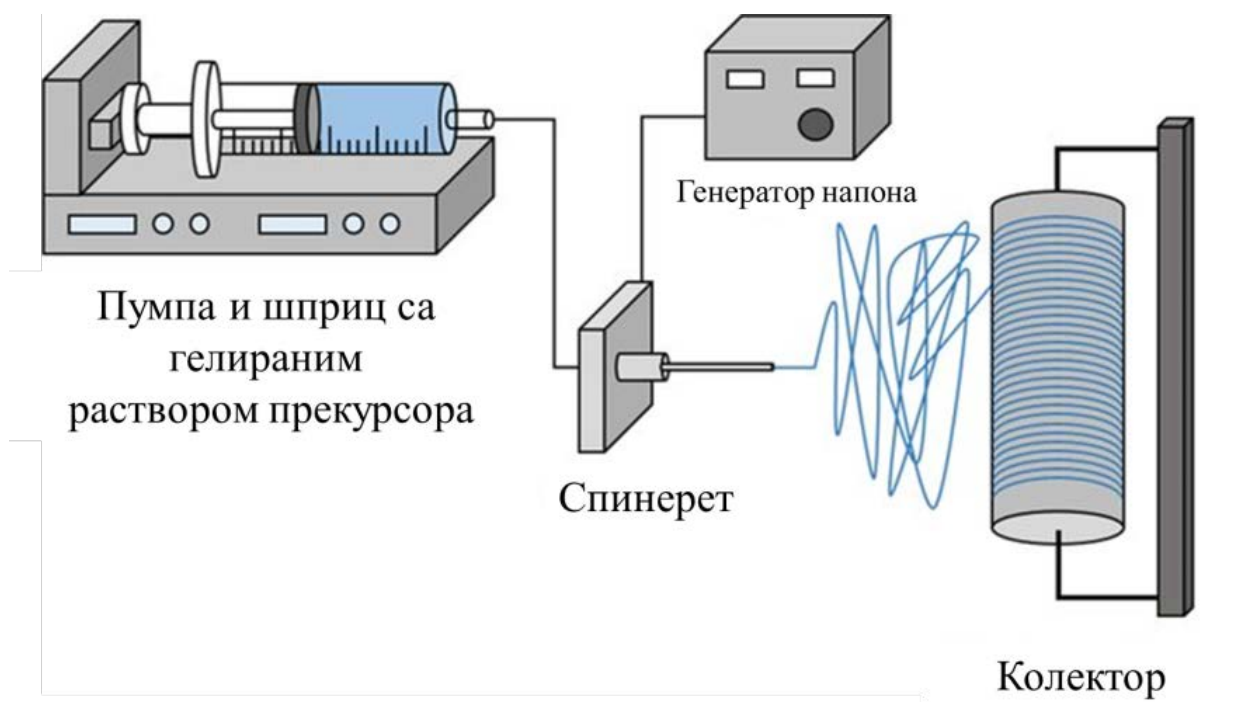


Вицаја Санкар <sup>43</sup> је са сарадницима користио глицин-нитратну синтезу са сагоревањем за синтезу никл-манганита. Реакцију са сагоревањем где је коришћена лимунска киселина као гориво за синтезу никл-манганита користили су Динеш и сарадници <sup>44</sup> и Рајоба и сарадници <sup>45</sup>. Шабани је са сарадницима користио лимунску киселину као гориво и цетилтриметил-амонијум-бромид (СТАВ) као сурфактант <sup>46</sup>. Кармакар је са сарадницима у синтези користио глицин као гориво и лимунску киселину као хелатни агенс <sup>47</sup>.

### 1.3.2. Метода електропоређења

Пре поступка електропоређења, метални прекурсори растворе се у одговарајућем растварачу као што су вода, етанол, диметилформаид и друго и затим се додаје гелирајуће средство као што је поливинилпирилодон, поливинилалкохол и друго. Добијени гелирани раствор поставља се у шприц са иглом која је под утицајем високог електричног напона. Поступак електропоређења почиње када се на раствор полимера у металној игли (спинерету) примени висок електрични напон (15-22 kV). Електрично поље се суперпонира на раствор полимера. Шприц са раствором је смештен на пупми који задатом брзином покреће шприц при чему се формира капљица на врху игле. Наелектрисани јони у гелу услед међусобног одбијања изазивају силу супротну површинском напону и раствор се “разбацује” (пулверизује) у конусном облику који се назива Тејлоров конус. Када је електрично поље јаче од површинског напона, долази до пробоја раствора, приликом чега растварачи делимично испаравају, те остају наелектрисана полимерна влакна која се намотавају на ротациони ваљкасти колектор <sup>48</sup>. Након што млаз раствора изађе из игле под утицајем електричног поља, дијаметар млаза се смањује услед испаравања растварача. Електрични напон неопходан да би дошло до пробоја пропорционално расте са вискозношћу раствора, јер су потребни већи напони за надвладавање површинског напона раствора.

Са повећањем раздаљине између колектора и игле смањује се дијаметар млаза <sup>49</sup>. Параметри који одређују резултате овог процеса су пре свега врста полимера и растварача и њихов тежински однос који утиче на резултујућу вискозност, проводљивост и површински напон раствора, електрични напон, дебљина игле, брзина пропуштања раствора кроз иглу, удаљеност између врха игле и колектора, ротациона брзина колектора, као и амбијентална температура и релативна влажност ваздуха. Добијена влакна могу бити различитог дијаметра, између 0,05 и 5 μm. Ова нановлакна или микровлакна имају велики однос површине и запремине. Слика 4 приказује експерименталну поставку лабораторијског система за електропоређење. Метода електропоређења може се користити за синтезу материјала са великом специфичном површином за примену у суперкондензаторима <sup>50</sup>.



Слика 4. Експериментална поставка уређаја за електропоређење. Репродуковано из <sup>51</sup>, издавач: MDPI

#### 1.4. Синтеза угљеничних материјала

Угљенични материјали су хемијска једињења различите морфологије и структуре у које спадају графит, графен, угаљ, графенске наноцеви, активирани угљеник итд. којима је заједничко да се већински садрже од елементарног угљеника <sup>52</sup>. Карбонизација или угљенисање је процес у којем органска једињења постају чврсти материјали са великим уделом угљеника. Сматра се да су фосилна горива настала коалификацијом (угљенизацијом) праисторијских биљних остатака процесом сличним карбонизацији али значајно старијим од ње. Као што је већ познато, карбонизацијом се од дрвета добија ћумур (дрвени угаљ). Током карбонизације дешава се више различитих процеса као што су дехидрогенизација, изомеризација, кондензација и трансфер хидрогенизација <sup>52</sup>. Порозни угљеник добијен карбонизацијом има разноврсну примену и то у сепарацији гаса, пречишћавању воде, у катализи, батеријама, суперкондензаторима и горивним ћелијама <sup>53</sup> (Слика 5). Порозни угљеник се иначе користи у суперкондензаторима јер има велику специфичну површину а могуће је и инжењерство пора <sup>54</sup>.

Годишње се на светском нивоу произведе око 100 000 тона активираниог угљеника и то углавном из дрвета, антрацита, битумена, лигнита, тресета, и кокса. Будући да је комерцијални угљеник припремљен карбонизацијом угља скуп, потребно је наћи јефтиније изворе као што је биомаса из пољопривреде. Биомаса је, са становишта биоенергије, остатак од некада живућих организама, углавном биљака, алги, али и животиња. Највише биомасе добија се из остатака пољопривредне индустрије. Пољопривредни остаци се углавном састоје од целулозе, хемицелулозе, лигнина и остатака као што су масти, шећери, вода и пепео. Примери биомасе као остатака из пољопривредне индустрије су коштице воћа <sup>55</sup>, влакна агаве, јаванска јута итд. <sup>56</sup>.



Слика 5. Схема синтезе и примене угљеничних материјала

Два су начина за карбонизацију за добијање порозног угљеника: хидротермална карбонизација и термална карбонизација у инертном гасу (пиролиза). Хидротермална карбонизација термално преводи биомасу у чврста горива високог угљеничног састава. Одвија се у воденој средини на повишеним притисцима (2-10 МПа) и на вишим температурама (180-250 °С) током више сати<sup>57</sup>.

Традиционални приступ синтези порозног угљеника је пиролиза. Пиролиза биомасе је термохемијски процес током којег се угљенични прекурсори карбонизују на високим температурама у инертном гасу<sup>58</sup>. Поре у порозном угљенику се могу класификовати према величини те могу бити микropоре, мезопоре и макропоре. Инжењеринг пора је пожељан због

различитих адсорптивних способности синтетисаног угљеника, јер адсорпција зависи од величине молекула адсорбата и текстуалних својстава адсорбенса. На резултат карбонизације утиче природа угљеничног прекурсора, температура карбонизације, време карбонизације као и проток инертног гаса, што су најчешће азот или аргон. Специфична површина порозног угљеника повећава се линеарно са повећањем температуре карбонизације<sup>56</sup>. Са повећањем температуре долази и до повећавања укупне запремине пора и запремине мезопора. На вишим температурама, испарљиве супстанце се ослобађају током карбонизације што узрокује ширење и формирање нових пора. Време трајања карбонизације нема значајног ефекта на специфичну површину порозног угљеника. Брзина протока гаса је обрнуто сразмерна специфичној површини синтетисаног угљеника. Садржај угљеника расте са повећањем температуре карбонизације<sup>56</sup>.

Пиролизом биомасе добијају се угљенични аерогелови, које одликује висока порозност, мала густина и велика електрична проводљивост. Због ових особина су идеални носачи за катализаторе. Велика проводљивост чини их пожељним у уређајима за складиштење електричне енергије. Макропоре и мезопоре могу бити места за акумулацију електролита, док микропоре могу повећати капацитивност двојног електричног слоја. Међутим, уколико се аерогелови махом састоје из макропора и мезопора, имаће малу капацитивност, док у случају доминантне микропорозности, могу имати лоше перформансе при великим брзинама поларизације и великим густинама струје пуњења и пражњења. Зато је пожељно синтетисати угљеник са обиљем пора различите величине. Класични угљенични аерогелови настају лиофилизацијом и карбонизацијом резорцинола или формалдехида, док је модерна тенденција добити аерогелове из биомасе. Целулоза, скроб, натријум-алгинат или хитозан су најчешћи извори биомасе<sup>59</sup>. Порозни угљеник има изузетне механичке и хемијске особине као што је висока електрична проводљивост, а могуће је добити и материјал са специјалном дистрибуцијом величине пора и специфичном величином до  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ <sup>60</sup>.

Угљенични материјали користе се у оквиру суперкондензатора и хибридних суперкондензатора. У овој дисертацији ће се као електрода у хибридном кондензатору користити угљенични аерогел добијен карбонизацијом лиофилизованог хидрогела натријум-алгината. Алгининска киселина је јестиви хидрофилни полисахарид који се природно налази у смеђим алгама. Соли ове киселине називају се алгинати. Структуру алгининске киселине чине хомополимерно повезани блокови  $1 \rightarrow 4$   $\beta$ -D-мануроната и  $\alpha$ -L-гулурунлата. Сун и сарадници<sup>54</sup> су синтетисали порозни угљеник карбонизацијом калијум-алгината за употребу у суперкондензаторима, на температурама 700-900 °C током 2 h.

## 1.5. Суперкондензатори

Савремено друштво одликује зависност од електричне енергије која је неопходна за рад апарата и грејање у домаћинствима и јавним објектима, транспорт копненим, воденим и ваздушним путем, интернет, телекомуникације, индустрију итд. Преносиви уређаји за складиштење енергије су неопходни за рад мобилних телефона, паметних сатова, лаптопова, носивих сензора, медицинских апарата потребних у свакодневној употреби као што су пејсмејкери и инсулинске пумпе <sup>61</sup> и друго. Глобална тежња ка коришћењу електричних аутомобила, аутобуса и авиона диктира и развој батерија које би снабдевале ова возила енергијом. Производња довољне количине електричне енергије је проблематична због претераног коришћења фосилних горива која су необновљива и њихова употреба негативно утиче на животну околину тако што изазива загађење и ефекат стаклене баште. Зависност од фосилних горива подстиче и геополитичке неједнакости <sup>62</sup>. Производња енергије се зато усмерава ка обновљивим изворима енергије као што су хидроенергија, енергија ветра и енергија биомасе. Осим производње, проблем је и ефикасно и еколошки прихватљиво складиштење произведене енергије. Технологија складиштења електричне енергије је комплементарна са развојем соларне енергије и енергије ветра јер је ову енергију потребно одмах ускладиштити <sup>62,63</sup>.

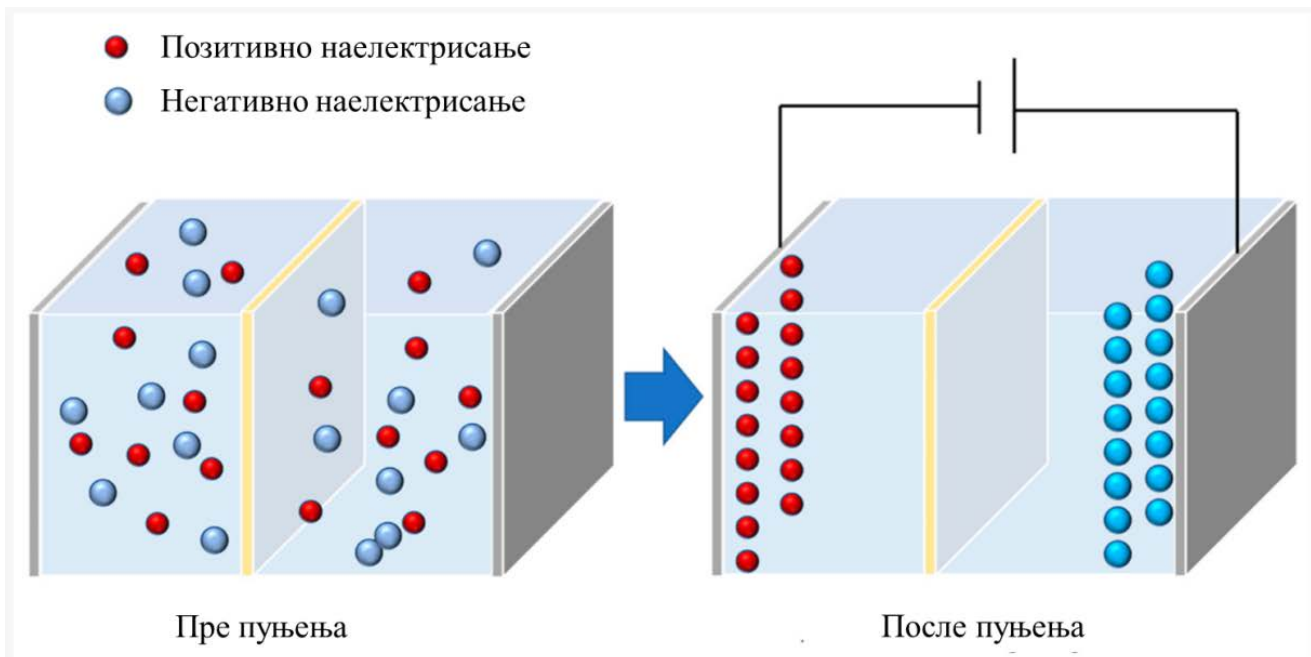
Међу електрохемијским уређајима за складиштење енергије, најзаступљеније су батерије и суперкондензатори. Батерије су електрохемијски уређаји за складиштење енергије у којима се хемијска енергија претвара у електричну енергију. Предност батерија је велика густина енергије. Мане батерија су спор пренос електрона и јона, производња топлоте и раст дендрита, што изазива пад напона у батерији и пад ефикасности са временом. Батеријски материјали се праве од релативно ретких и скупоцених метала као што су литијум, никл и кобалт. У комерцијалним електронским уређајима најчешће се могу наћи допуњиве литијум-јонске батерије због велике густине енергије. Највећа постигнута густина енергије износи  $711 \text{ Wh kg}^{-1}$  <sup>64</sup> док се комерцијално исплативим сматрају батеријски уређаји који производе бар  $270 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Са друге стране, суперкондензатори/електрохемијски кондензатори могу да буду комплементарни са батеријама или да замене батерије.

Диелектрични кондензатори су уређаји који складиште електричну енергију у сопственом електричном пољу. Састоје се из два проводника раздвојена непроводним материјалом-вакуумом или диелектриком (изолатором) као што је стакло, ваздух, папир или керамика. Носиоци наелектрисања који се накопљају на једној површини изазиваће поларизацију на другој површини и на тај начин ускладиштити електричну енергију у облику двоструког електричног слоја (Слика 6). Суперкондензатори су уређаји који такође складиште енергију у облику двоструког електричног слоја али овај процес није електрофизички већ је електрохемијски. Суперкондензатори се другачије називају и електрохемијски кондензатори или ултракондензатори. Позитивне одлике суперкондензатора су велика густина снаге, брзо пуњење и пражњење, веома велики број животних циклуса (овај број може бити већи од 1 000 000) као и велики распон оперативне температуре (од  $-40$  до  $+70$  °C) <sup>65</sup>. Суперкондензатори имају велику густину енергије у односу на диелектричне кондензаторе, као и велику густину снаге у односу на литијум-јонске батерије <sup>50</sup> (Слика 6). Могу произвести стотину до неколико хиљада пута већу волуметријску снагу, али могу ускладиштити 3-30 пута мању количину наелектрисања него батерије <sup>62</sup> што је разлог за још увек ограничену употребу суперкондензатора. У односу на суперкондензаторе, редокс проточне батерије могу имати упоредиво велики број циклуса, сличну тржишну цену, дуг животни век и већу густину енергије али доста мању густину снаге, мању чак и од литијум-јонских батерија. Пожељно је да суперкондензатор има високе перформансе, то јест велику густину енергије и електрохемијску



стабилност, као и да активни материјал буде синтетисан економичним и прилагодљивим поступком. Потребно је да материјали за суперкондензаторе буду економични али и без штетног утицаја на животну околину<sup>50</sup>. Док је тренутно глобално тржиште батерија процењено на 95 милијарди USD, тржиште суперкондензатора процењује се на 240 милиона USD, с тим што се очекује знатни пораст ове вредности до 2 милијарде USD до 2026. године јер су суперкондензатори примену нашли у многим уређајима као што су мобилни телефони, аутомобили, хибридни аутобуси, турбине, извори електричне енергије у случајевима прекида струје, стабилизаторима електричног напона, алатима и многим другим уређајима где је потребно испоручити велику електричну снагу за кратко време<sup>63</sup>.

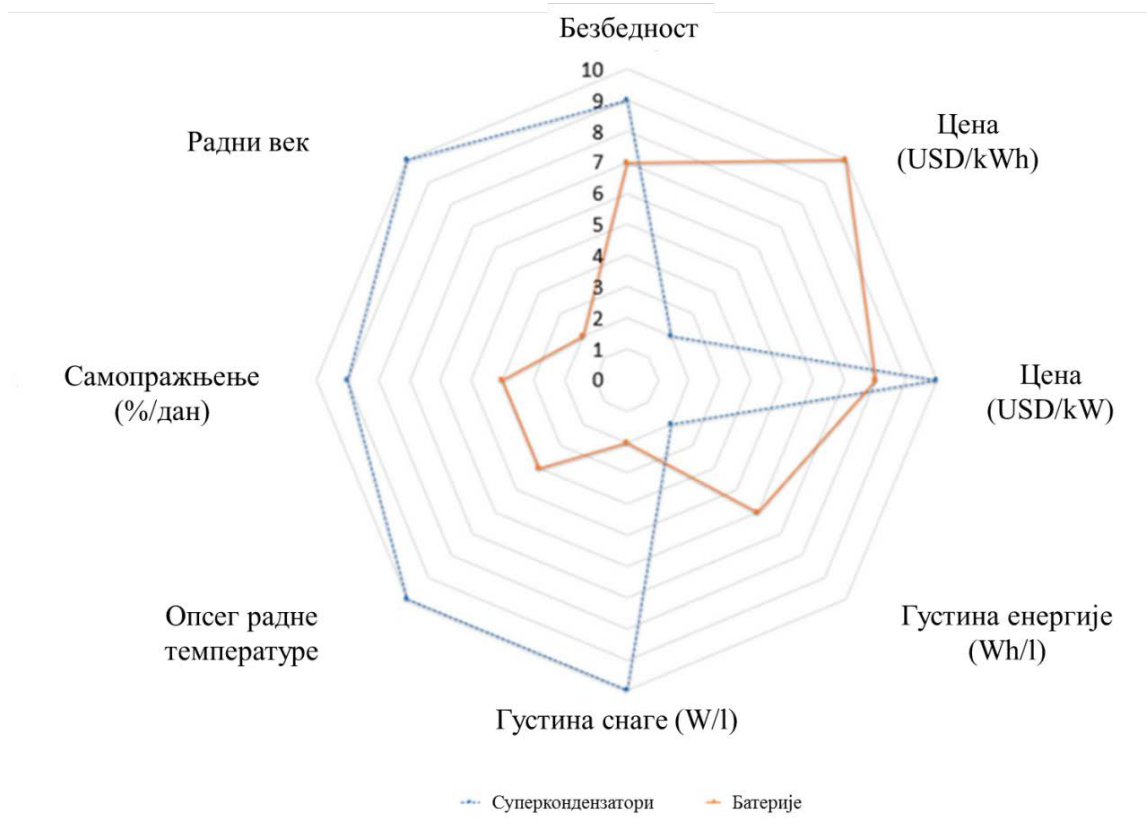
На основу механизма складиштења енергије, суперкондензатори се деле на суперкондензаторе са двоструким електричним слојем (EDLC, енг. *electrical double layer capacitors*) и псевдокондензаторе. Кондензатори са двоструким електричним слојем складиште наелектрисање у Хелмхолцовом двоструком електричном слоју између електролита и електроде класичним капацитивним нефарадејским процесом.



Слика 6. Приказ процеса раздвајања наелектрисања у двоструком електричном слоју<sup>66</sup>

Углавном се у као електроде у суперкондензаторима користе угљенични материјали због њихове велике специфичне површине, ниске цене и хемијске стабилности<sup>67</sup>. Хелмхолц је 1853. осмислио први модел двоструког електричног слоја, који су затим детаљније анализирали и описали Гуи, Чепмен, Штерн и Грејем<sup>68</sup>. 1954. направљен је први патент EDLC суперкондензатора, а први пут је комерцијализован 1978. године у Јапану (*Nippon Electric Corp.*)<sup>65</sup>. Други рад наводи да је први пут комерцијализован суперкондензатор од угљеничних материјала 1970. године у Сједињеним Америчким Државама, од стране компаније *The Standard Oil Company of Ohio*<sup>59</sup>. Због механизма акумулације наелектрисања потребно је да материјали у EDLC кондензаторима имају велику специфичну површину, као и да имају адекватну величину и дизајн пора због квашења и брзе јонске измене. Експериментално је утврђено да су најоптималније поре униформно повезане мезопоре. Неуниформна повезаност доводи до неуниформног протока јона, слепих рупа и канала<sup>69</sup>. У овој генерацији, у суперкондензаторима користе се угљенични материјали као што су графен, угљеничне нанотубе, угљенична

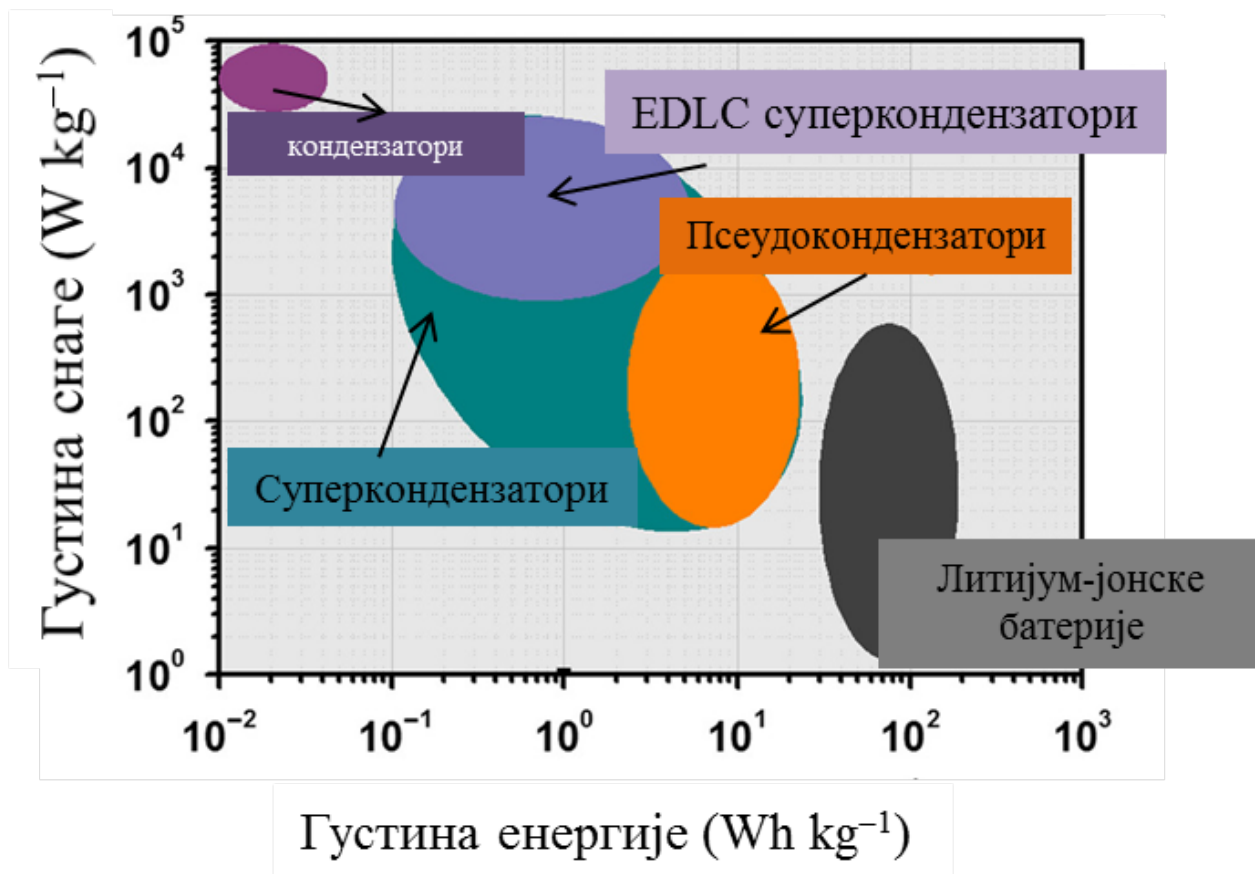
нановлакна, порозни угљеник и активни угљеник. Традиционални EDLC кондензатори задовољавају критеријуме велике густине снаге али разочаравају у погледу густине енергије<sup>61</sup> (Слика 7).



Слика 7. Схема односа квалитета суперкондензатора и батерија. Прилагођено из<sup>70</sup>

У псеудокондензаторима, механизам складиштења није потпуно капацитиван, као код EDLC кондензатора, нити потпуно фарадејски, као код батерија. Складиштење се врши на основу брзих редокс површински контролисаних реакција, за разлику од батерија код којих су електрохемијски процеси дифузионо контролисани<sup>61</sup>. У псеудокондензаторима, електрична енергија се складишти преко електрохемијских редокс реакција, електросорпције и интеркалационих процеса јона из електролита<sup>61,71</sup>. Псеудокондензатори имају веће специфичне капацитивности (уобичајено од 300 до 1000 F g<sup>-1</sup>), густину енергије и дужину циклуса у поређењу са EDLC суперкондензаторима<sup>71</sup> али деградирају убрзо по циклирању због механичке нестабилности<sup>62</sup> због чега имају и мањи број животних циклуса. С обзиром да су Фарадејски процеси спорији од електростатичких, густина снаге псеудокондензатора је мања од густине снаге EDLC суперкондензатора. Псеудокондензатори могу бити метални оксиди (рутенијум-оксид, манган(IV)-оксид, никл-кобалтит, калај-оксид, ванадијум-пентоксид), или проводљиви полимери (полианилин). Псеудокондензатори показују сличан електрохемијски запис као и EDLC кондензатори. Најбољи псеудокапацитивни материјал је рутенијум-оксид, RuO<sub>2</sub>, чија је употреба ограничена због високе цене и токсичности<sup>60</sup>.





Слика 8. Рагонов приказ густине снаге и густине енергије за конвенционалне уређаје за електрохемијско складиштење енергије <sup>72</sup>

Унапређивање суперкондензатора је годинама у фокусу истраживања науке о материјалима. Испитивања укључују различите конфигурације суперкондензаторских ћелија. Ћелије могу бити са *симетричним* и *асиметричним* електродама. Симетричне ћелије имају истоветне, док асиметричне имају различите електроде. Од других подваријанти ове идеје треба напоменути асиметрични суперкондензатор који се састоји од две капацитивне електроде, где је једна угљенична EDLC док је друга псеудокапацитивни метални оксид или полимер. „Прелазна“ форма електрохемијског уређаја је *хибридни* суперкондензатор (ХСК) <sup>61</sup>. Хибридни асиметрични суперкондензатор комбинује материјале са различитим механизмима складиштења наелектрисања као што су угљенични материјал и батеријски материјал. Неки истраживачи комбинацију EDLC капацитивног и батеријског материјала називају суперкапацијом <sup>73</sup>. Овај уређај има електрохемијски потпис на цикловолтамограму који је између батеријског и капацитивног. ХСК акумулирају наелектрисање на основу фарадејских и нефарадејских процеса за постизање високе густине енергије и снаге, али и боље стабилности циклорања и економичности, што иначе ограничава успех псеудокондензатора <sup>60</sup>. Актуелан је и развој хибридних суперкондензатора где се на катода дешава адсорпција/десорпција док се на аноди дешава литијумска или натријумска интеркалација/деинтеркалација <sup>69</sup>. Први испитивани хибридни кондензатор био је састављен од позитивне NiO електроде и негативне електроде од активiranог угљеника <sup>61</sup>. Треба напоменути и да се комбиновање материјала ради постизања бољих перформанси врши и синтезом *композитних* електрода, где се материјали са различитим механизмом складиштења наелектрисања комбинују у једној електроди <sup>63</sup>.

У овој дисертацији биће испитан хибридни асиметрични суперкондензатор сачињен од никл-манганита који може ускладиштити енергију путем редокс фарадејских процеса и угљеничног аерогела са EDLC механизмом складиштења енергије добијеног карбонизацијом лиофилизованог хидрогела натријум-алгината.

#### 1.6. Температурски сензорски материјали са негативном термичком карактеристиком

Сензори су уређаји који мере промене физичких величина и ту промену преводу у одговарајући сигнал. Користе се у многим сегментима људске делатности (Слика 9). Температура је важан параметар који се мора пратити ради одржавања оптималних услова индустријских процеса, као и услова свакодневног живота. Избор сензорског уређаја своди се на избор комбинације његових карактеристика као што су тачност, осетљивост, прецизност, величина, цена, трајност, брзина одговора и робусност<sup>74</sup>.



Слика 9. Схема разних примена сензора<sup>75</sup>

Сензори температуре могу бити механички, као што су термометар и биметал, или електрични. Електрични сензори температуре су термистори, термопарови, отпорни термометри и интегрисана кола<sup>76,77</sup>.

Отпорни термометри (енг. *resistance temperature detectors, RTD*) су сензори који се користе за мерење температуре и састоје се од металне жице која је обмотана око керамичког или стакленог грла. Металне жице су од платине, никла или бакра. Ова конструкција има строго дефинисану везу између промене електричног отпора металне жице и температуре. Погодност ових сензора је велика тачност, мала временска променљивост сигнала са температуром, поновљивост и велики распон применљивости. Са добро дизајнираним системом, осетљивост ових уређаја је  $\pm 0,2\%$ <sup>78</sup>. Мана ових уређаја је ломљивост. Не могу се користити на температурама изнад  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$  јер се нечистоће растварају у платини, нити на температурама испод  $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$  јер отпор отпорних термометара зависи од нечистоћа у платини.

Термопарови су електрични уређаји који се састоје од два различита проводника везана помоћу споја. Термопар, када је изложен температурној промени, производи електрични напон сразмеран температурној промени и ова појава се зове Зебеков ефекат те се на основу мерења напона може вршити мерење температуре. Комерцијални термопарови су јефтине и могу се користити у великим распонима температуре (–200 до 2500 °C). Није им потребно спољашње напајање. Термопарови се користе у домаћинствима и пословним објектима у склопу термостата и у индустријским објектима као што су високе пећи, дизел мотори и испусти гасне турбине. Малих су димензија. Главни недостатак је мала тачност јер је тешко постићи систематску грешку испод 1 °C<sup>78</sup> с обзиром на то да је произведена струја јако мала те пад напона негативно утиче на мерење промене напона настале од промене температуре. Нелинеарност сензорског одговора и потреба за калибрацијом је још један од проблема у коришћењу ове врсте температурског сензора.

Силицијумски полупроводни температурски сензори са забрањеном зоном могу бити сензорски елементи уграђени у интегрисана кола. Принцип сензора је да напон силицијумске диоде, која је део биполарног транзистора, зависи од температуре диоде.

Термистори су врста резистора код којих отпор зависи од температуре. Могу имати негативну или позитивну температурску карактеристику, НТК или ПТК, у зависности од тога да ли електрични отпор опада или расте са порастом температуре. Уобичајено је да се као температурски сензори користе у области од –100 до 300 °C. НТК термистори се користе као ограничавачи струје и температурски сензори док се ПТК термистори користе као саморесетујућа заштита од наднапона. У поређењу са термисторима, RTD су мање осетљиви и веће је време одговора. Термистори, с друге стране, имају мањи температурски распон и стабилност. НТК термистори су метални оксиди чија је структура спинелна, перовскитна или пироклоритна. Имају велику осетљивост, поготово у опсегу од –50 до +100 °C. Због тога су корисни за детекцију малих промена у амбијенталној температури. Термисторима је неопходна калибрација и компензација за екстремну нелинеарност<sup>78</sup>. Термистори се користе за контролу процеса. Фетеира<sup>79</sup> наводи употребу термистора у аутомобилима (40%), у комерцијалним електричним уређајима, као и у медицинским применама. Наиме, НТК термистори могу да детектују промене у густини и вискозности уља у аутомобилима, где такође служе за мерење температуре расхладне течности и уља, издувних гасова, цилиндра или кочионог система, као и за контролу система климатизације. НТК термистори налазе се и у машинама за прање веша, фрижидерима, електричним лонцима, феневима за косу, кетлерима, машинама за припрему кафе, у алармима за пожар, системима кућног грејања и уређајима за климатизацију. У медицинским применама, могу се користити за мерење температуре крви током хемодијализе, у термометрима<sup>79</sup>, у Сан-Ганц катетеру, где термисторски део служи за детекцију малих промена температуре у крви пацијента<sup>80</sup>. Друге намене могу укључити контролу температуре батерија и пуњача за батерије у комерцијалним мобилним телефонима, аудио и видео опреми и занатском алату, као и у регулацији напона у LCD екранима и регулацији рада хард-дискова на високим температурама. Велика осетљивост термистора (од –2 %/° до 6 %/° на 25 °C) одговара да се процени мала промена температуре, што се не може постићи помоћу RTD и термопарова<sup>79</sup>. Недостатак термистора је то што им је неопходно напајање, за разлику од термопарова<sup>81</sup>.

НТК карактеристика термистора представља његову особину да са повећањем температуре у материјалу долази до смањења електричног отпора. Зависност електричног отпора од температуре је експоненцијално опадајућа Аренијусова функција и може се изразити на следећи начин (једначине 3 и 4):

$$R=R_0e^{B\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)} \quad (3)$$

или:

$$R=r_{\infty}e^{\frac{B}{T}} \quad (4)$$

где је

$$r_{\infty} = R_0 e^{-\frac{B}{T_0}} \quad (5)$$

$R_0$  је отпор на референтној температури  $T_0$ . Електрична отпорност прати класичан закон за полупроводнике:

$$\rho=\rho_0e^{\frac{B}{T}} \quad (6)$$

$$B=\frac{E_a}{k_B} \quad (7)$$

где је  $\rho$  отпорност,  $\rho_0$  отпорност при бесконачној температури,  $B$  параметар који зависи од природе материјала а  $T$  температура. Параметар  $B$  је количник енергије активације за провођење наелектрисања и Болцманове константе,  $k_B$ <sup>82</sup>. За константне димензије термистора електрични отпор прати електричну отпорност:

$$R=R_0e^{\frac{B}{T}} \quad (8)$$

цртањем зависности  $\ln R = \ln R_0 + \frac{B}{T}$  из нагиба се добија параметар  $B$  Други параметар који описује негативну температурску карактеристику термистора је коефицијент осетљивости  $\alpha$ , дефинисан на начин приказан у једначини:

$$\alpha=\frac{1}{R}\frac{dR}{dT}=-\frac{B}{T^2} \quad (9)$$

У многим комерцијалним сензорима на бази НТК термистора уобичајено је да вредности параметра  $B$  буду између 2000 К (за нискотемпературске примене) и 5000 К (за високотемпературске примене) што одговара осетљивостима на собној температури од  $-2,2$  до  $5,5 \text{ \% K}^{-1}$ . Трећи параметар је енергија активације за кондукцију  $E_a$  који треба да износи између 0,15 и 0,5 eV<sup>79</sup>.

Једна од актуелних тема истраживања и примене сензора температуре је у облику флексибилних сензора у вештачкој кожи или носивих сензора за медицинску примену<sup>76</sup>. Да би материјал био осетљиви део сензора мора да има адекватну осетљивост на промену температуре да би регистровао мале промене у температури тела<sup>83</sup>. НТК термистори у комбинацији са полимерним везивима и флексибилним супстратима могу бити део флексибилних сензора<sup>84</sup>. Као полимерно везиво, за формирање сензорског материјала са метал оксидним НТК карактеристикама може се користити биополимер натријум-алгинат.

У овој дисертацији биће испитана и температурна сензорска својства синтетисаних узорака никл-манганита. Спинелни оксид  $NiMn_2O_4$  је најчешће испитиван и коришћен термистор са негативним температурским коефицијентом (НТК)<sup>79</sup>.

### 1.7. Материјали погодни за сензоре релативне влажности ваздуха

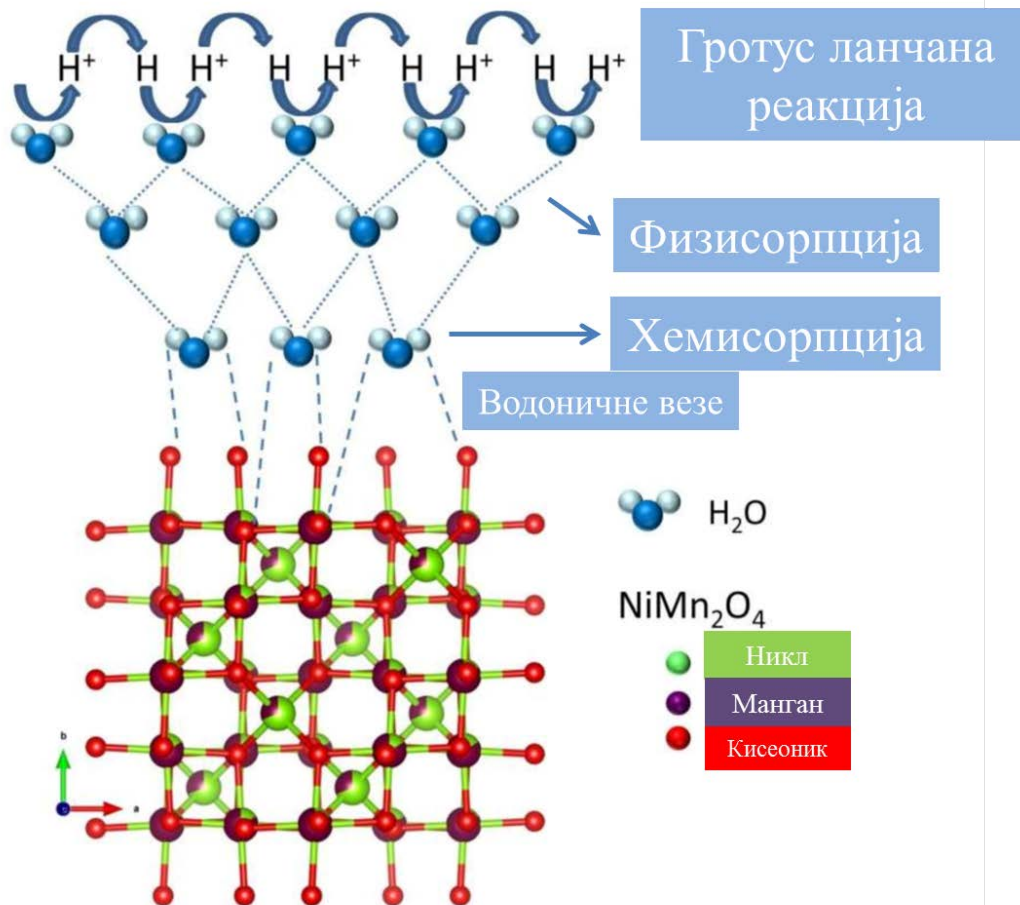
Мерење влажности ваздуха је битно за многе сфере људске делатности и укључује праћење ове величине у индустријским и фабричким условима, магацинима, лабораторијама, јавном простору као што су школе, болнице, угоститељски објекти, у метеорологији, као и у домаћинствима ради безбедности и добробити људи и животиња.

Влажност ваздуха је мера количине водене паре у амбијенталном ваздуху. Постоји више физичких величина које карактеришу влажност ваздуха, а најчешће се користе апсолутна и релативна влажност ваздуха. Апсолутна влажност ваздуха представља масу воде у јединици запремине ваздуха, и изражава се величином која има димензије  $m\ l^{-3}$ . Релативна влажност ваздуха (РВВ) представља количину водене паре у ваздуху у односу на максимално могућу количину водене паре на одређеној температури и притиску. Максимално могућа количина паре у одређеној запремини ваздуха назива се сатурациона влажност ваздуха и она је константна при одређеној температури и притиску. При накнадном повећању влажности ваздуха у датој запремини ваздуха доћи ће до кондензације воде. РВВ изражава се у процентима као однос парцијалног притиска водене паре у ваздуху и парцијалног притиска водене паре кад је ваздух zasiћен воденом паром на одређеној температури и притиску <sup>85</sup>:

$$РВВ = \frac{P_{\text{водена пара (мерена)}}}{P_{\text{водена пара (сатурациона)}}} \cdot 100\% \quad (10)$$

РВВ се може представити и као однос апсолутне и сатурационе влажности ваздуха. Друге димензије којим се може описати влажност ваздуха су ppm(v) и ppm(w), то јест „делова у милион“ по запремини или по маси, респективно.

Већина комерцијалних сензора влаге тј. хигрометријских сензора мери релативну влажност ваздуха и могу се класификовати по типу материјала који је осетљив на влагу (електролит, полимер, керамика или хибридни материјал), типу механизма (резистивни и капацитивни) и типу проводљивости (електронски, јонски или протонски) <sup>85</sup>. Принципи рада свих сензора влаге је да услед промене влажности ваздуха, на осетљивом материјалу долази до адсорпције или десорпције воде, услед чега долази до промене електричних параметара материјала. Адсорпција и десорпција су физикохемијски процеси који зависе од температуре и притиска али и од природе и структуре материјала, те на тај начин и од порозности, грануларности и специфичне површине материјала. Утврђено је да су порозни материјали осетљивији на промену влаге у односу на непорозне материјале <sup>85</sup>. Порозни керамички материјали су добро познати као материјали добрих сензорских карактеристика због разноврсне морфологије која може укључивати зрна, границе зрна и површи и стога имати пожељне карактеристике адсорпционо-десорпционог процеса, који може бити физички, хемијски или капиларни. Већина комерцијалних сензора влаге базирана је на порозним синтерованим керамикама које региструју промену влажности ваздуха на основу јонског провођења наелектрисања. Провођење наелектрисања заснива се на такозваном Гротусовом механизму. Протони, који у зависности од рН вредности воде постоје у одређеној количини услед самојонизације воде, бивају тунеловани кроз водоничну везу (Слика 10). Насупрот протонској, постоји и хидроксилна кондукција, која се назива Гротусов хидроксилни трансфер <sup>85</sup>.



Слика 10. Гротусов механизам провођења наелектрисања

1.8. Научне методе у испитивању физичкохемијских, сензорских и електрохемијских својстава никл-манганита

Карактеризација металоксидних материјала може укључивати структурно, текстуално, морфолошко и спектроскопско испитивање. У овом поглављу подробније су описане методе карактеризације коришћене у дисертацији.

### 1.8.1. Физичкохемијска карактеризација

Рендгенска дифракција на праху (XRPD, енг. *X-ray powder diffraction*) и са њом повезана рендгеноструктурна анализа је физичкохемијска метода анализе кристалних материјала. Ова метода је широко заступљена и сматра се основном методом карактеризације материјала. Служи за идентификацију кристалне фазе, израчунавање кристалних параметара и испитивање структуре и састава чврстих материјала.  $X$ -зраци су део електромагнетног спектра чији таласи имају таласне дужине  $0,1 \text{ \AA}$ - $100 \text{ \AA}$ . Дифракција је таласни феномен који означава појаву да се талас савија у пределу геометријске сенке проредка када је проред на који талас наилази ширине која је блиска таласној дужини таласа. Посматрањем дифракционог шаблона и мерењем интензитета и углова  $X$ -зрака дифрактраних на кристалној решетки испитиваног материјала долази се до информација о фазном саставу и кристалној структури материјала а тиме и до

квалитативне и квантитативне анализе састава узорка. На основу положаја, ширине и облика дифракционих пикова одређују се структурна својства материјала као што су фазни састав, кристална симетрија, величина кристалита, међураванско растојање, присуство дефеката у кристалној решетки, кристалиничност и друго <sup>86</sup>.

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM, енг. *scanning electron microscopy*) је широко распрострањена и робусна метода испитивања морфологије микро и наноструктура. Принцип рада микроскопа заснива се на излагању узорка снопу електрона енергије 0,5-30 keV, струје  $10^{-12}$ - $10^{-15}$  А и површине 10-50  $\mu\text{m}$  фокусираних магнетним сочивима <sup>87</sup>. При интеракцији електрона са материјалом долази до неколико различитих процеса, који се могу поделити на еластичне и нееластичне <sup>88</sup>. Када су електрони усмерени на узорак, они се расејавају по узорку и губе своју енергију. Расејавање зависи од упадне енергије фотона, атомских бројева елемената у узорку и густине атома. Еластично расејање електрона дешава се скретањем електрона услед ударца у атомско језгро или ударца о електроне из спољашње љуске без значајног губитка енергије. Електрони који су еластично расејани под углом већим од  $90^\circ$  називају се повратно расејани електрони. Нееластично расејање дешава се кроз различите интеракције између упадних електрона и материјала узорка, укључујући и генерисање секундарних електрона. Секундарни електрони су најчешће употребљаван сигнал за топографску слику површинске текстуре и храпавости. Добијена слика има одличну резолуцију (мање од 10 nm). Узвраћени расејани електрони су друга врста сигнала која може дати информације о композицији и топографији узорка. Трећа врста процеса је продукција карактеристичних X-зрака, што се користи у елементалној анализи. Друге врсте интеракција изазивају појаву Ожеових електрона и катодолуминесценције.

За испитивање текстуралних карактеристика порозних узорака, користи се природни феномен, адсорпција, који се дешава између материјала и гасних молекула. Адсорпција је појава да се на површини материјала повећава или смањује концентрација супстанци при чему долази до смањивања површинске енергије материјала. Супстанца која се адсорбује назива се адсорбат а материјал на којем долази до адсорпције, адсорбенс или супстрат. Адсорпција може бити физичка или хемијска. У случају физичке адсорпције адсорбат и адсорбенс везани су slabим Ван дер Валсовим силама и ова адсорпција може бити вишеструка, док су у случају хемијске адсорпције у питању ковалентне везе, а молекули адсорбата образују монослој <sup>89</sup>. Адсорпционе изотерме су криве зависности количине адсорбованог гаса од релативног притиска гаса при константној температури <sup>90</sup>. На основу података о количини и кинетици адсорпције гаса као што је азот при различитим релативним притисцима, могу се израчунати специфична површина узорка, облик, величина и заступљеност пора и друго.

Фотоелектронска спектроскопија (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) је физичкохемијска метода којом се испитује хемијска природа површине узорака. При излагању површине узорка рендгенском зрачењу, зрачење интерагује са електронима из електронске љуске атома. Електрони могу бити избачени из унутрашњих нивоа дејством рендгенских зрака (рендгенска фотоелектронска спектроскопија) или валентних нивоа дејством фотона из UV области (UV фотоелектронска спектроскопија). Део енергије упадног фотона троши се на јонизацију атома а остатак односи избачени електрон у облику кинетичке енергије:

$$h\nu = E_{\text{јон}} + E_{\text{кин}} \quad (11)$$

где је  $E_{\text{јон}}$  енергија везе електрона у нивоу који напушта. Познајући енергију упадних фотона и мерећи кинетичку енергију избачених електрона, директно могу да се одреде јонизационе енергије, односно енергије везе електрона у нивоима које напуштају. Пошто су ове енергије

специфичне за атоме сваког елемента, XPS је погодна метода за идентификацију елемената и нивоа из којих електрони потичу. Ова метода је врло погодна за квалитативну анализу површинских слојева чврстих узорака као што су метали, метални оксиди, катализатори, полимери и друго. Спектралне интерференције у XPS-у су врло ретке због различитости положаја карактеристичних линија елемената. XPS је мање погодна за квантитативну анализу због позадинске емисије секундарних електрона услед судара фотоелектрона са атомима узорка која се тешко коригује. Без корекције, квантитативна анализа може да се одради са релативном стандардном девијацијом од 30% док се са погодном корекцијом и применом стандарда могу добити резултати са 5% и мањом грешком<sup>91</sup>.

Спектрофотометрија је метода мерења и анализирања апсорбованог, рефлектованог или пропуштеног зрачења у одређеном опсегу таласних дужина и углавном се користи за испитивање течних узорака и раствора. Зависно од области електромагнетног спектра, разликује се инфрацрвена спектроскопија, видљива/UV спектроскопија, спектроскопија X-зрака и гама зрачења, раманска спектроскопија итд.

У инфрацрвеној спектроскопији са Фуријеовом трансформацијом (FTIR, енг. *Fourier-transform infrared spectroscopy*) долази до апсорпције инфрацрвеног зрачења са таласним дужинама у опсегу 2-15  $\mu\text{m}$  у узорку. Приликом интеракције електричног поља упадног фотона и електричног дипола веза у молекулима долази до ексцитације а тиме и до преласка молекула на више вибрационе и ротационе нивое. Подаци о енергији вибрационих и ротационих нивоа омогућују квалитативну и квантитативну анализу, као и хемијско мапирање површина узорака<sup>92</sup>.

Раманско расејање је један од процеса расејавања светлости. Расејање је последица интеракције између фотона са једне стране и атома, молекула или кристала са друге стране. Приликом расејања примарне светлости долази до емисије фотона другачије енергије. Разлика у енергији упадног и излазног фотона једнака је промени вибрационе или ротационе енергије молекула или кристала. Расејање о молекуле и кристале у основном стању доводи до појаве трака у спектру са црвеним померајем, јер се део енергије упадних фотона троши на побуђивање молекула. Раманско расејање о побуђене кристале или молекуле доводи до емисије фотона са плавим померајем, јер је упадно зрачење „обогаћено“ за количину енергије која представља разлику између основног и побуђеног стања молекула<sup>93</sup>. Помоћу раманске спектроскопије добијају се квалитативни подаци о структури материјала.

### 1.8.2. Електрична мерења

Мерење импедансе електричног кола је аналитичка техника испитивања компоненти електричног отпора. Импедансна спектроскопија служи за испитивање природе електричног отпора снимањем зависности струје од примењеног синусоидног наизменичног потенцијала на различитим фреквенцијама. Мери се промена амплитуде струје, као и фазна разлика између струје и напона. Импеданса се мери са пертурбацијом, те се АС напон од 1-10 mV ( $\phi=1$  mHz - 1 MHz) суперпонира преко константног DC напона. Интерпретација отпора врши се преко Бодеовог плота, који приказује промену фазног угла, или Најквистовог дијаграма који показује имагинарну и реалну компоненту импедансе. Најквистов дијаграм је најчешће коришћени начин визуелизације резултата. Тачка на којој крива пресеца реалну импедансу у Најквистовом дијаграму је вредност отпора еквивалентног кола. Најквистов дијаграм се углавном састоји од више полукругова који потичу од различитих процеса преноса наелектрисања. Мерења се фитују према очекиваном електричном колу да би се испитале све компоненте отпора у испитиваној реакцији. Пожељно је да елемената има што мање, али и да описују праве особине



електричних компоненти, и то су углавном резистори, кондензатори и индуктори, док се елементи константне фазе, Варбургова импеданса и друго, додају ради описивања неklasичних елемената отпора.

Елемент константне фазе CPE (енг. *constant phase element*) је елемент електричног кола који служи за моделовање понашања неидеалног кондензатора као што је двојни електрични слој или неидеални диелектрик са константном фазном разликом између струје и напона која износи  $-(90 \cdot n)^\circ$ . CPE има физички смисао јер представља запремину адсорбованог слоја воде на испитиваном материјалу<sup>94</sup>. Импеданса елемента константне фазе представља се једначином:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0 \omega^n} e^{-\frac{\pi}{2}ni} \quad (12)$$

где је  $Q_0$  број који не зависи од фреквенције и има вредност  $1/|Z|$  када је  $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$  и  $n$  је параметар који не зависи од фреквенције и има вредност између 0 и 1. Случај  $n=1$  описује идеални кондензатор док је у случају  $n=0$  у питању чист резистор. Капацитивност зрна израчуната је преко једначине:

$$C_{CPE} = (Q \cdot R^{-(n-1)})^{1/n} \quad (13)$$

Импеданса CPE елемента израчуната је преко једначине:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n \cdot Q} \quad (14)$$

Реална компонента отпора зрна израчуната је преко једначине:

$$\frac{R}{T} = A_0 e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (15)$$

Релаксациона фреквенција је израчуната на следећи начин<sup>95</sup>:

$$f_{rel} = A_0 e^{\frac{E_{f,a}}{kT}} \quad (16)$$

где је  $A_0$  предекспоненцијални фактор а  $E_{f,a}$  енергија активације за релаксацију.

### 1.8.3. Испитивање електрохемијског складиштења енергије

Испитивање електрохемијских својстава материјала може се вршити у двоелектродном или у троелектродном систему. Троелектродни систем садржи радну, помоћну и контра електроду. Приликом мерења струје и напона одговор система који се добија потиче искључиво од радне електроде, те је троелектродни систем погодан за испитивање врсте и кинетике процеса на радној електроди. У двоелектродном систему, где је испитивани материјал радна електрода, друга електрода је истовремено референтна и контра електрода, и треба да има мали наднапон и стабилни потенцијал током процеса, да би електрохемијски сигнал потицао од радне електроде. Двоелектродни систем користи се за испитивање стабилности и перформансе ћелије уколико су познате реакције које се одвијају, као и њихови механизми и кинетике. Међутим, уколико је потребно испитати кинетику и механизам реакције, онда треба снимати у троелектродном систему<sup>96</sup>. При испитивању материјала за складиштење електричне енергије,

пре свега је неопходно утврдити механизам којим се наелектрисање складишти. Овај процес може бити фарадејски, у ком случају се наелектрисање складишти преко редокс реакција где је пренос масе спори ступањ у електрохемијској реакцији, или капацитивни, током којег се наелектрисање електростатички складишти у двојном електричном слоју на површини електролит/материјал.

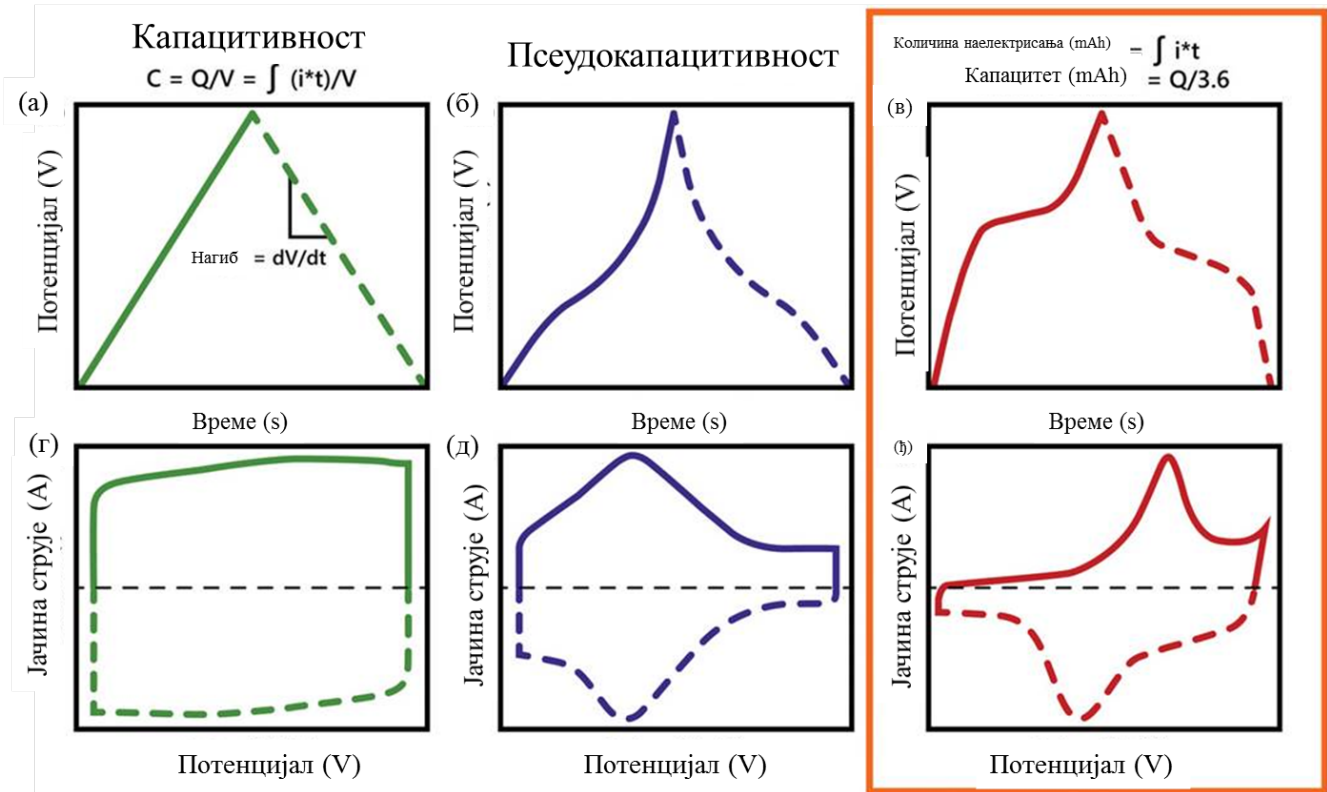
*Циклична волтаметрија* (ЦВ) је метода испитивања електродне кинетике у којој се задаје почетни и крајњи потенцијал у зависности од електрохемијског процеса који се испитује. Након достизања крајњег потенцијала, он се враћа до почетне вредности и процес се понавља задати број циклуса. Цикловолтаметрија је робусна, широко заступљена метода испитивања процеса електронског трансфера у електрохемијским системима <sup>97</sup>. Када се ЦВ користи за испитивање суперкондензатора, ЦВ је полуквантитативна или квантитативна метода за процену капацитивности, опсега потенцијала циклирања и испитивања механизма складиштења енергије <sup>97</sup>. ЦВ је погодна метода јер се помоћу ње могу испитивати електродне реакције са вишестепеном изменом електрона, и јер се манипулисањем брзином поларизације електродне реакције, било капацитивне или фарадејске, могу изразити или у потпуности прикрити <sup>97</sup>.

*Галваностатска потенциометрија* или *галваностатско циклирање* (ГСЦ) је електрохемијска метода у којој се материјал излаже константној густини струје и мери се време одговора материјала приликом промене потенцијала. Ова метода служи као симулација "пуњења" и "пражњења" батерије или суперкондензатора док разлика између потенцијала представља радни напон батерије. Крива пуњења/пражњења је зависност потенцијала од времена. Дужина криве је мера способности материјала да ускладишти електричну енергију и зависи од температуре, брзине пражњења и стања електроде („здравља електроде”) као и од броја циклуса. На основу времена потребног да при одређеној густини струје у одређеном електролиту материјал достигне одговарајући потенцијал, може се проценити могућност материјала да ускладишти електричну енергију, као и опсег потенцијала циклирања, стабилност и репетабилност циклирања, и друго <sup>97</sup>. Електрохемијско пуњење и пражњење електроде симулирано преко галваностатске хронопотенциометрије је најуобичајенији и најважнији начин испитивања стабилности материјала. Пуњење и пражњење врши се у интервалу потенцијала који је унапред утврђен на основу коришћеног електролита и материјала. Избегава се нежељена реакција разлагања електролита као и препуњење и потпражњење материјала. Утврђено је да се већи капацитети добијају на вишим температурама, мањим брзинама пражњења и мањем броју циклуса. Облик криве зависи од термодинамике и кинетике процеса на радној електроди у троелектродном систему, или од кинетике и термодинамике процеса радне и контраелектроде у двоелектродном систему. <sup>98</sup>.

Циклична волтаметрија и галваностатско циклирање су донекле компатибилне методе. Разлика је у томе што се ГСЦ врши при константној струји, те је материјалу омогућено довољно времена да се реакције одиграју до краја, док се са константном променом потенцијала у ЦВ дешава да струја порасте изнад кинетичког лимита и да се тако занемари фарадејска у односу на капацитивну струју <sup>98</sup>.

У уводном делу било је речи о електрохемијским уређајима за складиштење енергије, батеријама и суперкондензаторима. Електрохемијско испитивање материјала за складиштење електричне енергије врши се методама као што су циклична волтаметрија, хронопотенциометрија, импедансна спектроскопија и друге методе и технике. Помоћу ових метода могу се разликовати материјали по типу механизма складиштења енергије. Линеарна зависност капацитивности од потенцијала, троугаони облик галваностатских кривих пуњења и пражњења и четвртаст облик цикловолтамограма указују на то да испитивани материјал складишти електричну енергију путем капацитивних процеса у којима долази до настанка

двојног електричног слоја и микроскопске поларизације у оквиру слоја. Са друге стране, материјал који показује нелинеарну зависност капацитета од потенцијала, има цикловолтаграм који има јасне и раздвојене оксидоредукционе пикове и нелинеарне криве галваностатског цикларања складишти електричну енергију путем дифузионо контролираних Фарадејских процеса и има намену у батеријама<sup>99</sup>. Постоји и врста материјала који није ни потпуно батеријски нити капацитивни и називају се псеудокапацитивни. Ови материјали складиште електричну енергију путем брзих редокс Фарадејских процеса и имају потпис на цикловолтаграму који није ни чисто батеријски ни чисто капацитивни<sup>99</sup>. Слика 11 садржи типичан изглед ГСЦ кривих и цикловолтамограма за капацитивне, псеудокапацитивне и батеријске материјале.



Слика 11. Типичан изглед ГСЦ кривих (а, б и в) и цикловолтамограма (г, д, њ) капацитивних, псеудокапацитивних и батеријских материјала. Репродуковано из рада Матиса и сарадника<sup>99</sup> уз дозволу

Уз све израженију потребу за складиштењем енергије у батеријама и суперкондензаторима да би се разни преносиви уређаји као што су мобилни телефони, паметни сатови, фотоапарати, инсулинске пумпе, алат и друго напајали енергијом, дошло је до значајног напретка у испитивању материјала као електродних материјала у наведеним уређајима. Осим синтезе, оптимизације и испитивања физичкохемијских карактеристика материјала активних у електрохемијском складиштењу енергије, ради се на усавршавању метода за испитивање, као и на унапређивању дизајна, величина и ефикасности уређаја. Начин на који се испитује способност материјала да акумулирају наелектрисање је донекле уједначен у научној пракси, иако се одговорност о адекватности истраживања углавном оставља на самим истраживачима, те су могуће случајне и систематске грешке у експерименталном раду истраживача. Адекватност неких од пракси испитивања и описивања резултата у научноистраживачкој

заједници је подложен дебати. Објављени су научни радови написани са циљем да се уједначи научна пракса и да се предухитре уобичајене грешке у експерименталном раду,<sup>99, 98</sup>. Што се испитивања суперкондензатора тиче, Столер и Руф, у методологији испитивања електродних материјала разликују смернице за конфигурацију тест-уређаја и употребу мерних метода<sup>100</sup>. У конфигурацију тест уређаја улазе фактори као што су електродна маса и дебљина, тип електролита, сепаратор, супстрати, везиво и друго, а у генералне смернице за употребу мерних метода улазе протоколи вршења волтаметријских, потенциометријских и других метода.

Никл-мрежица (енг. *nickel foam*) је једна од најчешће употребљаваних подлога за активни материјал у суперкондензаторима. Никл-мрежица је порозна тродимензионална мрежица од металног никла, дефинисане порозности и чистоће. Никл-мрежица се производи помоћу модела од полиуретана на којем се врши депозиција никла или никлових легура. Након пиролизе или синтеровања уклања се полиуретан. Наиме, никл-мрежица се екстензивно користи и наводи се да има двојаку улогу, и то као подлога за активни материјал у електродама суперкондензатора и као колектор струје која потиче од активног материјала. Грден и сарадници<sup>101</sup> наводе да су "порозни метални материјали са великом специфичном површином и отвореним порама јако важни у применама као што су батерије, суперкондензатори и горивне ћелије". Велика популарност ове подлоге иде раме уз раме са великим вредностима капацитивности које се добијају када се она користи. Многи истраживачи у својим радовима наводе да је никл-мрежица супериорна подлога за активни материјал јер због своје велике површине омогућава интензиван контакт између материјала и електролита, олакшану дифузију јона, изражено присуство пора као активних места и велику проводљивост захваљујући проводљивости металног никла. Са друге стране, у раду<sup>102</sup> наводе да употреба никл-мрежице најчешће резултује прецењеним вредностима капацитивности.

Количина наелектрисања  $Q$  акумулираног капацитивним процесима изражава се помоћу једначине:

$$Q=CE \quad (17)$$

где је  $C$  константа која се назива капацитивност а  $E$  потенцијал. Јединица капацитивности је фарад (F) а може се изразити по јединици масе као специфична капацитивност ( $F g^{-1}$ ), по јединици површине као површинска капацитивност ( $F cm^{-2}$ ) или запремине као волуметријска капацитивност ( $F cm^{-3}$ ). Капацитивност се мења са променом потенцијала, а укупна капацитивност израчунава се помоћу једначине:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta E} \quad (18)$$

где је  $\Delta Q$  укупна количина наелектрисања која је акумулирана између два потенцијала  $\Delta E$ . Специфична капацитивност се може израчунати интеграцијом површине цикловолтамограма (једначина 19):

$$C = \frac{\int i(V) dV}{2 \cdot v} \cdot \frac{1}{\Delta E} \cdot \frac{1}{m} \quad (19)$$

где је  $\frac{\int i(V) dV}{2 \cdot v}$  акумулирана количина наелектрисања. Фактор 2 уводи се да би се укупна количина наелектрисања током пуњења и пражњења поделила на катодни и анодни удео. Још је боље уколико се интеграл израчунава помоћу програма који сам уноси ову корекцију, јер катодна и

анодна количина акумулираног наелектрисања није истоветна већ зависи од фактора као што је кулонска ефикасност. Фактор  $\frac{1}{m}$  уводи се да би се добила капацитивност по јединици масе.

Преформулисањем једначине 18 добија се једначина помоћу које се може израчунати специфична капацитивност преко кривих галваностатског циклирања. Разликују се специфична капацитивност пуњења и пражњења:

$$C_{\text{пуњење}} = \frac{I \Delta t_{\text{пуњење}}}{m \Delta E_{\text{пуњење}}} \quad (20)$$

док се капацитивност пражњења рачуна на следећи начин:

$$C_{\text{пражњење}} = \frac{I \Delta t_{\text{пражњење}}}{m \Delta V_{\text{пражњење}}} \quad (21)$$

Густина струје пуњења и пражњења задаје се на тај начин да трајање пуњења и пражњења буде 5-60 секунди, што одговара класичним применама суперкондензатора <sup>100</sup>.

Батерије показују нелинеарну зависност количине акумулираног наелектрисања од потенцијала, те се за описивање складиштења наелектрисања не може користити капацитивност већ капацитет, у јединицама:  $C \text{ g}^{-1}$  или  $\text{mAh g}^{-1}$  (где је  $C \text{ g}^{-1}/3,6 = \text{mAh g}^{-1}$ ). На основу положаја платоа у кривама галваностатског циклирања могу се одредити потенцијали на којима долази до оксидоредукционих реакција у којима се складишти наелектрисање.

Израчунавање капацитивности електроде у склопљеном асиметричном суперкондензатору рачуна се према једначини 22,

$$C_{\text{sp}} = \frac{4 \cdot C_{\text{измерено}}}{m} \quad (22)$$

где је  $C_{\text{sp}}$  капацитивност појединачне електроде у двоелектродној ћелији,  $C_{\text{измерено}}$  је капацитивност ћелије а  $m$  је укупна маса оба активна материјала на катоди и аноди <sup>100</sup>.

## 2. Циљ истраживања

Глобални проблеми који значајно утичу на функционалност и здравствено стање људи су загађење животне средине, ефекат глобалног загревања и прекомерна производња електричне енергије из необновљивих извора као што су фосилна горива. За разлику од енергије која је добијена из необновљивих извора, енергија произведена из обновљивих извора енергије мора се моментално ускладиштити. У ту сврху производе се и унапређују материјали за батерије и суперкондензаторе. Рударење кобалта и литијума, који се највише користе у индустрији батерија, изазива загађење и велике социоекономске разлике на глобалном нивоу. Стога је јако битно истраживање иновативних метода синтезе и оптимизације материјала који ће ефикасно ускладиштити енергију, а који се могу произвести хемијским путем који је еколошки прихватљив, као и да почетне сировине за добијање жељеног материјала буду лако доступне, јефтине и еколошки прихватљиве. Један од перспективних материјала за ову употребу је никл-манганит.

Друга перспективна примена овог материјала је примена као осетљивог материјала у сензорима релативне влажности ваздуха и сензорима температуре ради праћења амбијенталних промена релативне влажности ваздуха и температуре. Никл-манганит се већ комерцијално користи као термистор са негативном температурском карактеристиком. Развој флексибилних сензора је такође у фокусу тренутног истраживања за употребу у вештачкој кожи или у носивим сензорима, те је научни циљ ове дисертације такође испитивање никл-манганита у комбинацији са флексибилним везивима ради израде флексибилних сензора температуре и релативне влажности ваздуха.

Циљеви ове дисертације су:

- синтеза никл-манганита и оптимизација параметара синтезе глицин-нитратне методе са сагоревањем и методе електропоређења,
- синтеза угљеничног аерогела из натријум-алгината,
- карактеризација синтетисаних материјала. Карактеризација ће укључивати испитивање хемијске, кристалне, површинске и морфолошке структуре, као и текстуалних параметара.
- Биће испитана сензорска својства синтетисаних материјала у детекцији промене температуре, као и у детекцији промене релативне влажности ваздуха. Биће испитана могућност комбиновања никл-манганита са натријум-алгинатом као биофилма ради потенцијалне примене у флексибилним сензорима.
- Синтетисани материјали ће бити електрохемијски испитани у различитим електролитима у троелектродној електрохемијској ћелији.
- Синтетисани никл-манганит ће бити комбинован са угљеничним аерогелом у изради хибридног суперкондензатора. Биће испитана електрохемијска капацитивност као и стабилност склопљених хибридних суперкондензатора.

### 3. Експериментални део

#### 3.1. Материјали и методе синтезе

##### 3.1.1. Глицин-нитратна сол-гел синтеза са сагоревањем

Наночестице никл-манган-оксида синтетисане су глицин-нитратним поступком са сагоревањем. Као прекурсори коришћени су никл-нитрат-хексахидрат (*purum p.a.*, чистота  $\geq 97\%$ , *Sigma Aldrich*, Дармштат, ФР Немачка) и манган-нитрат-тетрахидрат (*purum*, *Sigma Aldrich*, Дармштат, ФР Немачка). Као хелатни агенс и гориво коришћен је глицин (чистота  $\geq 99\%$ , *Sigma Aldrich*, Дармштат, ФР Немачка). Одговарајуће количине никл-нитрат-хексахидрата, манган-нитрат-тетрахидрата и глицина су растворене у дестилованој води, упарене до гел-стања а затим изложене температури од 170-200 °С до потпуног сагоревања смеше. Притом је зелени гел претворен у црни, лагани, волуминозни, аморфни прах (Слика 12 а). Испитан је утицај односа глицина и нитрата од 1,0, 1,1, 1,2 и 2,0. За даљи рад изабран је однос глицина и нитрата од 1,0 због одговарајућих физичкохемијских карактеристика (видети у наставку). Прахови су затим калцинисани у тиглићима од алуминијум-оксида у атмосфери ваздуха на температурама између 300 и 800 °С. Синтетисани узорци добили су ознаке ГН-300, ГН-400,..., ГН-800.

##### 3.1.2. Метода електропоређења

Нановлакна никл-манганита добијена су методом електропоређења. Као прекурсори су коришћени манган-ацетат-тетрахидрат (ACS реагенс, чистота  $\geq 99\%$ , *Merck*, *Sigma Aldrich*, Дармштат, ФР Немачка) и никл-нитрат-хексахидрат (*purum p.a.* чистота  $\geq 97\%$ , *Merck*, *Sigma Aldrich*, Дармштат, ФР Немачка). Раствори су добијени растварањем прекурсора у 5 ml диметилформамида (DMF *puriss*, ACS реагенс, чистота  $>99,8\%$ , *Sigma Aldrich*, Дармштат, ФР Немачка) и 5 ml етанола (ACS реагенс, *Sigma Aldrich*, Дармштат, ФР Немачка) у моларном односу 1:2 према стехиометрији  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . Потом је додат поливинилпиролидон (PVP, моларна маса  $1\ 300\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ , *Merck*, *Sigma Aldrich*, Дармштат, ФР Немачка) у масеном уделу од 10%. Растварањем PVP раствор се гелирао. Смеша је остављена да се током ноћи меша на магнетној мешалици на собној температури. Пластични шприц је напуњен гелом и затим је постављен у лабораторијску апаратуру за електропоређење.

Нановлакна су потом добијена методом електропоређења из добијеног раствора са применом напона од 21,5 kV и протоком раствора од  $1,5\ \text{ml h}^{-1}$ . Током ове синтезе, гел је убризган у шприц запремине 10 ml а потом под дејством напона у млазевима кроз шприц пречника 6  $\mu\text{m}$ , формирана влакна су наносена на пек папир, на ротору. Брзина ротора била је 1200 окретаја у минути. Удаљеност шприца и ротора износила је 12 cm. Добијена електропоређена влакна приказана су на слици 12 б. Нановлакна су затим калцинисана у тиглићу од алуминијум-оксида у лабораторијској пећи у атмосфери ваздуха на температури од 400 °С током 4 h. Брзина загревања била је  $1\ ^\circ\text{C min}^{-1}$ . Добијени узорак обележен је као ЕП-400.



(a)



(б)

Слика 12. (а) Прекурсор добијен сагоревањем у глицин-нитратној синтези и (б) електропредена влакна

### 3.1.3. Синтеза угљеничног аерогела

За добијање угљеничног аерогела прво је направљен хидрогел натријум-алгината растварањем 3 g натријум-алгината у 100 ml дестиловане воде. Након мешања раствор натријум-алгината је помоћу шприца са иглом дијаметра 10 микрометара искапан у 1 l 5% раствора калцијум-хлорида (*Lach-ner Chemicals*, Нератовице, Чешка) и глицерола (Галафарм, Београд, Србија), затим је остављен да се меша преко ноћи. При контакту раствора натријум-алгината и раствора калцијум-хлорида обликовале су се куглице хидрогела од натријум-алгината пречника 3-4 mm (Слика 13 а). Куглице су процеђене након 24 h и опране како би се уклонио вишак калцијум-хлорида и потом стављене у лиофилизатор током 24 h. Температура коморе била је  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температура узорка  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  а притисак је износио 30 mPa (Слика 13 б). Након лиофилизације, осушене куглице натријум-алгинатног гела су карбонизоване на  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  током 2 сата са температуром загревања од  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  у атмосфери аргона. Добијени угљенични аерогел је затим испран раствором хлороводоничне киселине и физичкохемијски окарактерисан.



(a)



(б)

Слика 13. (а) Куглице натријум-алгинатног хидрогела, (б) сушење куглица хидрогела у лиофилизатору



### 3.2. Физичкохемијска карактеризација

Наночестице и нановлакна никл-манганита окарактерисани су физичкохемијским методама како би се испитала њихова физичкохемијска, морфолошка и текстуална својства.

Дифракција рендгенских зрака на синтетисаним праховима измерена је на уређају *Rigaku Ultima IV* дифрактометар (Токио, Јапан) коришћењем Ni-филтриране Cu K $\alpha$  линије у опсегу 10–90 °C са кораком од 0,05° и временом аквизиције од 1 корак min<sup>-1</sup> и са кораком од 0,02° и временом аквизиције 0,25 корака min<sup>-1</sup> за одређене узорке код којих је потребан прецизнији дифрактограм.

FESEM микрографије добијене су помоћу *Scios 2 DualBeam* (Thermo Fisher Scientific, Волтам, Масачусетс, САД).

Структурно испитивање укључује и анализу раманских спектра. Коришћен је ласер таласне дужине 532 nm на уређају *XploRA* (Horiba Jobin Yvon, Кјото, Јапан) раманском спектрометру на собној температури у области раманског помераја од 100–1000 cm<sup>-1</sup>. Снага ласера је износила 2,5 mW.

Даља структурна испитивања извршена су снимањем инфрацрвених спектра помоћу уређаја *FTIR Nicolet 6700 ATR* (Thermo Fisher, Волтам, Масачусетс, САД) са резолуцијом од 4 cm<sup>-1</sup> у опсегу 400–4000 cm<sup>-1</sup>.

Текстуалне карактеристике синтетисаних узорака испитане су помоћу изотерми адсорпције и десорпције азота снимљених на уређају *Sorptomatic 1990 Thermo Finigen* (Thermo Fisher, Уједињено Краљевство) на 77 K. Пре мерења узорци су дегасирани на 110 °C током 36 h под смањеним притиском.

Елементална структура синтетисаних узорака ГН-400 и ГН-800 извршена је анализирањем фотоелектронских спектра.

Фотоелектронски спектри су снимљени коришћењем уређаја *SPECS Systems* (Берлин, ФР Немачка) са *XP50M* извором X-зрачења за *Focus 500* и *PHOIBOS 100/150* анализатор. Коришћен је Al K $\alpha$  извор енергије од 1486,74 eV са напоном од 12,5 kV и струјом од 32 mA. Прегледни спектар у области везујућих енергија од 0 до 1000 eV снимљен је са константном енергијом проласка од 40 eV, кораком од 0,5 eV и временом задржавања од 0,2 s у FAT моду. Детаљни спектри C 1s, O 1s, Ni 2p и Mn 2p пикова су снимљени са константном енергијом проласка од 20 eV, кораком од 0,1 eV и временом задржавања од 2 s у FAT моду. Спектри су снимљени на притиску од 9·10<sup>-9</sup> mbar. Сви пикови су референцирани у односу на пик угљеника на 284,5 eV. Спектар је снимљен коришћењем *SpecsLab* софтвера за анализу података који је добијен уз инструмент и анализиран комерцијалним *CasaXPS* софтвер пакетом.

Провера стехиометрије синтетисаних узорака ГН-400 и ГН-800 извршена је упоређивањем емисионих спектра никла и мангана. Спектри су снимљени на оптичком емисионом спектрофотометру са индуктивно спрегнутом плазмом ICP-OES, *Perkin Elmer Avio 2000*, Волтам, Масачусетс, САД. Одређена количина узорака је дезинтегрисана у 30% азотној киселини (Зорка Шабац, Србија) поступком микроталасног разарања током 2 h на 200 °C. Затим су снимљени спектри одговарајућих линија мангана и никла. Интензитети ових линија упоређени су са интензитетима линија у спектрима калибрационих раствора, који су направљени у опсегу концентрација од 5 до 50 ppm никл-хлорида и манган-хлорида (*Sigma Aldrich*, Дармштат, ФР Немачка).

Електропредена нановлакна никл-манганита су физичкохемијски испитана. Да би се дошло до података о термичким својствима електропредених влакана, као и да би се одредила одговарајућа температура калцинације и брзина загревања, извршена је TG/DTA анализа на уређају *SETSYS Evolution 24.000 Setaram Instrumentation device* (Калир, Француска) до температуре од 1000 °C и са брзином загревања од 5 °C у атмосфери ваздуха.

FTIR спектри влакана снимљени су на уређају *FTIR Nicolet 6700 ATR (Thermo Fisher, Волтам, Масачусетс, САД)* са резолуцијом од  $4\text{ cm}^{-1}$  у опсегу  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

Микрографије електропредених влакана добијене су скенирајућим електронским микроскопом *TESCAN Electron Microscope Vega TS 5130MM* (Брно, Чешка).

Након калцинације на  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  добијена су калцинисана нановлакна ЕП-400 која су физичкохемијски окарактерисана ради испитивања структурних, морфолошких и текстуралних карактеристика материјала.

Дифракција рендгенских зрака на синтетисаним праховима измерена је на уређају *Rigaku Ultima IV* дифрактометар (Токио, Јапан) коришћењем Ni-филтриране  $\text{Cu K}\alpha$  линије у опсегу  $10\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$  са кораком од  $0,05^{\circ}$  и временом аквизиције  $1\text{ min}^{-1}$ .

Снимљени су FTIR спектри калцинисаних влакана на исти начин као и у случају електропредених влакана.

Снимљене су микрографије калцинисаних влакана помоћу скенирајућег електронског микроскопа на исти начин као и у случају електропредених влакана. Фотоелектронска спектроскопија калцинисаних влакана (XPS) извршена је на уређају *PHI-TFA XPS* спектрометар (*Physical Electronics Inc., ULVAC-PHI, Чигасаки, Јапан*) опремљеним са Al монохроматским извором X-зрачења. Анализирана површина била је пречника  $0,4\text{ mm}$  и анализирана дубина била је  $3\text{-}5\text{ nm}$ . Резолуција је износила  $0,6\text{ eV}$  и енергија проласка била је  $29\text{ eV}$ . Тачност везујућих енергија била је око  $\pm 0,5\text{ eV}$ . Електронски пиштољ ниске енергије је коришћен за компензацију наелектрисања. Четири места на сваком узорку су снимљена ради провере репродуктивности. Спектри са високом резолуцијом фитовани су помоћу Лоренцијан функција. Ширли функција коришћена је за компезацију позадине.

Текстурални параметри калцинисаних влакана испитани су на исти начин као и узорци синтетисани глицин-нитратним поступком.

Натријум-алгинат-ксерогел (НА-КСГ), карбонизовани натријум-алгинат-ксерогел (К-НА-КСГ) и синтетисани угљенични аерогел окарактерисани су методама рендгенске спектроскопије, инфрацрвене спектроскопије и раманске спектроскопије на исти начин као и узорци никл-манганита синтетисани глицин-нитратним поступком. Скенирајућа електронска микроскопија изведена је на уређају *TESCAN Electron Microscope VEGA TS 5130 MM*.

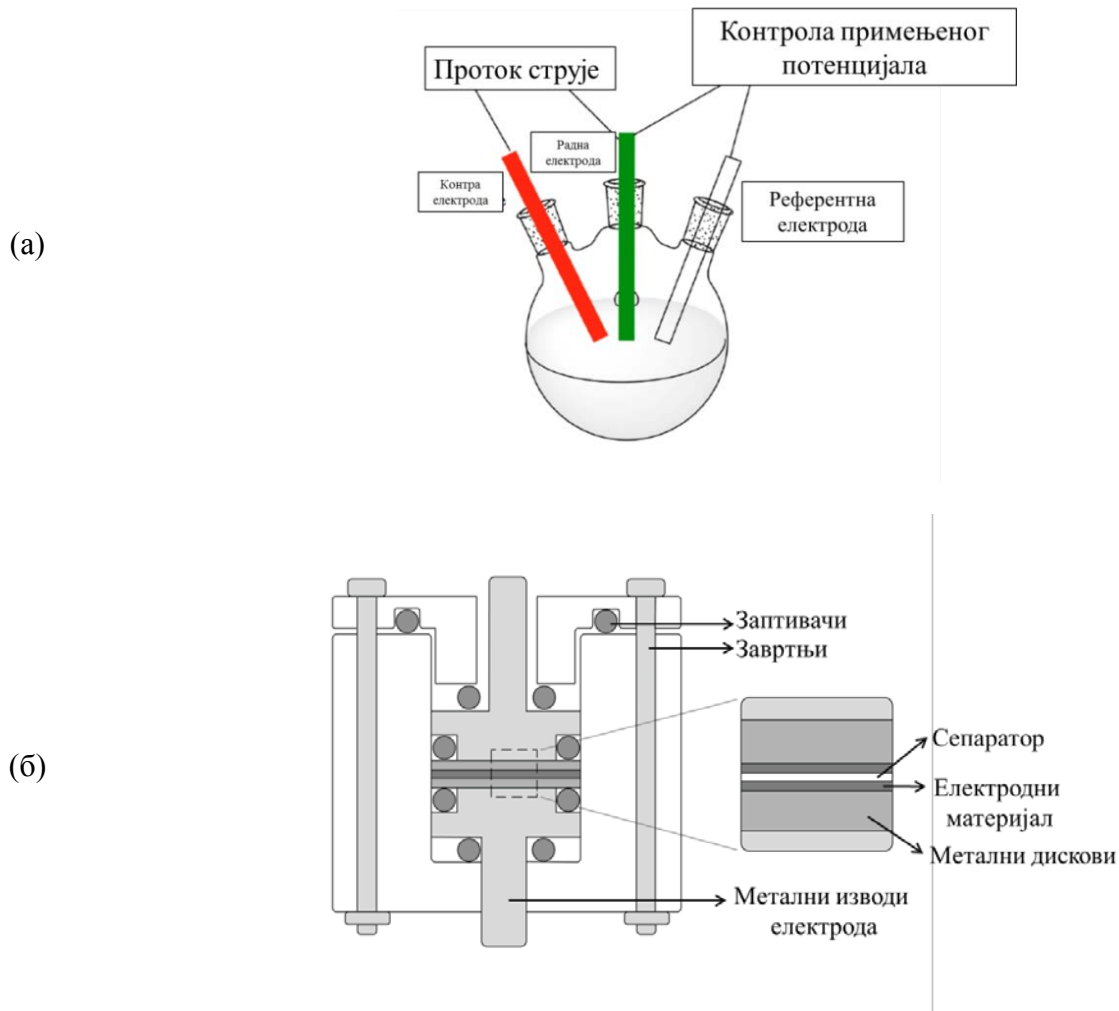
### 3.3. Електрохемијска карактеризација

Механизам складиштења електричне енергије, опсег потенцијала и стабилност синтетисаних материјала испитани су електрохемијском карактеризацијом. Карактеризација је извршена помоћу уређаја *Ivium One Potentiostat/Galvanostat/ZRA (Ivium Technologies, Ајндховен, Холандија)*. Као референтна електрода коришћена је  $\text{Ag/AgCl}$  ( $3\text{ M KCl}$ ) електрода (*Metrohm AG, Херисау, Швајцарска*). Као електролити коришћени су  $6\text{ M KOH}$  (чистоћа  $85\%$ , *Sigma Aldrich, Merck, Дармштат, ФР Немачка*),  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $37\%$ , *Zorka, Шабац, Србија*),  $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  (*Sigma Aldrich, Дармштат, ФР Немачка*) и  $2\text{ M LiOH}$ . Коришћена је кварцна електрохемијска ћелија намењена за троелектродне системе. Слика 14 а садржи схему типичне троелектродне ћелије.

Електроде су припремљене на следећи начин: одговарајућа количина узорка (активни материјал) помешана је са нафионом као везивом ( $\text{D-521}$  дисперзија  $5\%$  w/w у води и 1-пропанолу, *Alfa Aesar, Кандел, ФР Немачка*), као и активним угљеником (*Vulcan XR-72, 50 nm* сферичне честице, *Cabot, Бостон, Масачусетс, САД*) у односу  $85:10:5$ . Додат је етанол као растварач (*Honeywell, puriss p.a., чистоћа min. 99,8\%, Зелце, ФР Немачка). Смеша је хомогенизована у пластичним емпедорфицама запремине  $3\text{ ml}$  које су постављене у водено ултразвучно купатило током  $1\text{ h}$ .*

Као подлоге за мастило (супстрати) коришћени су никл-мрежица (*Goodfellow Cambridge Limited*, Уједињено Краљевство са дебелином од 1,6 mm, густином од  $0,45 \text{ g cm}^{-1}$ , порозношћу of 95%, распоредом пора од 20 пора  $\text{cm}^{-1}$ , са чистоћом од 99,5%) и стакласти угљеник. Добијено мастило је нанесено на очишћену электроду од стакластог угљеника и осушено помоћу инфрацрвене лампе (инфрацрвена загревајућа лампа, 250 W, *Avide*, Дјурен, ФР Немачка) или на никл-мрежицу (*Goodfellow Cambridge Limited*, Хантингдон, Уједињено Краљевство). За електрохемијску карактеризацију материјала коришћене су методе цикловолтаметрије и галваностатске хронопотенциометрије у опсегу потенцијала одговарајућем за сваки материјал и испитивани електролит појединачно.

Склопљен је хибридни кондензатор од никл-манганита као катоде и угљеничног аерогела као аноде. Као подлога за електроде коришћене су електроде од нерђајућег челика на које је нанесено мастило од испитиваног материјала у смеси са нафионом и осушено под инфрацрвеном лампом. 6 M KOH је коришћен као електролит и са 4 слоја филтер папира као сепаратором. Слика 14 б садржи схему суперкондензатора као двоелектродног система у типичној „сендвич структури“. Ћелија је циклирана током 200-250 циклуса у задатом потенцијалном опсегу на густинама струје од 0,1, 0,5, 1 и  $2 \text{ A g}^{-1}$  на уређају *Arbin BT 2042* (Тексас, САД).



Слика 14. (а) Троелектродни систем<sup>103</sup> и (б) Двоелектродни систем<sup>104</sup>

### 3.4. Испитивање сензорских својстава

За испитивање сензорских својстава као подлога за испитиване материјале коришћен је супстрат од алуминијум оксида са PdAg тест интердигиталним електродама. Електроде су добијене скрин-принтингом PdAg пасте на супстрату од алуминијум-оксида и синтеровањем на 850 °C током 15 минута у пећи са покретном траком. Електроде су имале ширину „прстију“ од 0,6 mm са раздаљином између „прстију“ од 0,3 mm (Слика 15).



Слика 15. (а) Штампане PdAg електроде на алуминијум-оксиду са нанесеним дебелим филмом узорка и (б) димензије штампаних електрода

Узорци прахова (ЕП-400 и ГН-800) су хомогенизовани у ахатном авану уз додатак мале количине дејонизоване воде. Затим је добијена паста нанесена на тест електроде од алуминијум оксида. Дебели слојеви су остављени да се суше на собној температури током неколико дана. У случају бионанокомпозита, ГН-800 је ултразвучно распршен у гелу. Гел је добијен растварањем праха натријум-алгината (*Sigma Aldrich*, Дармштат, ФР Немачка) у дејонизованој води и мешањем на магнетној мешалици током 6 сати на собној температури и на крају је извршено умрежавање калцијум-хлоридом (*Lach-ner*, Нератовице, Чешка република) и додата је мала количина глицерола (*Галафарм*, Београд, Србија). Хомогенизована смеша је нанесена на PdAg штампане електроде на подлози од алуминијум-оксида и остављена да се осуши.

Сензорска својства испитана су у клима комори *JEIOTECH TH-KE 025* (Кина) (Слика 16 лево) у којој се могу задати температура и релативна влажност ваздуха. DC отпор и AC импеданса мерени су помоћу *Tektronix DMM 4040 6-1/2* (*Tektronix UK Ltd*. Бракнел, Уједињено Краљевство) и LCR метра *HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER* и *HIOKI 3536 LCR meter* (Нагано, Јапан) (Слика 16 десно).

Мерења промене импедансе са променом влаге вршена су на две температуре: на 25 и на 50 °C и на релативној влажности ваздуха 40-90% у фреквентном опсегу 42 Hz–1 MHz. DC отпорност са променом температуре мерена је помоћу уређаја *Tektronix DMM 4040 6-1/2* (*Tektronix UK Ltd*. Бракнел, Уједињено Краљевство) на 40% РВВ у опсегу температура од 20 до

50 °C. Након задавања следеће вредности температуре остављено је 30-45 минута да се клима комора прилагоди задатим условима и да се успостави равнотежно стање.



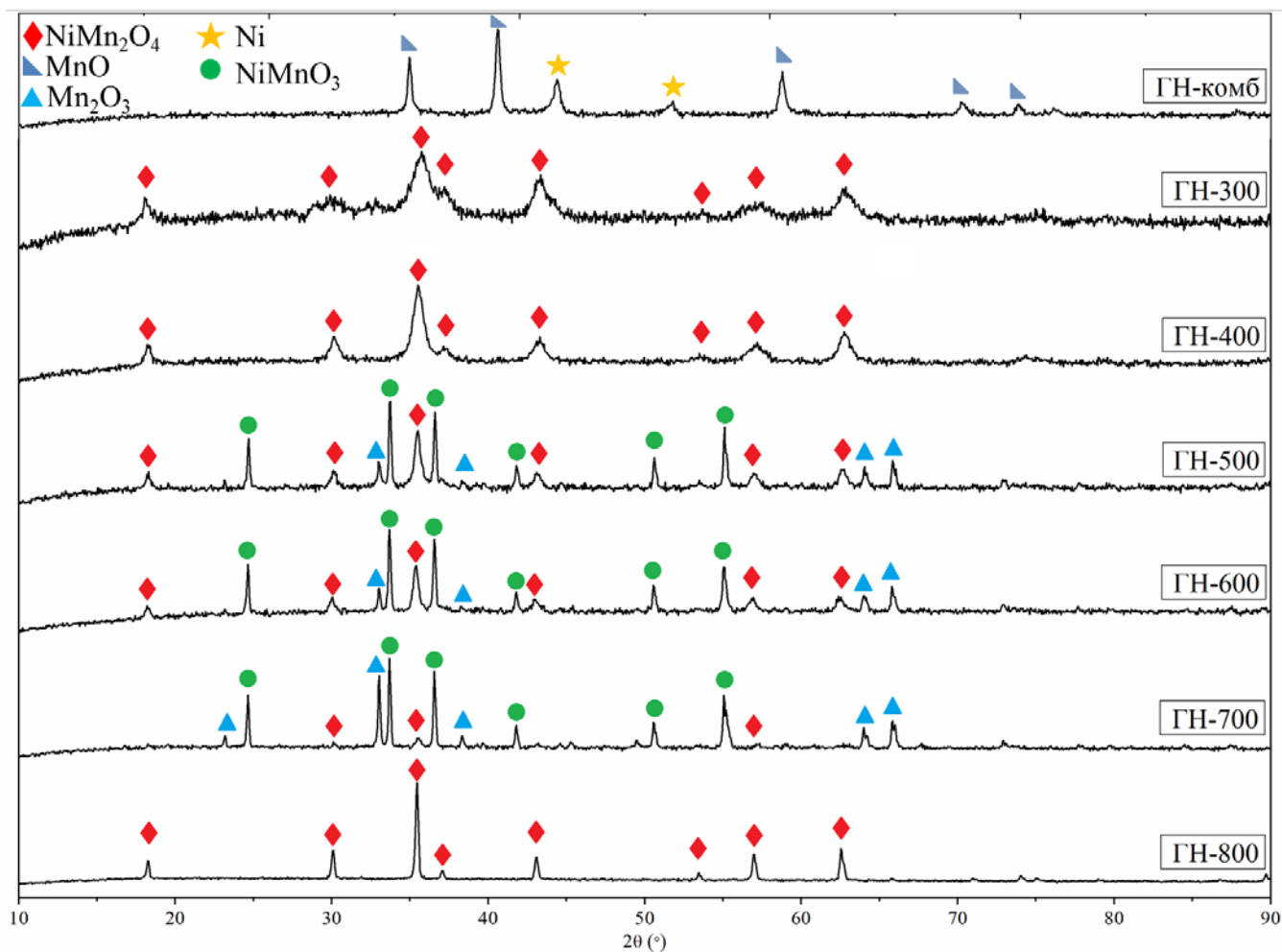
Слика 16. Клима комора (лево), експериментална поставка и уређај за мерење импедансе (десно)

## 4. Резултати и дискусија

### 4.1. Карактеризација никл-манган-оксида синтетисаних глицин-нитратним поступком

#### 4.1.1. Дифракција рендгенских зрака на праху

Глицин-нитратним поступком добијен је црни, аморфни, растресити прекурсорни прах који је назван ГН-комб. Овај прах је калцинисан у атмосфери ваздуха на температурама од 300 до 800 °С током 3 h и добијени црни кристални прахови названи су ГН-300, ГН-400, ГН-500, ГН-600, ГН-700 и ГН-800. Како би био испитан утицај температуре калцинације на хемијски састав узорка синтетисаних глицин-нитратном методом, снимљени су дифрактограми свих узорка (Слика 17) и помоћу њих је извршена структурна анализа.



Слика 17. Дифрактограми узорка калцинисаних глицин-нитратном методом

На основу положаја и интензитета рефлексија утврђено је да су узорци калцинисани на различитим температурама различитог кристалног састава. Резултати показују да је хемијски састав прекурсора ГН-комб који је добијен након глицин-нитратног сагоревања, смеша металног никла и оксида мангана MnO. Након калцинације на 300 °С добијен је аморфни NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> спинелне структуре. Дифрактограм ГН-300 не садржи рефлексије које потичу од других кристалних фаза. Исти састав али са нешто боље дефинисаним рефлексијама добијен је

калцинацијом на температури од 400 °C. При даљем повећавању температуре калцинације (500 °C), у дифрактограму ГН-500 појављују се нове рефлексије које потичу од никл-манганата, NiMnO<sub>3</sub> (просторна група R $\bar{3}$ <sup>42</sup>) и манган(III)-оксида Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (просторна група Ia $\bar{3}$ <sup>42</sup>), поред већ постојећих рефлексија које потичу од NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. У дифрактограмима ГН-600 и ГН-700 идентификоване су рефлексије које потичу од три фазе, никл-манганита NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, никл-манганата NiMnO<sub>3</sub> и манган(III)-оксида Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Са повећањем температуре од 500 до 700 °C у дифрактограмима се повећавају интензитети рефлексија који потичу од фаза NiMnO<sub>3</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, док се интензитети рефлексија које потичу од NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> смањују, што је индикација да се са повећањем температуре до 700 °C повећава концентрација никл-манганата и манган(III)-оксида. Након калцинације на 800 °C добијен је чист спинелни никл-манганит. На дифрактограму ГН-800 нису уочене рефлексије које могу потицати од других фаза. Уколико се упоређују дифрактограми никл-манганита добијеног калцинацијом на 400 и на 800 °C (Слика 17), чији су дифрактограми обележени као ГН-400 и ГН-800, евидентно је да су рефлексије ГН-800 јасно дефинисане и уске што указује на високу кристалиничност узорка, за разлику од ГН-400 који има слабије дефинисане дифракционе линије што указује на његову мању кристалиничност. Линије потичу од рефлексија на Милеровим равнима (111), (220), (311), (220), (400), (422), (511), (440), (533) и (622). Индентификација једињења извршена је на основу JCPDS картица 71-0852, 75-2089, 45-1027, и 89-4836. Резултати рендгеноструктурне анализе су у складу са већ објављеним резултатима других истраживача. Ал-Сенани<sup>42</sup> и сарадници вршили су синтезу никл-манганита сол-гел методом са и без глицина као гелирајућег средства. Без глицина, калцинацијом осушеног раствора прекурсора на 700 °C током два сата добили су смешу NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiMnO<sub>3</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Међутим, када су користили глицин као гориво, добили су чист спинелни NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> већ на 700 °C. Помоћу термалне анализе закључили су да се на 525 °C дешава реакција између Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiMnO<sub>3</sub> којом се добија спинелни NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, и ова реакција пропaгира са повећањем температуре. Ђао Ђиа и сарадници<sup>30</sup> су у свом раду навели да се декомпозицијом никл-манган-оксалата и калцинацијом на 400 °C добија метастабилни катјонски-дефицијентни NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> који се лако оксидује са повећањем температуре и разлаже на NiMnO<sub>3</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При даљем повећању температуре, преко 750 °C, настаје стабилна стехиометријска спинелна фаза NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Разлагање NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на NiMnO<sub>3</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> је процес који захтева кисеоник, те су Ђао Ђаи и сарадници добили чист спинелни стехиометријски NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> калцинацијом на 600 °C, у инертној атмосфери азота. Наши резултати су такође у складу са радом Рајобе и сарадника<sup>45</sup> који су, користећи лимунску киселину као гориво, калцинисањем на 600, 700 и 800 °C, добили чисту спинелну фазу тек на 800 °C. Са друге стране, Панг и сарадници<sup>105</sup> користили су температуру од 400 °C да би синтетисали композит NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-угљеничне наноцеви сол-гел синтезом. Сурја и сарадници<sup>106</sup> су помоћу сол-гел синтезе са металним ацетатима и цетил алкохолом добили чист NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> калцинацијом на 500 °C. Реј и сарадници<sup>107</sup> су помоћу сол-гел синтезе добили NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> након калцинације на 400 °C током 4 h.

Одлика глицин-нитратне синтезе је да је брза и једноставна и да се њоме могу добити прахови керамичких металних оксида велике специфичне површине, добре хомогености и униформности честица<sup>39</sup>. Однос глицина и нитрата утиче на температуру пламена у глицин-нитратној синтези са сагоревањем<sup>39</sup>, као и на количину гасова који еволуирају током реакције. Однос горива и оксиданса утиче дакле на енталпију процеса која затим одређује величину кристалита, специфичну површину, расподелу честица по величинама и агломерацију<sup>108</sup>. Слика 18 садржи дифрактограме узорака синтетисаних при различитим Г/Н односима од 1,0, 1,2, 1,5 и 2,0 и калцинисаних на 800 °C. Будући да су рефлексије на истим позицијама и да се и интензитети рефлексија подударају, као и да ни у једном дифрактограму нема рефлексија које могу потицати од других кристалних фаза, може се закључити да су при калцинацији на 800 °C добијени спинелни прахови NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> независно од односа глицина и нитрата у сол-гел синтези.

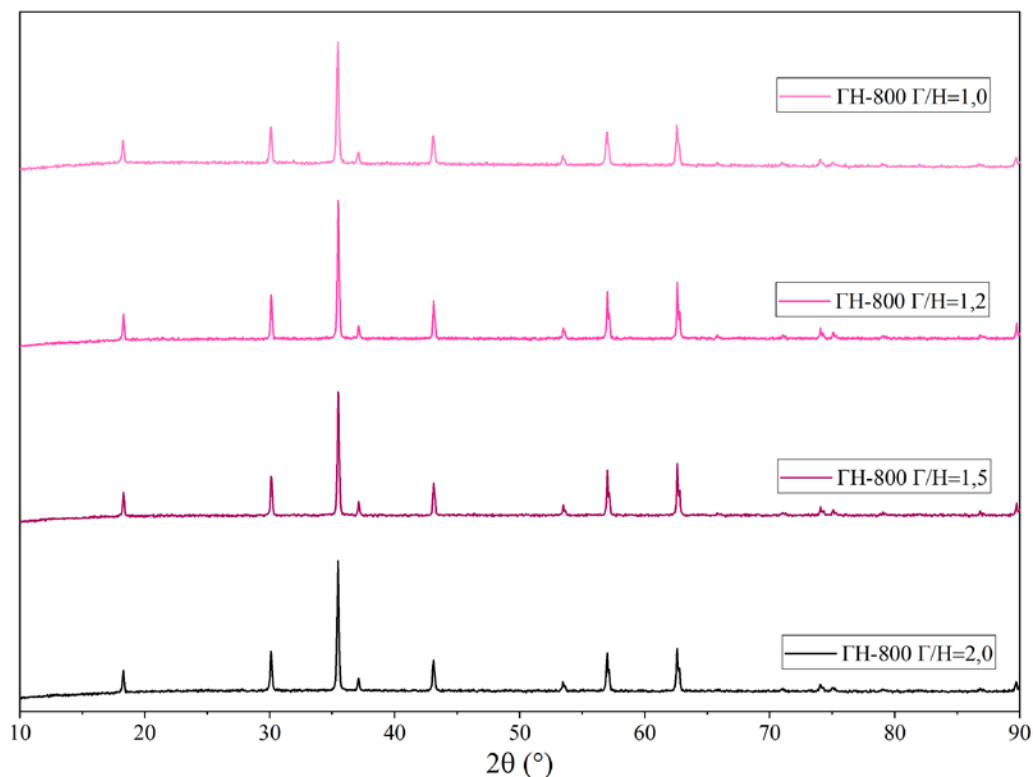


Величина кристалита спинелне фазе одређена је помоћу Дебај-Шерерове методе<sup>109</sup> на основу ширине полувисине линије (311) рефлексија. На основу Дебај-Шерерове формуле, израчунате су величине кристалита за спинелну фазу за узорке ГН-300, ГН-400 и ГН-800 синтетисане помоћу сол-гел глицин-нитратне методе са сагоревањем. Ови узорци су изабрани јер се превасходно састоје од спинелног никл-манганита. Табела 1 садржи израчунате величине кристалита као и хемијски састав узорака.

Табела 1. Величина кристалита и хемијски састав узорака синтетисаних ГН методом

	Температура калцинације (°C)	Г/Н однос	Величина кристалита (nm)	Хемијски састав
ГН-комб	некалцинисан		аморфни	MnO+Ni
ГН-300	300	1,0	7	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ГН-400	400		11	
ГН-500	500		/	NiMnO <sub>3</sub> + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ГН-600	600		/	
ГН-700	700		/	
ГН-800	800	1,0	40	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
		1,2	48	
		1,5	47	
		2,0	45	

Може се видети да је однос глицина и нитрата приликом синтезе имао утицај на резултујућу величину кристалита, и за узорак ГН-800 синтетисан са Г/Н односом од 1,0 је била најмања и износила 40 nm а за узорак ГН-800 са Г/Н=1,2 је била највећа и то 48 nm (Табела 1).



Слика 18. Дифрактограми NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> синтетисаног са различитим односима глицина и нитрата. Сви прахови калцинисани су на 800 °C



Резултати су у складу са резултатима других истраживача. Сол-гел синтезом са лимунском киселином и етилен-гликолом и калцинацијом на 950 °С током 24 h добијен је никл-манганит са величином кристалита од 11 nm, док је истом синтезом потпомогнутом ултразвучним таласима и калцинацијом на 800 °С током 6 h добијен никл-манганит са величином кристалита од 7 nm<sup>110</sup>. Сол-гел синтезом са полимерним агенсом и калцинацијом на 800 °С током 2 h добијена је величина кристалита од 109 nm<sup>111</sup> док је сол-гел синтезом са сорбитолом са калцинацијом на 800 °С током 6 h добијена величина кристалита од 62 nm<sup>112</sup>

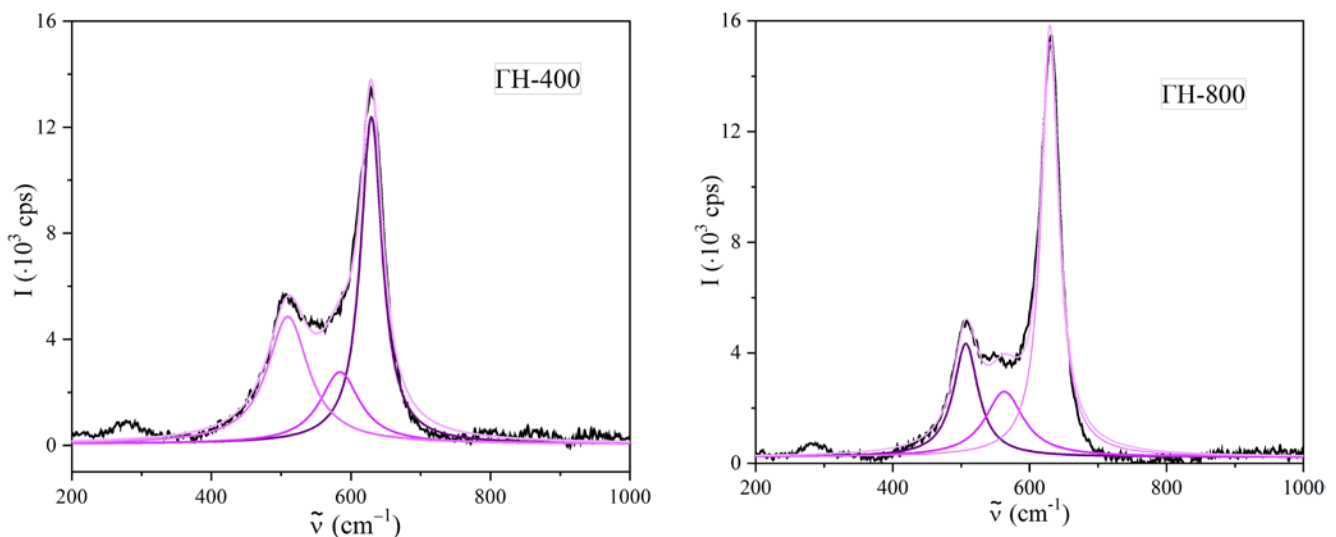
#### 4.1.2. Раманска спектроскопија

Раманска спектроскопија је погодна метода за квалитативну интерпретацију узорака и комплементарна је са рендгенском дифракцијом у структурној анализи узорака. Према симетријској групи  $Fd\bar{3}m$  која је изоморфна са симетријском групом  $O_h^7$  којој припада  $NiMn_2O_4$  ова структура садржи следеће фононе:

$$\Gamma = A_{1g}(R) + e_g(R) + 3 F_{2g}(R) + F_{1g}(s) + 4 F_{1g}(s) + 4 F_{1u}(IR) + 2 A_{2u}(s) + 2 E_U(s) + 2 F_{2U}(s) + F_{1u}(ac) \quad (23)$$

од којих су  $A_{1g}(R) + e_g(R) + 3 F_{2g}(R)$  Рамански активни,  $4 F_{1u}$  су активни у инфрацрвеном подручју док су 4 осталих модова „тихи“ модови и један је акустични<sup>113</sup>.

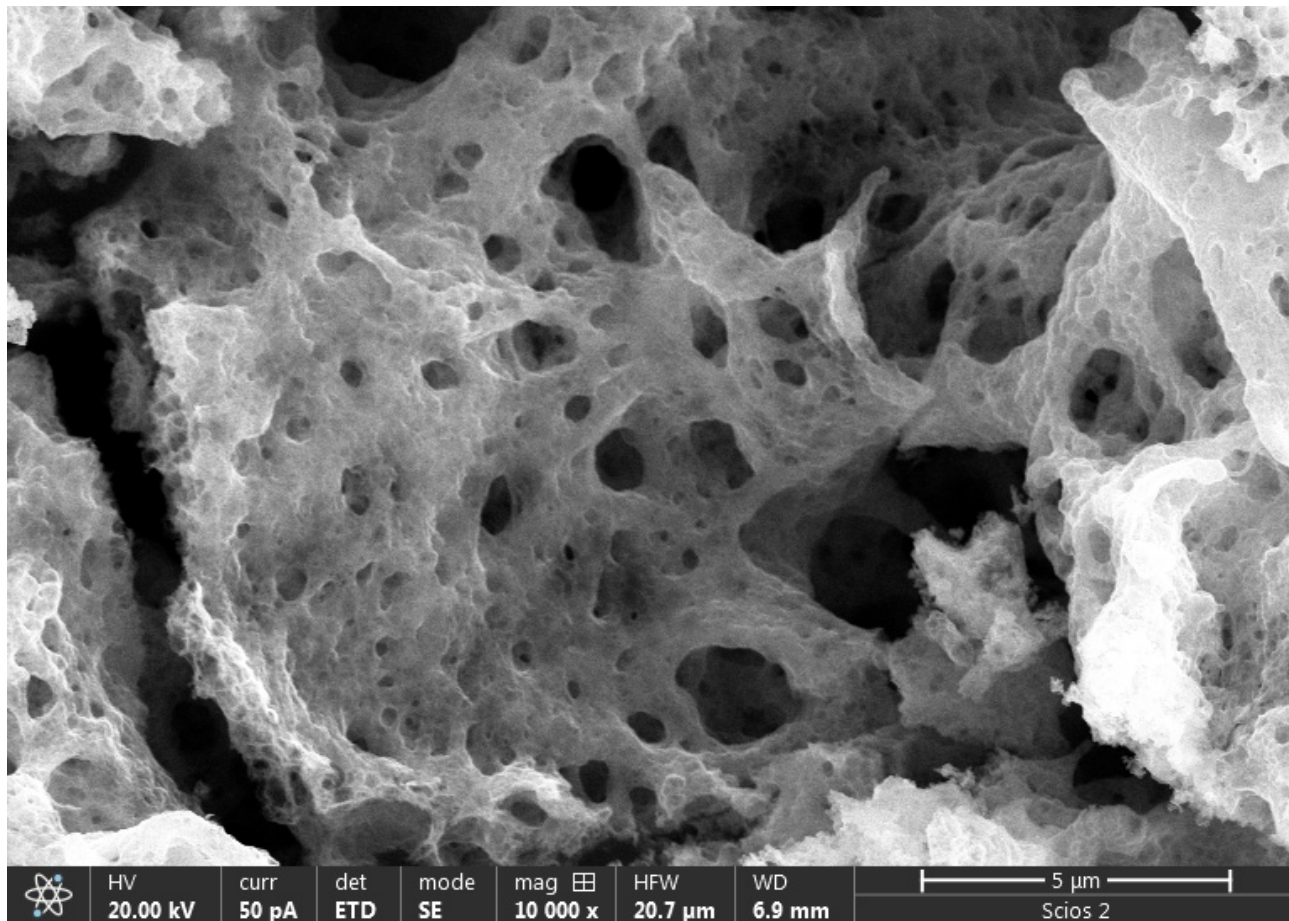
Снимљени су рамански спектри узорака ГН-400 и ГН-800 (Слика 19). Рамански спектри узорака ГН-400 и ГН-800 су доста слични и на њима се могу видети две јасне траке,  $A_{1g}$  на око  $630 \text{ cm}^{-1}$  које потичу од асиметричне Mn–O истежуће вибрације октаедарске јединице  $MnO_6$  и  $F_{2g}$  на око  $507 \text{ cm}^{-1}$  која потиче од истежуће вибрације Ni–O везе, или од вибрација метал-оксид везе на тетраедарским позицијама<sup>114</sup>. Деконволуцијом раманских спектра може се асигнирати и трака на око  $560\text{-}570 \text{ cm}^{-1}$  која такође потиче од  $F_{2g}$  мода,<sup>47,113,115,116</sup>. Асиметрија  $A_{1g}$  пика у виду ширења пика ка нижим енергијама у спектрима кубичних спинела указује на већи степен инверзије<sup>114</sup>.



Слика 19. Рамански спектри узорака (а) ГН-400 и (б) ГН-800 са деконволуцијом

#### 4.1.3. Скенирајућа електронска микроскопија (FESEM)

Приликом сагоревања гела у глицин-нитратној синтези добијен је волуминозни црни прекурсорни прах. Слика 20 садржи микрографију праха прекурсора. Прах се састоји од порозне повезане мреже честица, аморфне, слабо дефинисане структуре са присуством пора које потичу од еволуције гасова током глицин-нитратне синтезе.

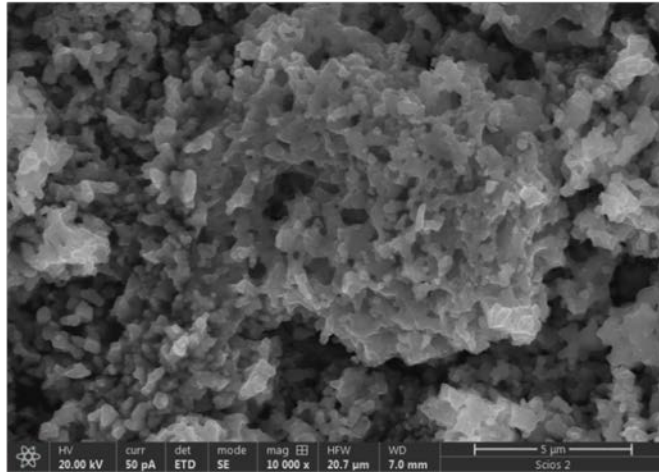


Слика 20. Микрографија прекурсорног праха добијеног глицин-нитратном методом (ГН-КОМБ)

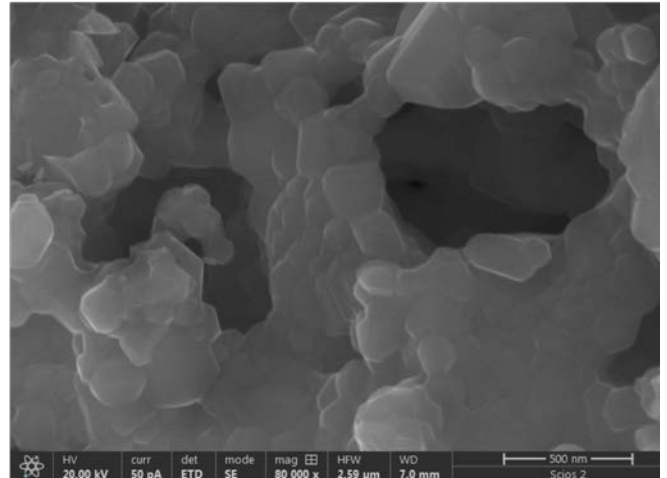
Како би однос глицина и нитратних јона у синтези био оптимизован, снимљене су микрографије узорака никл-манганита ГН-800 са односом Г/Н=1,0 и 1,2. Слика 21 садржи микрографије са униформним увећањем од 10 000 (а и в) и 80 000 пута (б и г). Микрографије приказују униформну структуру праха који се садржи из кристалних наночестица сфероидног облика које су значајно агломерисане и формирају повезану мрежу са израженим шупљинама. Настанак шупљина може се повезати са брзом еволуцијом гасова која се дешава током глицин-нитратне синтезе. Сличну структуру добили су Кармакар и сарадници <sup>117</sup>.

Глицин-нитратни однос, као што је већ поменуто, утиче на морфологију и величину честица. Са слике 12 види се да су у случају синтезе са Г/Н=1,0 добијене мање честице. Помоћу Гатан софтвера <sup>118</sup> израчунато је да средњи дијаметар честица ГН-800 Г/Н=1,0 износи око 100 nm док се за Г/Н=1,2 износи око 140 nm. На основу ове информације као и на основу израчунате величине кристалита преко Дебај Шерерове формуле и дифрактограма, која је била најмања за Г/Н=1,0, изабрано је да тај однос глицина и нитрата буде коришћен у даљем раду.

ГН-800, Г/Н=1,0

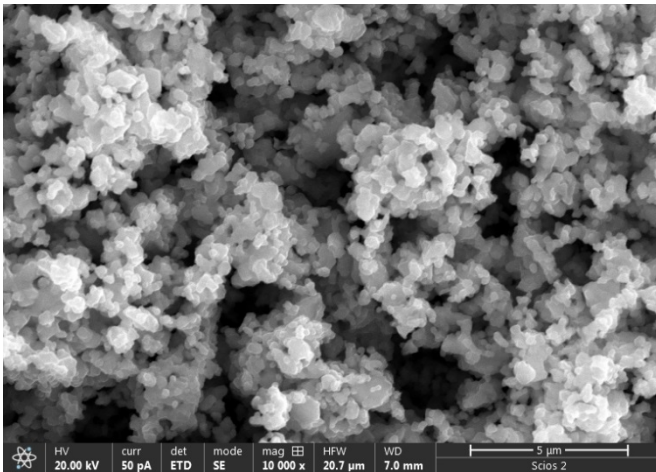


(a)

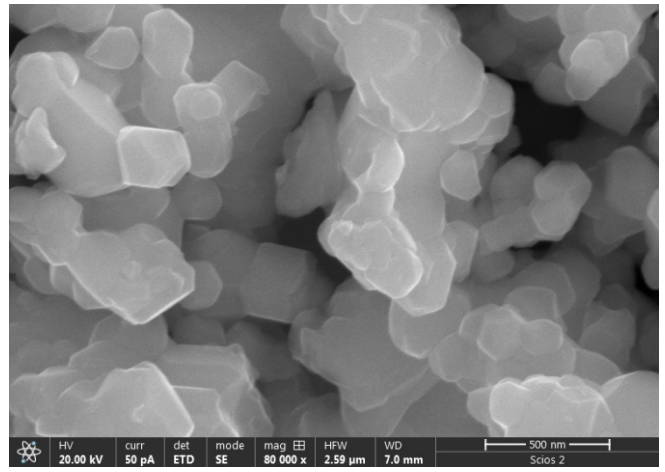


(б)

ГН-800, Г/Н =1,2



(в)



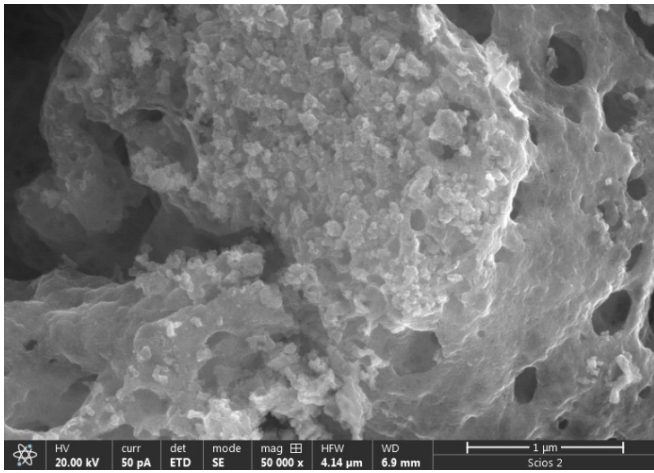
(г)

Слика 21. FESEM слике узорка ГН-800 са (а) и (б) Г/Н=1,0, (в) и (г) Г/Н=1,2

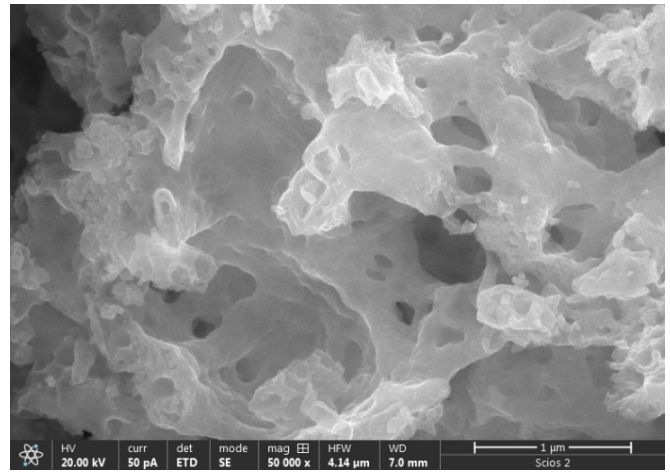
Скенирајућом електронском микроскопијом (FESEM) добијене су микрографије узорка калцинираних на температурама од 300 до 800 °С где је коришћен однос глицина и нитрата Г/Н=1,0 са униформним увећањем од 50 000 пута (Слика 22) и 100 000 пута (Слика 23).

Са калцинацијом на 300 °С долази до формирања зрна. Као што је и очекивано, са повећањем температуре калцинације долази до раста кристалита, те се величина кристалита повећала са 7 и 11 nm за ГН-300 и ГН-400, респективно, на 40 nm за ГН-800 (Табела 1). Сlike показују да након калцинације добијени материјали имају релативно изражену агломерацију. Док узорци ГН-500, ГН-600 и ГН-700 који су према XRD анализи мешавине фаза, имају недефинисану структуру зрна, узорак ГН-800 који је чист NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> има релативно униформне сфероидне честице чија просечна величина кристалита износи 40 nm (Табела 1).

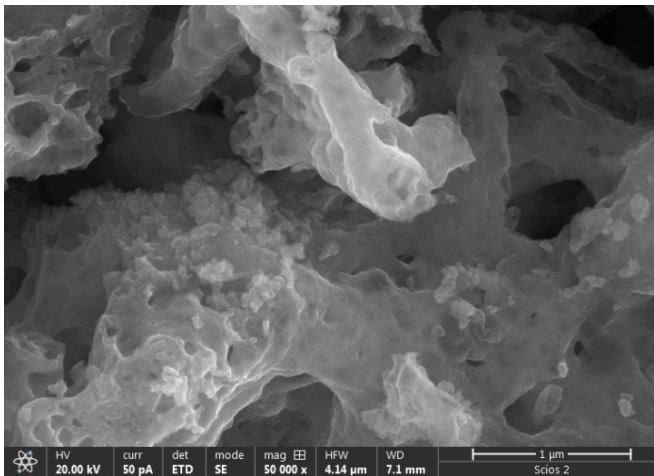




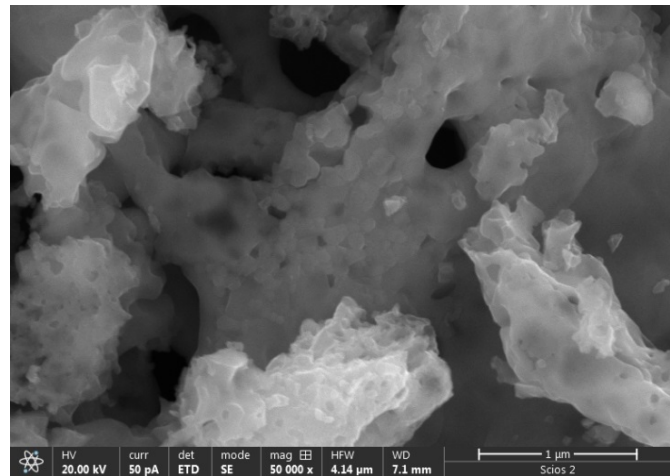
(а) ГН-300



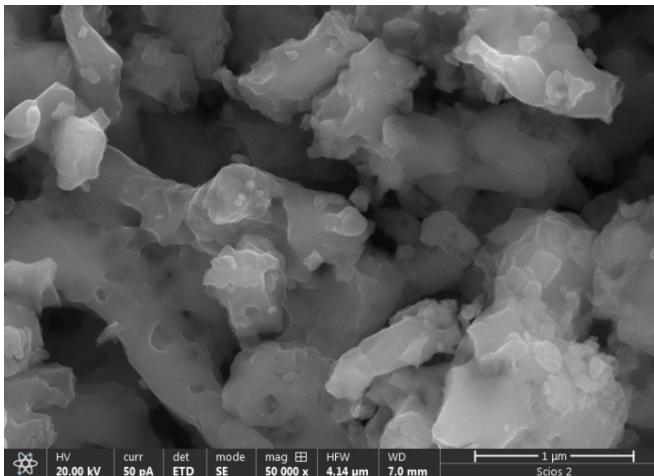
(б) ГН-400



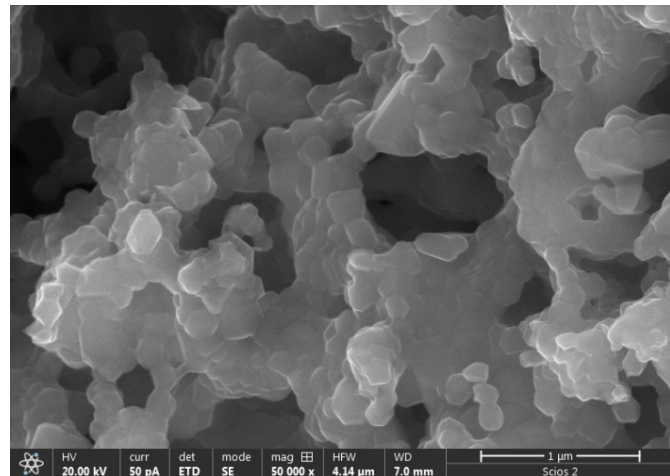
(в) ГН-500



(г) ГН-600

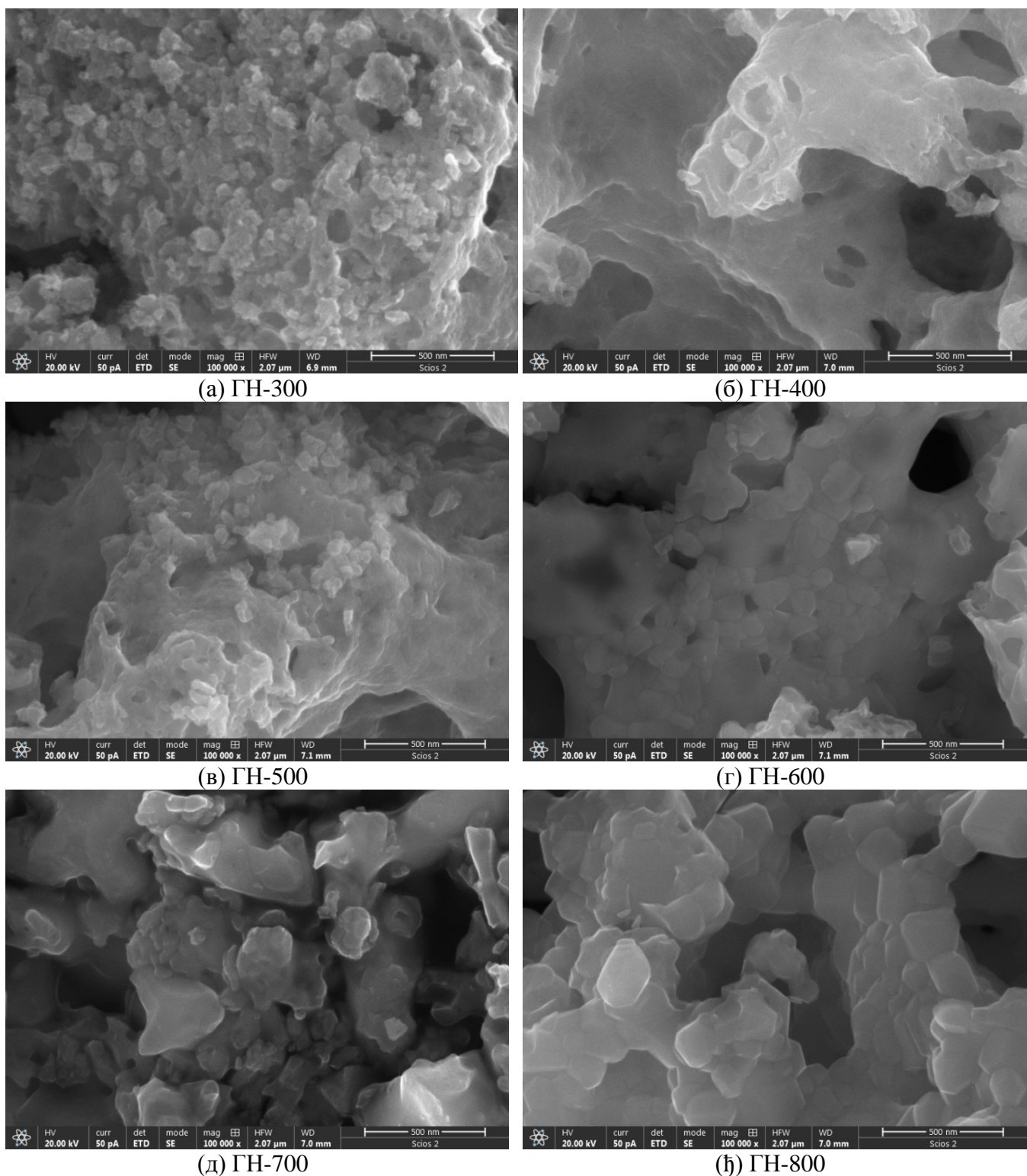


(д) ГН-700



(е) ГН-800

Слика 22. FESEM слике узорака (а) ГН-300,..., (е) ГН-800 са увећањем од 50 000 пута

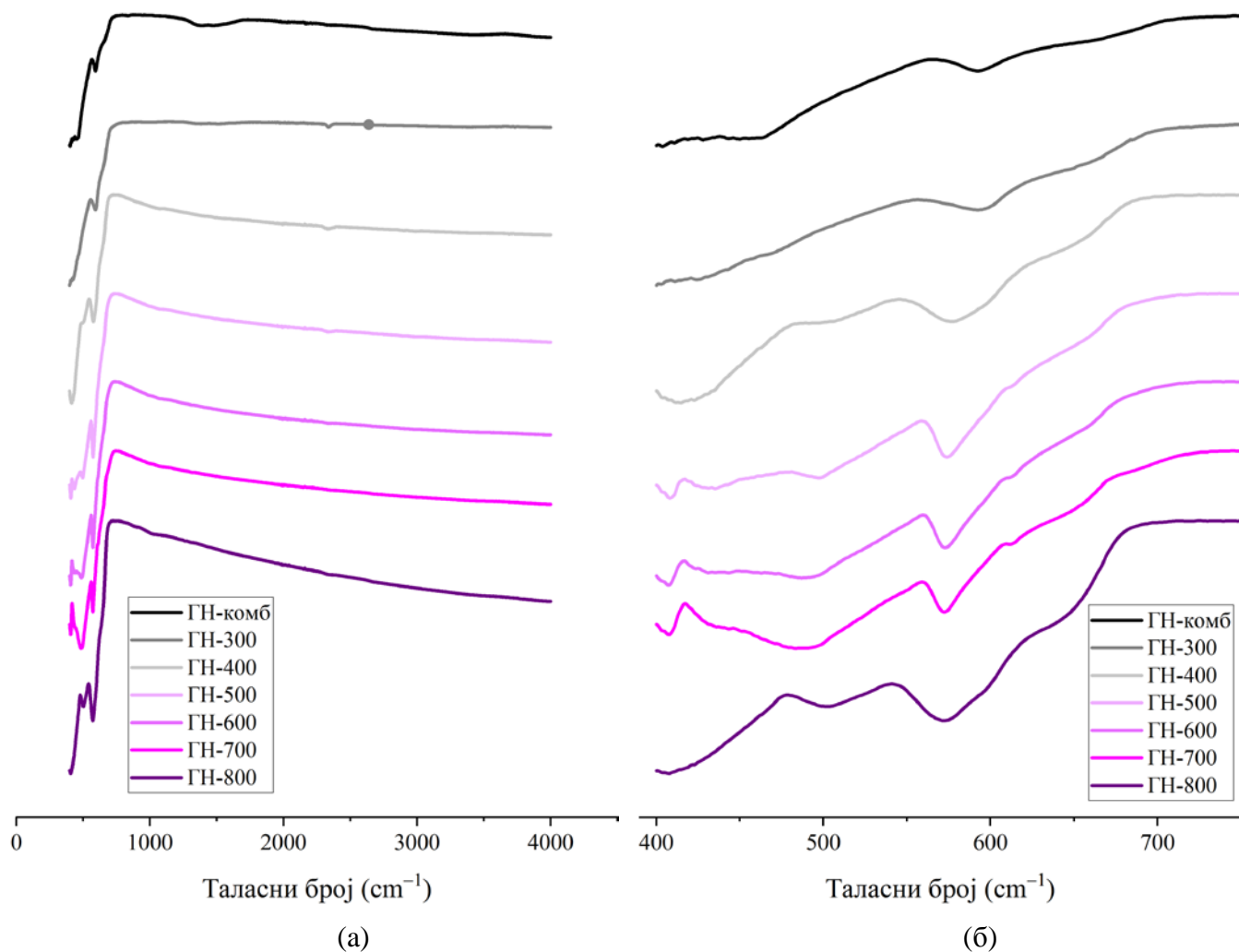


Слика 23. FESEM слике узорака (а) GH-300,..., (ђ) GH-800 са увећањем од 100 000 пута

#### 4.1.4. Инфрацрвена спектроскопија

Посматрањем положаја и релативних интензитета трака у инфрацрвеним спектрима узорака може се одредити присуство функционалних група и квалитативни састав узорака. Снимљени су инфрацрвени спектри узорака GH-комб, GH-300,..., GH-800. FTIR спектри

прекурсора и калцинираних узорака снимљени су у опсегу таласних бројева од 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Слика 24 а). Извршена је асигнација трака (Табела 2). У спектрима свих узорака евидентно је присуство трака у области 400-600  $\text{cm}^{-1}$  које потичу од метал-оксидних веза <sup>119</sup>. Слика 24 б садржи увећани део спектра у опсегу таласних бројева од 400-1000  $\text{cm}^{-1}$ . У остатку спектра, од 600 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  нема трака у спектрима узорака који су калцинирани, што указује да је услед калцинације на температурама изнад 300 °С дошло до потпуног сагоревања органских остатака из глицин-нитратне сол-гел синтезе.



Слика 24. Инфрацрвени спектри узорака ГН-комб, ГН-300, ..., ГН 800 (а) у области 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , (б) у области 350-750  $\text{cm}^{-1}$

Спектар прекурсора добијеног сагоревањем има широку траку ниског интензитета у области 1260-1665  $\text{cm}^{-1}$  која највероватније потиче од остатака глицин-нитратне синтезе. FTIR спектар прекурсора за разлику од спектра калцинираних прахова садржи траке које потичу од асиметричне вибрације  $\text{COO}^-$  групе на 1410  $\text{cm}^{-1}$ , и траке на 1382  $\text{cm}^{-1}$  која може бити приписана вибрацији нитратне групе која потиче од металних нитратних прекурсора <sup>43</sup>. Ова трака може потицати и од вибрације  $\text{C}=\text{C}$  везе (1582  $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>43</sup>. Спектри ГН-300, ГН-400 и ГН-500 имају уску траку ниског интензитета на 2344  $\text{cm}^{-1}$ , која одговара вибрацији угљен-диоксида, што је уобичајено у спектрима будући да се снимања врше у атмосфери ваздуха. Траке на таласним бројевима мањим од 1000  $\text{cm}^{-1}$  присутне су у свим спектрима и приписују се

вибрацијама Ni–O и Mn–O метал-кисеоник веза у никл-манган оксидима<sup>43,120</sup>. Траке на око 600 cm<sup>-1</sup> у спектрима спинела приписују се вибрацијама веза кисеоника и металних катјона на тетраедарским местима док се траке на око 400 cm<sup>-1</sup> приписују вибрацијама кисеоника и металних катјона на октаедарским местима<sup>42,117,120,121</sup>. Положај траке која потиче од вибрације тетраедарске везе у ГН-400 је 577 cm<sup>-1</sup> док је положај исте траке у ГН-800 на 573 cm<sup>-1</sup>. Са друге стране, положај траке вибрације октаедарске везе је у спектру узорка ГН-400 на 494 cm<sup>-1</sup> док је у спектру узорка ГН-800 502 cm<sup>-1</sup>. У спектрима узорка ГН-400, ГН-500, ГН-600, ГН-700 и ГН-800 трака на таласном броју 408 cm<sup>-1</sup> потиче од Mn–O и Ni–O веза на октаедарским местима<sup>43</sup>. Ова трака која се генерално налази на 450–425 cm<sup>-1</sup> може се приписати вибрацији метал-кисеоник везе, где је метал на октаедарском месту. Ова трака може бити поцепана услед Јан-Телерове дисторзије услед присуства Mn<sup>2+</sup> јона<sup>42</sup>.

Табела 2. Асигнација трака у инфрацрвеним спектрима узорка синтетисаних глицин-нитратним поступком

Узорак	$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )		
ГН-комб	400-460	/	592
ГН-300	400-420	/	592
ГН-400	415	494	575
ГН-500	408	497	575
ГН-600	408	496	575
ГН-700	408	493	575
ГН-800	400-410	503	575

#### 4.1.5. Фотоелектронска спектроскопија

Помоћу фотоелектронске спектроскопије долази се до квалитативних и квантитативних података о елементалном саставу и хемијској структури површине анализираних материјала. Фотоелектронски спектри узорка никл-манганита синтетисаних глицин-нитратном методом ГН-400 и ГН-800 снимљени су помоћу фотоелектронске спектроскопије рендгенског зрачења. Прегледни фотоелектронски спектри дати су на слици 25 а. Спектри садрже линије које потичу од кисеоника, угљеника, мангана и никла, које су асигниране у табели 3. Одређене спектралне линије никла и мангана су затим снимљене са већом резолуцијом, у областима везујућих енергија које одговарају 2p пиковима.

Спектар 2p линије никла узорка ГН-400 (Слика 25 б) састоји се од пика 2p 3/2 који се налази на 855,7 eV и његовог сателитског пика на 862,3 eV, као и од 2p 1/2 пика на 873,5 eV и његовог сателитског пика на 881,0 eV. Спектар 2p линије никла узорка ГН-800 садржи линије на сличним положајима (854,9 eV као максимум 2p 3/2 линије и 861,6 eV као максимум сателитске линије, затим 872,7 eV као максимум 2p 1/2 линије и 880,0 eV као максимум сателитске линије). Добијени резултати XPS анализе су у складу са већ објављеним резултатима за NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>45</sup>. Енергетска разлика између пика Ni 2p 3/2 и сателитског пика износи 6,6 и 6,7 eV за ГН-400 и ГН-800, респективно, што је у складу са литературом<sup>122</sup>. Већа вредност ове разлике указује на већи број јона никла на октаедарским местима и тиме и на присуство инверзије у овим материјалима. Енергетска разлика између 2p 1/2 и 2p 3/2 пика износи 17,8 eV што је у складу са

већ објављеним резултатима <sup>107</sup>. У оба снимљена узорка, никл се налази у оксидационом стању Ni<sup>2+</sup>. У раду <sup>122</sup> наводе да је диспропорција никла мање вероватна од диспропорције мангана приликом реаранжирања катјона током инверзије, те да је у инверзном никл-манганиту вероватније пронаћи манган у Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> оксидационом стању него никл у Ni<sup>3+</sup> стању. Са друге стране, Хашеми и Бринкман <sup>123</sup>, као и Хе и сарадници <sup>124</sup> и Бусака и сарадници <sup>125</sup> приписали су део никловог пика Ni<sup>3+</sup> стању. Деконволуцијом 2p 3/2 пика никла може се прелиминарно одредити однос тетраедарски и октаедарски координисаног никла. Наиме, веза кисеоник-никл на тетраедарској позицији је веза веће енергије у односу на везу кисеоник-никл на октаедарској позицији. Стога ће се траке које потичу од вибрација на тетраедарским местима огледати у већим, а оне које потичу од вибрација на октаедарским местима у мањим енергијама. Присуство оба типа координације никла у складу је са инверзном структуром никл-манганита.

Спектар мангана састоји се од 2p 3/2 пика на позицији од 643 eV односно 642, 3 eV и Mn 2p 1/2 пика на 654,7 eV односно 653,9 eV за ГН-400 и ГН-800 респективно, слично као и у већ објављеним резултатима (Слика 25 в) <sup>45</sup>. Растојање између 2p 1/2 и 2p 3/2 пика износи 11,7 eV у случају оба узорка што је у складу са већ објављеним резултатима <sup>126</sup>. Линија 2p 3/2 је широка и асиметрична услед мултиплетног цепања пикова као што је и очекивано код 2p линија прелазних d метала <sup>127</sup>. Позиције пикова наведене су у табелама 3 и 4.

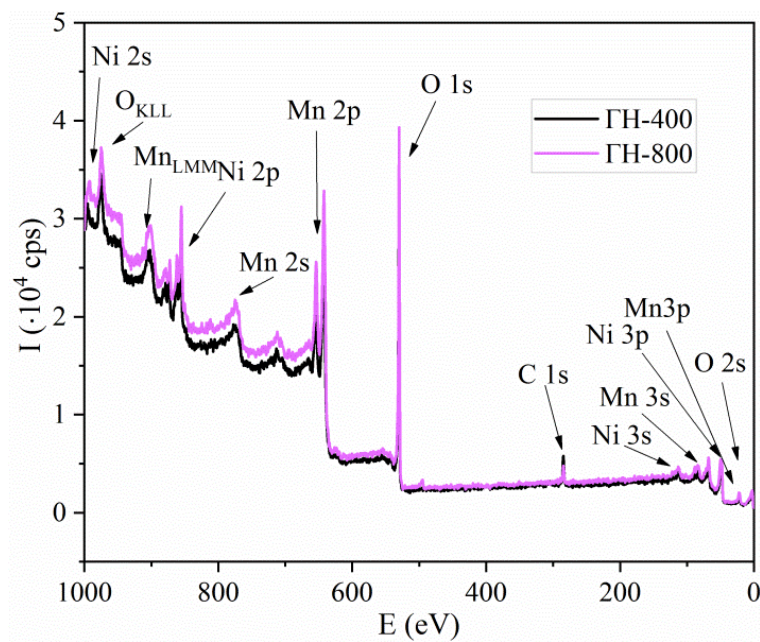
Табела 3. Асигнација линија у фотоелектронским спектрима узорка ГН-400 и ГН-800

Порекло линије	Положај линије (eV)	
	ГН-400	ГН-800
Ni 2p 1/2	873,5	872,7
Сателит	881,0	880,0
Ni 2p 3/2	855,7	854,9
Сателит	862,3	861,6
Mn 2p 1/2	643,0	642,3
Mn 2p 3/2	654,8	654,0

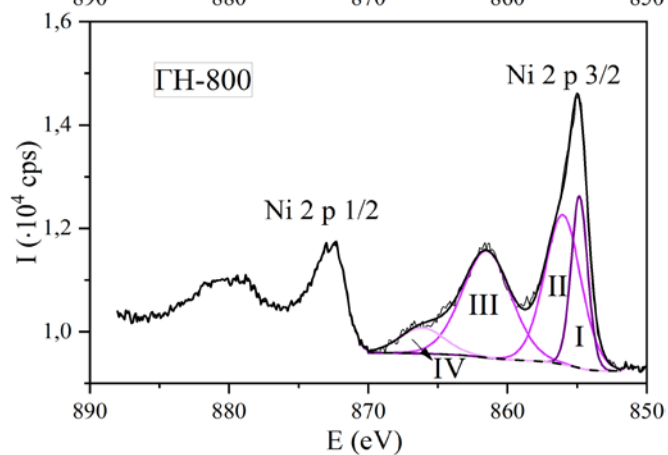
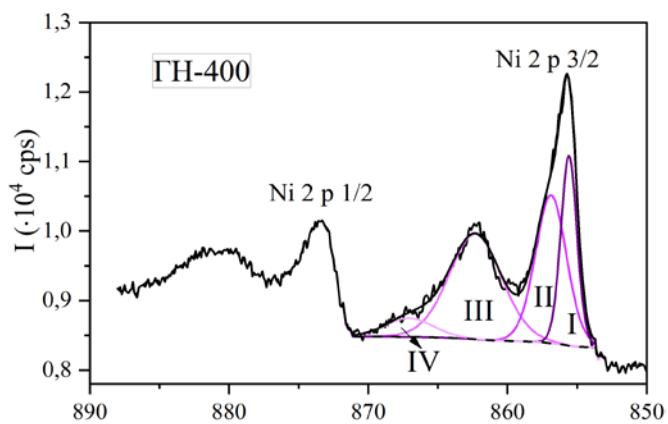
У инверзном никл-манганиту очекује се манган у различитим оксидационим стањима. У раду <sup>122</sup> наводе да је манганов пик суперпозиција пикова који потичу од Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> оксидационог стања. Линија Mn I приписује се оксидационом стању мангана Mn<sup>2+</sup>, линија Mn II стању Mn<sup>3+</sup> и Mn III стању Mn<sup>4+</sup>. Израчунати квантитативни садржај јона мангана износи 3% Mn<sup>2+</sup>, 54,5% Mn<sup>3+</sup> и 42,5% Mn<sup>4+</sup> у узорку ГН-400 док је тај садржај 4,9, 53,9 и 41,3% у ГН-800 (Табела 4).

Квантитативни атомски однос елемената на површини испитиваних узорка одређен је помоћу XPS спектроскопије (Табела 5). Резултати показују да је на површини ГН-400 5,2% никла и 27,5 % мангана док је на површини ГН-800, 5,3% никла и 32,5% мангана што указује на далеко веће присуство мангана у односу на никл на површини узорка, док је очекивани стехиометријски однос никла и мангана 1:2. XPS је површинска метода, те се добијени резултати односе на површину узорка до око 5 nm дубине <sup>128</sup>.

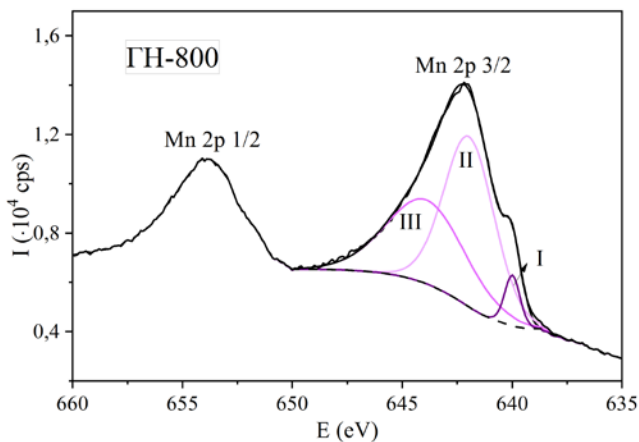
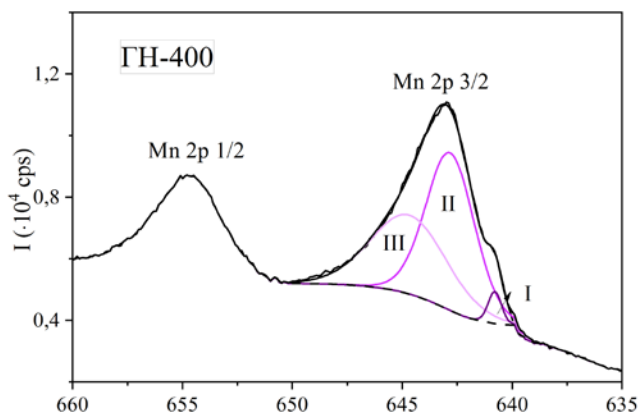




(a)



(б)



(в)

Слика 25. Фотоелектронски спектри узорака ГН-400 и ГН-800 (а) прегледни спектри (б) 2p спектри никла (в) 2p спектри мангана

Табела 4. Деконволуиране фотоелектронске спектралне линије никла и мангана

Линије Mn 2p 3/2		Положај линије E (eV)	Удео (%)	Линије Ni 2p 3/2		Положај линије E (eV)	Удео (%)
ГН-400	I	641	30	I	856	22	
	II	643	45	II	857	33	
	III	645	25	III	862	39	
				IV	867	6	
ГН-800	I	640	49	I	854,8	20	
	II	642	39	II	856,0	37	
	III	644	12	III	861,5	35	
				IV	866,1	8	

Табела 5. Квантитативни елементални однос на површини узорака

Узорак	Положај линије C (eV)	Елемент	Атомски удео (%)
ГН-400	284,5	O	52,5
		C	14,8
		Ni	5,2
		Mn	27,5
ГН-800	284,5	O	53,5
		C	8,7
		Ni	5,3
		Mn	32,5

#### 4.1.6. Физисорпција азота на материјалима добијеним глицин-нитратном синтезом

Да би била испитана текстуална својства синтетисаних материјала, извршено је мерење физисорпције азота снимањем адсорпционих изотерми на узорцима никл-манган-оксида синтетисаних глицин-нитратним поступком и калцинираним на температурама од 300 до 800 °C. Испитани су узорци ГН-комб, ГН-300, ГН-400,..., и ГН-800. Из адсорпционих изотерми израчунати су параметри као што су специфична површина, величина пора као и расподела дијаметра пора материјала помоћу статистичких модела и метода. Адсорпционе изотерме су криве зависности количине адсорбованог гаса (у овом испитивању азота) од релативног притиска гаса при константној температури. Измерене су изотерме адсорпције азота узорака ГН-комб, ГН-300, ... , ГН-800 (Слика 26). Према IUPAC-овој класификацији, све измерене изотерме припадају типу 2 стандардних изотерми.

Уобичајено је да се укупан капацитет пора порозног материјала рачуна као запремина адсорбоване течности када релативни притисак  $p/p^0$  тежи 1. Ова метода није увек задовољавајуће тачности јер при великим притисцима адсорпција зависи од величине непорозне површине као и од горње границе расподеле пора<sup>129</sup>. Други начин израчунавања запремине пора је помоћу Гурвичевог правила. Неопходан услов за примену Гурвичевог правила је да изотерма има плато који сече апсцису под углом од 90°. Количина адсорбованог гаса при сатурацији тада представља укупан адсорпциони капацитет<sup>129</sup>. Израчунате су специфичне запремине пора према Гурвичевом правилу и оне износе 0,198 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> и 0,011 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> за узорке ГН-комб и ГН-800 (Табела 6). Евидентно је да је са повећањем температуре калцинације дошло

до смањења укупне специфичне запремине пора, што је и очекивано с обзиром на раст кристала са повећањем температуре калцинације.

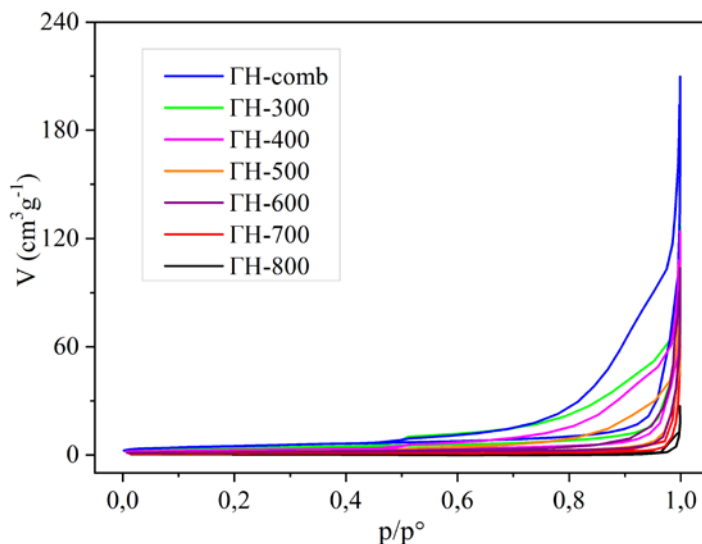
Специфична површина може се израчунати преко БЕТ теорије коју су формулисали Брунауер, Емет и Телер. БЕТ једначина изотерме изражена у погодном линеарном облику изгледа на следећи начин:

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (24)$$

где је  $p/p^0$  релативни притисак,  $n$  је количина адсорбованог гаса,  $n_m$  је количина адсорбованог гаса у монослоју и  $C$  је емпиријска константа. Изражавањем линеарне зависности,

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = f\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (25)$$

из нагиба и одсечка добијају се константа  $C$  као и количина адсорбованог гаса у монослоју,  $n_m$ . Константа  $C$  је емпиријска константа која се доводи у везу са јачином интеракције адсорбат-адсорбенс. На основу познавања површине коју заузима један молекул азота и количине адсорбованог гаса у монослоју, може се израчунати специфична површина узорка. БЕТ једначина изотерме добро описује вишеслојну адсорпцију у области средњих притисака<sup>90</sup>. Као што је очекивано, док је прекурсор добијен сагоревањем имао релативно велику специфичну површину ( $17,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), са повећањем температуре калцинације дошло је до смањења специфичне површине. У случају синтетисаних прахова ГН-300 до ГН-800 специфична површина израчуната по БЕТ методи смањила се са  $13,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  на  $1,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (Табела 6.).



Слика 26. Изотерме адсорпције азота на узорцима синтетисаним ГН методом

Дубинин је претпоставио да се адсорпција неће вршити исто на свим површинама, већ ће зависити од величине пора материјала<sup>129</sup>. Зато је формулисао поделу пора на микро (мање од 2 нанометара), мезо (2-50 нанометара) и макропоре (дијаметар пора већи од 50 нанометара). Дубинин-Радушкевич модел изотерме је емпиријски модел који описује адсорпцију гаса на чврстим материјалима<sup>129</sup>. ДР једначина може се изразити на следећи начин:

$$\log_{10} n = \log_{10} n_p(\text{макропоре}) - D \log_{10}^2 \left(\frac{p^0}{p}\right) \quad (26)$$

Цртањем зависности  $\log_{10} n = f(\log_{10}^2 \frac{p_0}{p})$  где је  $n$  количина адсорбованог гаса а  $\frac{p_0}{p}$  релативни притисак добија се нагиб  $-D$ , што је константа везана за хемијски потенцијал, и одсечак  $n_p$  помоћу којег се може израчунати запремина микропора преко једначине:

$$V_{R(\text{микропора})} = \frac{n_p (\text{микропоре}) M}{\rho} \quad (27)$$

где је  $M$  моларна маса адсорбенса а  $\rho$  просечна апсолутна густина адсорбата. Запремина микропора израчуната преко ДР модела за узорке ГН-комб, ГН-300, ..., ГН-800 је релативно мала и износи између 0,001 (ГН-700 и ГН-800) и 0,006 (ГН-комб)  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ . У табели 6 је евидентно да долази до смањења запремине микропора са повећањем температуре калцинације.

Дубинин-Радушкевич-Каганер (ДРК) метода је модификација ДР методе помоћу које се израчунава капацитет адсорбованог монослоја, те се на основу тог капацитета (слично БЕТ методи) може израчунати специфична површина узорка <sup>129</sup>. У табели 6 евидентно је доста добро слагање специфичних површина израчунатих преко БЕТ методе и оних израчунатих преко ДРК методе. Специфична површина рачуната по Каганеру ( $12,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) добро се уклапа са специфичном површином рачунатом помоћу БЕТ методе ( $13,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) за узорак ГН-комб.

Запремина и дијаметар мезопора израчунати су по узору на рад Долимора и Хила <sup>130</sup> у коме је коришћена Барет-Цојнер-Халенда (БЈХ) метода <sup>129</sup>. За израчунавање запремине може се користити адсорпциона или десорпциона грана. Запремина мезопора за узорак ГН-400 рачуната по БЈХ методи из десорпционе гране износи  $0,084 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  што у односу на укупну специфичну запремину пора рачунату према Гурвичу чини велики део запремине пора, док је запремина микропора за исти узорак, рачуната по ДР, значајно мања и износи само  $0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Ови подаци указују на то да је ГН-400 превасходно мезопорозан материјал. Мала вредност запремине мезопора израчуната из десорпционе гране преко БЈХ методе ( $0,002 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), запремине пора рачунате по Гурвичу ( $0,011 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) и специфичне површине ( $1,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) израчунате по БЕТ методи указује на непорозну структуру ГН-800.

Адсорпциона изотерма зависи пре свега од интеракције чврстог испитиваног материјала и гаса који се адсорбује, као и од температуре. Облик изотерме веома зависи од материјала када је у питању адсорпција монослоја, док за вишеслојну адсорпцију многих гасова као што је азот, облик изотерме не зависи много од површинске структуре испитиваног материјала. Дебљина адсорбованог слоја тада превасходно зависи од равнотежног притиска и температуре и износи:

$$t = 0,354 \frac{n}{n_m} \quad (28)$$

где је  $n$  количина адсорбованих молекула азота а  $n_m$  је капацитет монослоја. Ову једначину формирали су Липенс и де Бур <sup>131</sup>.  $t$ -крива ( $t$ -plot) представља поједностављену стандардну изотерму адсорпције азота. Количина адсорбованог азота црта се у зависности од  $t$ , стандарне вишеслојне дебљине слоја на референтном непорозном материјалу на одговарајућем релативном притиску. Из нагиба линеарног дела криве може се израчунати специфична површина материјала. Брунауер и сарадници <sup>90</sup> истакли су да је потребно да се упоређују стандарне изотерме са изотермама испитиваних материјала само уколико постоје кореспондентне  $S$  константе. Помоћу  $t$ -криве израчунати су специфична површина, запремина микропора као и површина мезопора. Упоређујући податке из табеле 6, може се увидети да постоји релативно добро слагање између специфичних површина израчунатих помоћу БЕТ, ДРК и  $t$ -крива метода, као и релативно добро слагање између података о запремини микропора израчунатих помоћу ДР методе и  $t$ -крива методе. Као што је и утврђено претходним прорачунима, са повећањем температуре калцинације долази до смањења запремине и површине мезопора, што је потврђено методом  $t$ -криве и приказано у табели 6.

Табела 6. Резултати мерења физисорпције азота на узорцима синтетисаних глицин-нитратним поступком

Узорак	ГН-комб	ГН-300	ГН-400	ГН-500	ГН-600	ГН-700	ГН-800
Маса узорка (g)	0,4933	0,4750	0,4829	0,4839	0,5842	0,5721	0,5001
Релативни притисак $p/p^0$ / (Гурвич) $V_{\text{поре}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	0,9978/ 0,198	0,9977/ 0,094	0,9966/ 0,091	0,9975/ 0,072	0,9970/ 0,080	0,9960/ 0,049	0,9941/ 0,011
$S_{\text{БЕТ}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$ $p/p_0 = 0,99^* / C$ константа	17,7 (97)	13,3 (69)	9,7 (155)	6,3 (187)	5,9(258)	3,4 (203)	1,6 (140)
Мезопоре, десорпциона грана (Б.Ј.Х.) <sup>132</sup>	0,158	0,093	0,084	0,051	0,028	0,008	0,002
$D, \text{max} (\text{nm})$	12,5	10,4	13,6	13,6	33	6,5	18,4
Мезопоре, адсорпциона грана (Б.Ј.Х.)	0,039	0,059	0,025	0,012	0,009	0,038	0,002
$V_{\text{мезопоре}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	49,6	48,8	-	7,3	-	-	13,2
$D, \text{max} (\text{nm})$	0,006	0,004	0,004	0,002	0,002	0,001	0,001
ДРК	18,0	12,7	10,1	6,8	6,4	3,7	1,9
$S_{\text{Каганер}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	17,0	12,4	8,4	4,7	4,7	2,6	0,8
$S_{t\text{-крива}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	0,001	0,000	0,004	0,002	0,003	0,002	0,002
$V_{\text{микропоре}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	14,7	12,1	2,5	1,0	0,7	-	-
$S_{\text{Мезопоре}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$							

#### 4.1.7. Оптичка емисиона спектроскопија

Помоћу оптичке емисионе спектрометрије са индуктивно спрегнутом плазмом (ICP-OES) испитан је квалитативни и квантитативни елементални састав узорака никл-манганита ГН-400 и ГН-800. Снимањем спектра потврђено је присуство јона никла и мангана на основу присуства спектралних линија на позицијама очекиваним за наведене анализе. Затим су снимљени детаљнији оптички емисиони спектри раствора узорака ГН-400 и ГН-800 на позицијама од 231,604 nm и 257,610 nm карактеристичним за елементе никл и манган, респективно. Калибрациона крива конструисана је помоћу спектра калибрационих раствора никл-хлорида и манган-хлорида у опсегу концентрација од 5 до 50 ppm. Упоредивањем интензитета спектралних линија са калибрационом кривом, израчунат је однос никла и мангана од 0,550 и 0,527 што је блиско очекиваној стехиометријској вредности од 0,5 (Табела 7).

Табела 7. Израчунате концентрације јона никла и мангана у узорцима ГН-400 и ГН-800

Узорак	Елемент	$\lambda$ (nm)	Интензитет (p.j.)	C (ppm)	Ni/Mn однос
ГН-400	Ni	231,604	120 031,6	22,73	0,550
	Mn	257,610	4 725 250,6	41,35	
ГН-800	Ni	231,604	120 116,0	22,75	0,527
	Mn	257,610	4 919 680,4	43,14	

#### 4.2. Карактеризација никл-манганита синтетисаног методом електропоређења

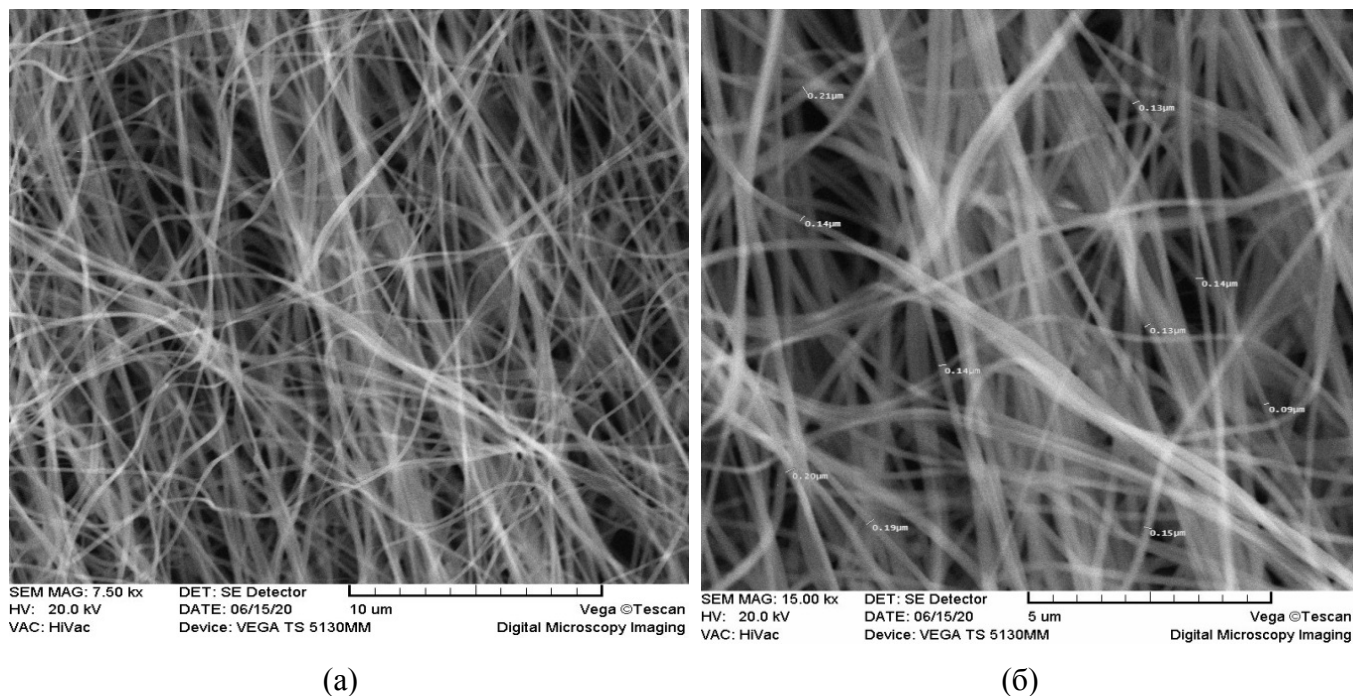
##### 4.2.1. Скенирајућа електронска микроскопија електропредених влакана

Помоћу методе електропоређења добијена су влакна садржана од металних нитратних и ацетатних прекурсора никла и мангана и полимера поливинилпиролидона. Влакна су снимљена помоћу скенирајућег електронског микроскопа (Слика 27). На слици су видљива униформна влакна сличних пречника која су насумично распоређена у простору. Помоћу Гатан софтвера <sup>118</sup> измерени су пречници 40 влакана пре калцинације и износе између 130 и 430 nm са средњом вредношћу од 238 nm. Сличну просечну дебљину електропредених влакана добили су и Багван и сарадници <sup>50</sup>, док су просечну дебљину влакана чијом је калцинацијом добијен никл-кобалтит од 360 nm добили Сенсук и сарадници <sup>133</sup>. Након калцинације, пречник влакана износио је 60-80 nm. Композиција растварача утиче на дебљину електропредених влакана тако што дебљина електропредених влакана расте са испарљивошћу растварача <sup>48</sup>.

##### 4.2.2. Инфрацрвена спектроскопија електропредених влакана

Инфрацрвени спектар електропредених влакана је снимљен инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (Слика 28 а). На спектру су присутне линије које потичу од вибрације ОН групе на 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  услед адсорбоване воде. Могуће је да је савијајућа вибрација –ОН групе на око 1635  $\text{cm}^{-1}$  присутна али је прекривена другим вибрационим тракама. Већина трака у спектру потиче од вибрација веза у поливинилпиролидону (PVP) као и од ацетатне и нитратне групе присутне у прекурсорима у синтези. Од поливинилпиролидона потичу: трака на 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=O истежућа вибрација

карбонилне групе <sup>134</sup>, трака на 1580-1560 cm<sup>-1</sup> и 1462 cm<sup>-1</sup> (пореклом од асиметричне и симетричне вибрације C=O везе која може потицати и од ацетатног анјона манган-ацетат прекурсора). На 1420 cm<sup>-1</sup> је трака која потиче од C–H савијајуће вибрације CH<sub>2</sub> групе, док трака на 2959 cm<sup>-1</sup> потиче од исте групе али је у питању асиметрична вибрација. На 1290 cm<sup>-1</sup> присутна је трака која потиче од истежуће вибрације C–N везе <sup>134</sup>, док трака на 845 cm<sup>-1</sup> потиче од „дишуће“ вибрације пиролидонског прстена <sup>135</sup>. Трака на 1021 cm<sup>-1</sup> може потицати од C–C везе у пиролидонском прстену или од нитратног прекурсора <sup>135</sup>. Трака на 826 cm<sup>-1</sup> може се приписати вибрацији нитратне групе, док је могуће да се друге вибрације које потичу од нитратне групе на већим таласним бројевима <sup>136</sup> не могу видети јер су маскиране C–O истежућом и C–H савијајућом вибрацијом. Трака на 653 cm<sup>-1</sup> може потицати од нитратне групе или Mn–O вибрације. Траке на таласним бројевима испод 600 cm<sup>-1</sup> могу потицати од вибрација метал-кисеоник веза <sup>50</sup>.

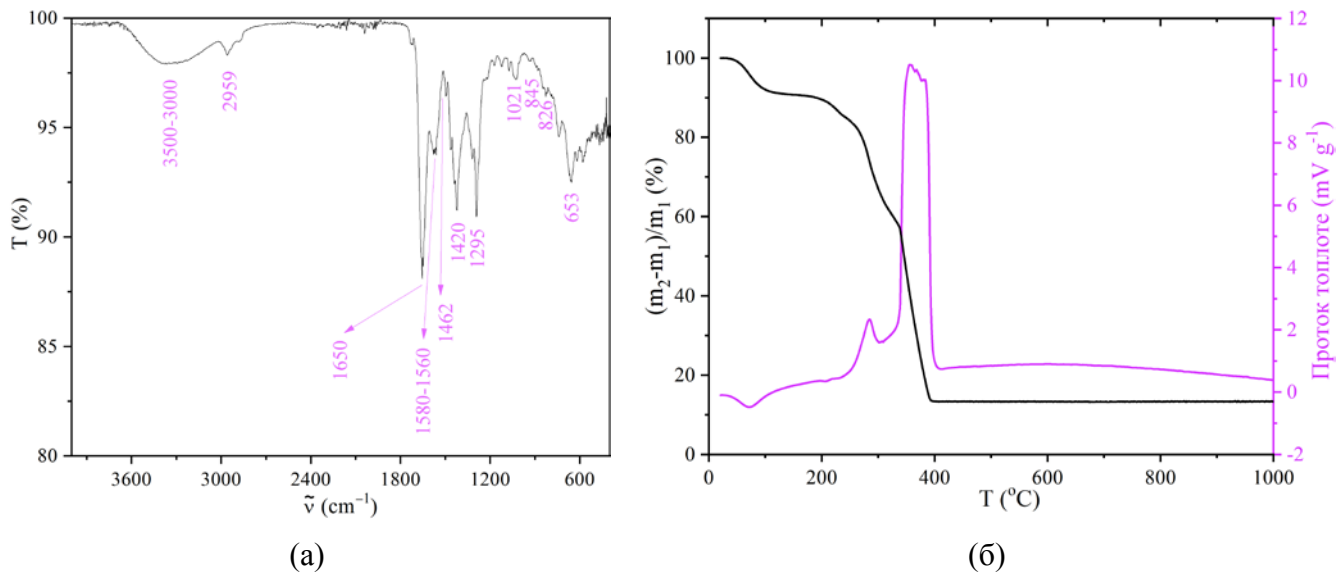


Слика 27. Микрографије електропредених влакана са увећањем од (а) 7500 пута и (б) 15 000 пута

#### 4.2.3. Термална анализа електропредених влакана

Да би се дошло до података о структурним променама електропредених полимерних влакана приликом калцинације и одређивања температуре калцинације влакана снимљене су термалне криве електропредених влакана помоћу термогравиметрије и диференцијалне термијске анализе у опсегу од 0 до 1000 °C, у атмосфери ваздуха (Слика 28 б). Након достизања температуре од 400 °C, дошло је до укупног губитка масе од 86,7%, након чега до температуре до 1000 °C није дошло до значајнијег губитка масе. Губитак масе се може поделити у три региона. Први губитак масе дешава се услед испаравања растварача диметилформамида и етанола и присутне воде у полимерним влакнима <sup>133</sup>, што је на ТГ кривој представљено као губитак од 8,6% између 20 и 113 °C а на ДТА кривој као ендотермни пик на 70 °C. Други регион губитка масе потиче од декомпозиције металних прекурсора и PVP <sup>133</sup> са губитком масе од 34%

на ТГ кривој и представљено је егзотермним пиком на 284 °С на ДТА кривој. Трећи регион губитка масе повезан је са формирањем кубичног спинела  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  <sup>133</sup> као широки егзотермни пик на 357 °С и губитком масе од 44,1%, респективно. На слици је евидентно да су након 400 °С изгорели сви органски прекурсори и да је дошло до формирања никл-манганита.



Слика 28. (а) Инфрацрвени спектар електропредених влакана и (б) термогравиметријска крива и диференцијална термијска крива електропредених влакана

#### 4.2.4. Рендгенска дифракција калцинисаних нановлакана

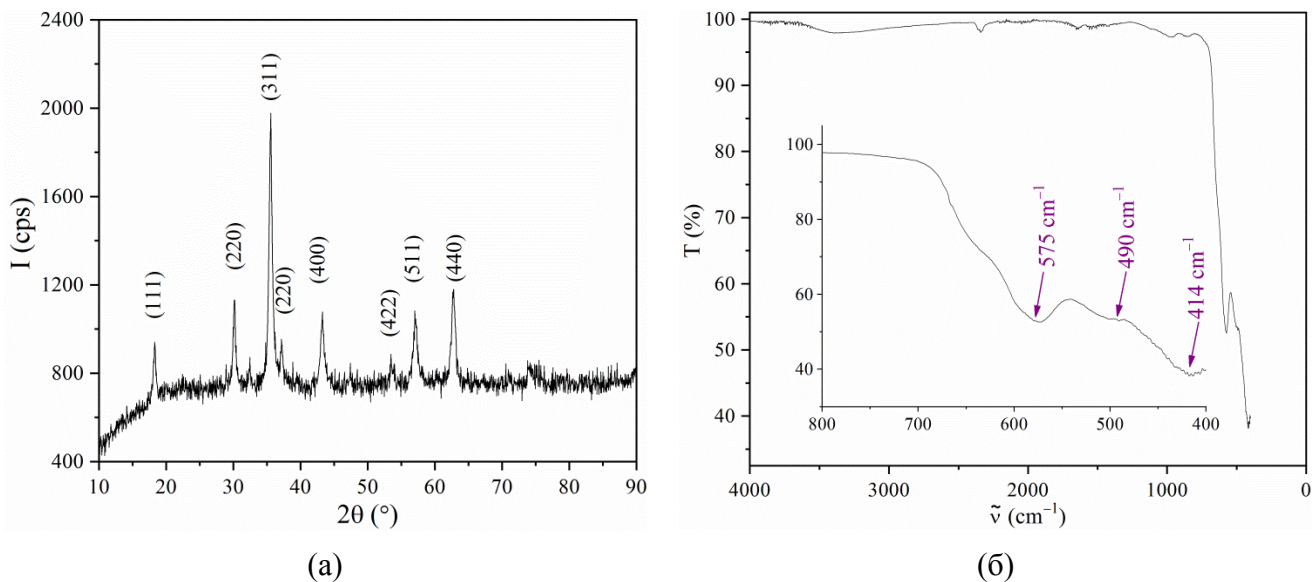
Калцинацијом електропредених влакана на 400 °С у атмосфери ваздуха добијен је узорак ЕП-400. Снимљен је дифрактограм наведеног узорка (Слика 29 а). У дифрактограму су присутне рефлексије са положајима и интензитетима одговарајућим за кубичну спинелну структуру  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  групе  $Fd\bar{3}m$ , аналогно узорцима ГН-400 и ГН-800. На основу ширине полувисине линије (311) помоћу Дебај Шерерове методе израчуната је просечна величина кристалита и она износи 16 nm. Уколико се упоређују никл-манганит синтетисан глицин-нитратном методом и методом електропредења, уочљиво је да су ЕП-400 и ГН-800 задовољавајуће кристаличности и да је слична кристаличност добијена у случају ГН методе са калцинацијом на 800 °С као и ЕС методом са калцинацијом на 400 °С. Ово се може објаснити тиме да је због пречника електропредених влакана реда величине пар стотина нанометра током калцинације топлота лакше продира у узорак. Други разлог може бити то што је ЕП-400 загреван мањом брзином од  $1\text{ }^\circ\text{ min}^{-1}$  док је ГН-800 загреван брзином од  $10\text{ }^\circ\text{ min}^{-1}$ . Због полимера присутног у електропреденим влакнима, било је неопходно користити малу брзину загревања током калцинације да не би дошло до пребрзог сагоревања полимера. На тај начин се код ЕП-400 процес раста кристала дешавао спорије. Величина кристалита је у узорку ЕП-400 доста мања уколико се упореди са величином кристалита ГН-800 (16 nm наспрам 40 nm) што је и очекивано јер се са повећањем температуре калцинације очекује раст кристалних зрна. Уколико се упоређују дифрактограми узорка ГН-400 и ЕП-400, величина кристалита ЕП-400 и ГН-400 израчуната Дебај-Шереровом методом је слична (16 nm наспрам 11 nm) али је кристаличност ЕП-400 боља. Будући да нема рефлексија у дифрактограму које могу потицати од других кристалних фаза, може се доћи до закључка да је методом електропредења добијен чист никл-манганит и да нема нечистоћа у виду органских остатака од прекурсора.



Добијени резултати су у складу са резултатима других истраживача. Бусака и сарадници<sup>125</sup> добили су кристална електропредена влакна никл-манганит/угљеник након термалног третмана који се састојао од калцинације од 30 min на 270 °C у ваздуху, карбонизације у хелијуму на 900 °C 1 h и оксидације у ваздуху током 1 h на 350 °C. Величина кристалита никл-манганита износила је 20 nm. Багван и сарадници<sup>50</sup> синтетисали су никл-манганит методом електропредења са калцинацијом на 400 °C и добили су просечну величину кристалита од 25 nm. Јанг и сарадници<sup>137</sup> синтетисали су шупља тубуларна нановлакна од никл-манганита методом електропредења са калцинацијом на 600 °C током 2 h. Сарф и сарадници<sup>138</sup> синтетисали су никл-манганит нановлакна користећи полиакрилонитрил као полимер и калцинацијом на 500 °C добили су нановлакна са величином кристалита од 11,9 nm.

#### 4.2.5. Инфрацрвена спектроскопија калцинисаних влакана

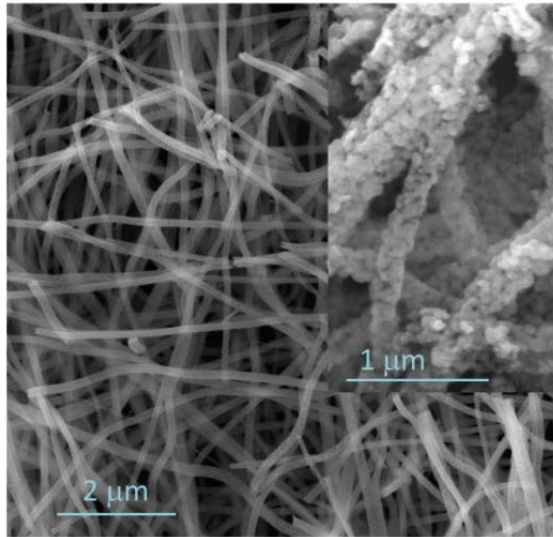
Снимљен је инфрацрвени спектар узорка ЕП-400. Спектар (Слика 29 б) садржи траку на  $575\text{ cm}^{-1}$ , (аналогно истој траци у спектрима ГН-400 и ГН-800 на  $577$  и  $573\text{ cm}^{-1}$ ), затим траку на  $490\text{ cm}^{-1}$  (аналогно истој траци у спектрима ГН-400 и ГН-800 на  $494$  и  $502\text{ cm}^{-1}$ ) и траку на  $414\text{ cm}^{-1}$  (аналогно истој траци у спектрима ГН-400 и ГН-800 на  $408\text{ cm}^{-1}$ ) које се могу приписати вибрацијама метал-кисеоник веза у тетраедарским и октаедарским координацијама<sup>42,117,120,121</sup>. Траке које потичу од органске материје у овом спектру су нестале након калцинације, осим трака ниског интензитета на  $3385$  и  $1641\text{ cm}^{-1}$  које потичу од ОН истежуће вибрације, које могу бити присутне због влаге у ваздуху или адсорбоване влаге у узорцима.



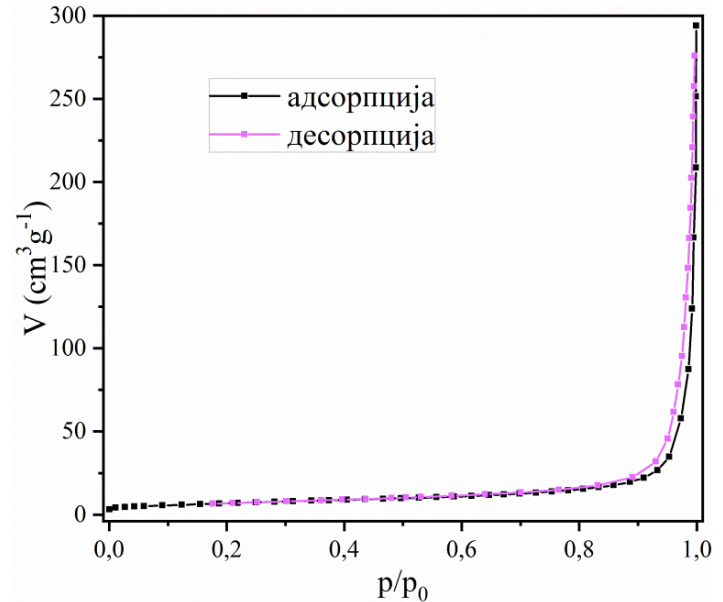
Слика 29. (а) Дифрактограм калцинисаног никл-манганита синтетисаног поступком електропредења ЕП-400 (б) инфрацрвени спектри ЕП-400

#### 4.2.6. Скенирајућа електронска микроскопија калцинисаних влакана

На FESEM микрографијама узорка ЕП-400 (Слика 30 а) може се видети да је и након калцинације задржана структура влакана. Након калцинације дошло је до значајног смањења пречника влакана. Средњи дијаметар калцинисаних влакана износио је 207 nm, док су се вредности кретале од 160 nm до 250 nm.



(а)



(б)

Слика 30. (а) FESEM слике некалцинисаних влакана; (б) Адсорпционо десорпциона изотерма азота на узорку ЕП-400

#### 4.2.7. Физисорпција азота на калцинисаним влакнима

Да би се одредила специфична површина узорка ЕП-400 као и тип и дијаметар пора испитана је физисорпција азота на наведеном узорку. Слика 30 б садржи изотерме физисорпције. Изотерма је окарактерисана као тип 2 по IUPAC-у, с тим што је очигледно и присуство хистерезиса што указује на присуство мезопора великог пречника. Присутне поре су пречника од 2 до 63 nm и укључују мезопоре (2-50 nm) и макропоре (>50 nm). Запремина мезопора израчуната из адсорпционе гране према БЈХ методи чини 52% укупне запремине пора одређене према Гурвичевом правилу на релативном притиску  $p/p_0=0,99$ . Специфична површина мезопора израчуната из десорпционе гране износи  $21,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  док је укупна специфична површина израчуната по БЕТ методи  $25,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , што указује да је ЕП-400 превасходно мезопорозан материјал. Са друге стране, запремина микропора, израчуната методом t-криве је јако мала, свега  $0,005 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Израчунати параметри физисорпције налазе се у табели 8. Упоређивањем параметара ЕП-400, ГН-400 и ГН-800, може се закључити да је методом електропоређења добијена већа специфична површина. Израчуната по БЕТ методи, она износи  $25,3$  у односу на  $9,7$  и  $1,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  за ЕП-400, ГН-400 и ГН-800, респективно. ЕП-400 је доминантно мезопорозан материјал, будући да површина мезопора износи  $21,5$  док укупна површина износи  $24,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Запремина мезопора израчуната по БЈХ методи износи  $0,084 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  док је укупна запремина пора по Гурвичу одређена као  $0,9966 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Запремина микропора израчуната по ДР моделу је такође мала и износи  $0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . У случају ЕП-400, специфична

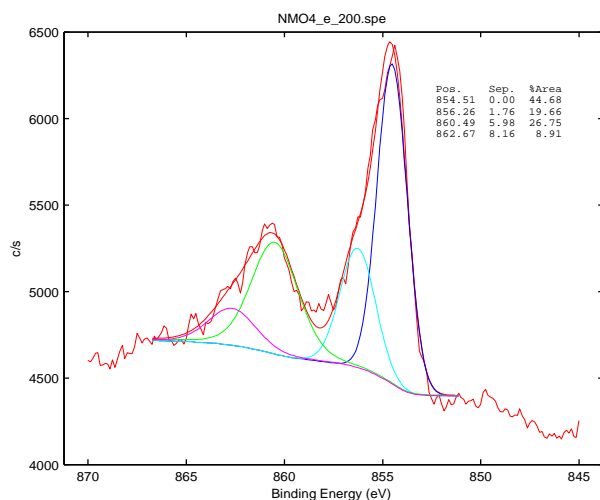
површина израчуната преко БЕТ методе, Каганер методе и t -крива методе се добро уклапају (25,3, 24,7 и 24,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, респективно).

Табела 8. Израчунати параметри адсорпције азота на ЕП-400

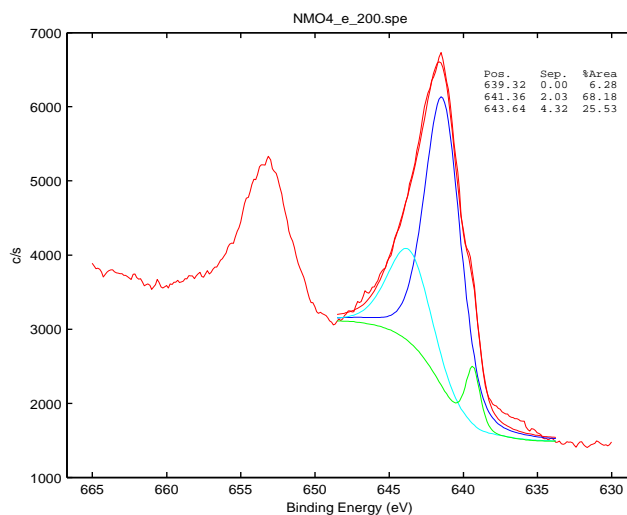
Метода	Величина		Вредност
Гурвич	p/p <sub>0</sub> =0,95	V <sub>пора</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,052
	p/p <sub>0</sub> =0,98		0,114
	p/p <sub>0</sub> =0,98		0,169
БЕТ	S <sub>БЕТ</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		25,3
	C		55
БЈХ Десорпциона грана <sup>132</sup>	V <sub>мезопоре</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )		0,089
	D, max		2,1
	S <sub>мезопоре</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		21,5
БЈХ Адсорпциона грана <sup>132</sup>	V <sub>мезопоре</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )		0,060
	D, max		2,0*
	S <sub>мезопоре</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		18,6
ДРК	V <sub>микропоре</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )		0,009
	S <sub>Каганер</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		24,7
t-крива <sup>131</sup>	S <sub>t-крива</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		24,2
	V <sub>микропоре</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )		0,005
	S <sub>мезопоре</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		21,5

#### 4.2.8. Фотоелектронска спектроскопија калцинисаних влакана

Слика 31 садржи фотоелектронске спектре 2p 3/2 никла (а) и 2p 3/2 мангана (б) у узорку ЕП-400. Спектар линије 2p 3/2 никла садржи се из пика на око 855 eV са сателитским пиком на око 862 eV. Пик никла је деконволуиран на две компоненте са максимумима на 854,51 eV и 856,26 eV које потичу од октаедарски и тетраедарски координисаног никла, респективно. Спектар мангана 2p 3/2 састоји се од пика на око 640 eV и сателитског пика на око 653 eV. 2p 3/2 линија мангана деконволуирана је у три компоненте које представљају јоне мангана у оксидационим стањима Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> на позицијама од 639,32, 641,36 и 643,64 eV. Квантитативни удео јона мангана је 6,28% Mn<sup>2+</sup>, 68,18% Mn<sup>3+</sup> и 25,53% Mn<sup>4+</sup>, што је слично резултатима добијеним за ГН-400 и ГН-800. Површински квантитативни однос мангана и никла износи 3,18, што је слично као и у случају никл-манганита синтетисаног глицин-нитратном методом.



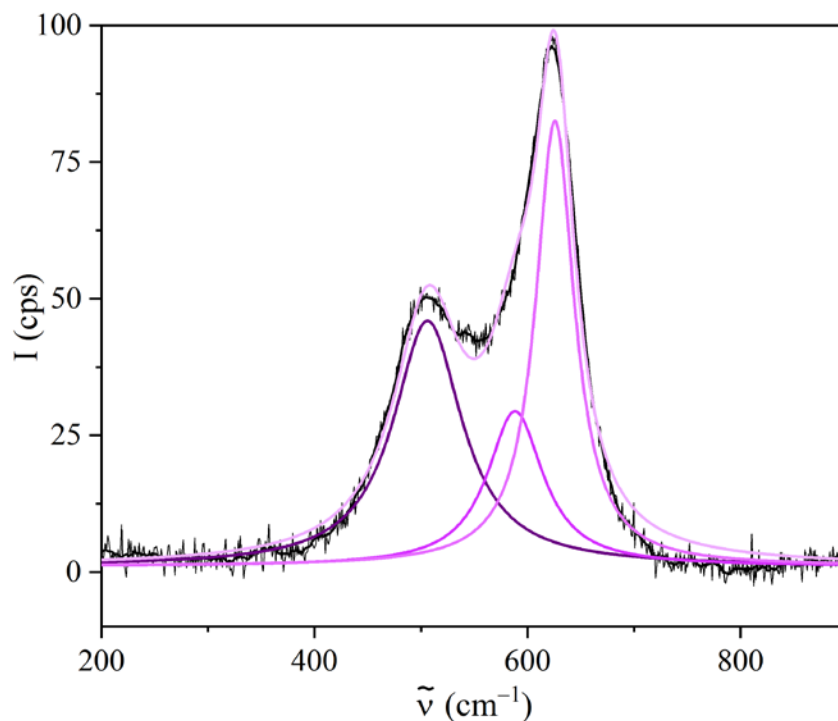
(a)



(б)

Слика 31. Фотоелектронски 2p спектри никла (а) и мангана (б) узорка ЕП-400

#### 4.2.9. Раманска спектроскопија калцинисаних влакана



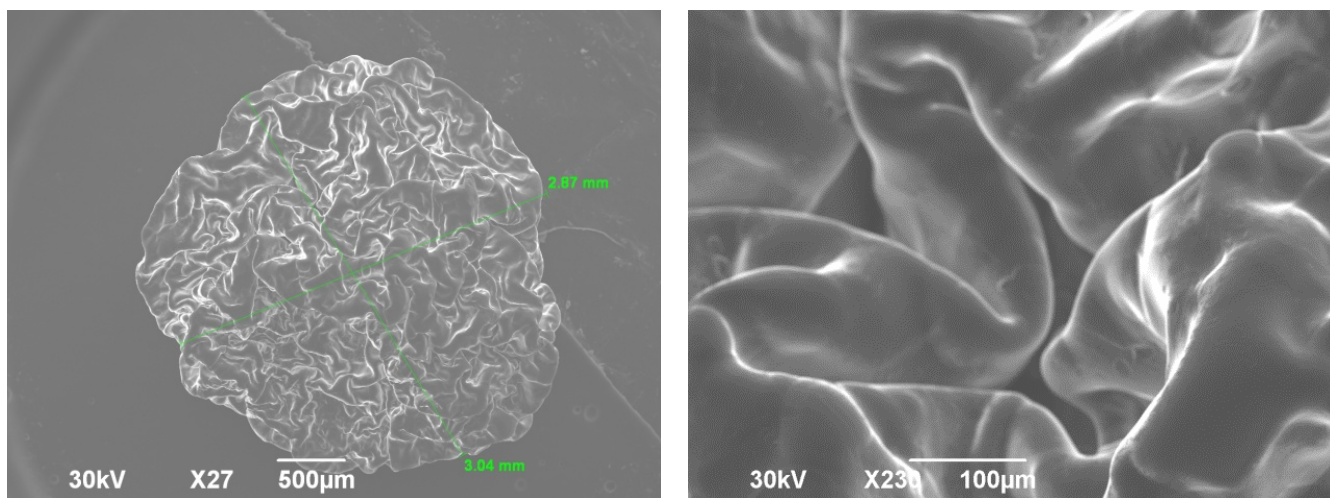
Слика 32. Рамански спектар узорка ЕП-400

Снимљен је рамански спектар никл-манганита синтетисаног методом електропредења и калцинисаног на 400 °C (Слика 32). Као и у спектрима ГН-400 и ГН-800, спектар садржи траку  $A_{1g}$  на око  $625 \text{ cm}^{-1}$  која потиче од асиметричне  $\text{Mn-O}$  истежуће вибрације октаедарске јединице  $\text{MnO}_6$  и  $F_{2g}$  на око  $511 \text{ cm}^{-1}$  која потиче од истежуће вибрације  $\text{Ni-O}$  везе, или од вибрација метал-кисеоник везе на тетраедарским позицијама<sup>114</sup>. Деконволуцијом је идентификована и трака на око  $590 \text{ cm}^{-1}$  која такође потиче од  $F_{2g}$  мода<sup>47,113,115,116</sup>. Асиметрија  $A_{1g}$  пика у виду

ширења пика ка нижим енергијама у спектрима кубичних спинела указује на већи степен инверзије <sup>114</sup>, што је примећено и у раманским спектрима узорака ГН-400 и ГН-800.

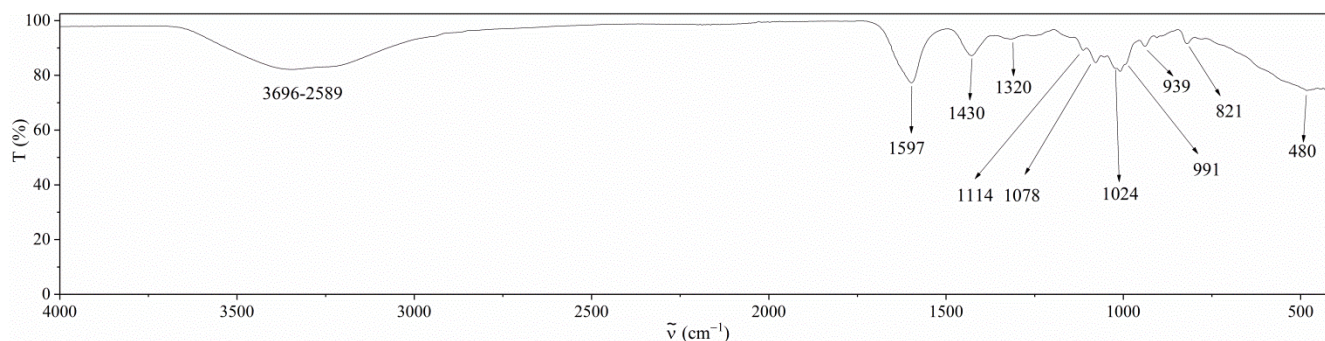
#### 4.3. Карактеризација угљеничног аерогела

Натријум-алгинат хидрогел добијен је растварањем натријум-алгината у дестилованој води. Хидрогел је затим искапан у раствор калцијум-хлорида да би се ефектом умрежавања добиле куглице хидрогела натријум-алгината. Ове куглице су испране дестилованом водом и осушене у лиофилизатору. Тиме је добијен натријум-алгинат ксерогел (НА-КСГ). Снимљене су микрографије НА-КСГ скенирајућим електронским микроскопом са увећањем од 27 и 230 пута (Слика 33 а и б). На слици се види да је након лиофилизовања (сушења) од хидрогела добијен ксерогел где је дошло до смањења запремине натријум-алгинат хидрогел куглица. Пречник куглице износио је око 3 mm.



(а) (б)  
Слика 33. СЕМ слике лиофилизованог натријум-алгината

Снимљен је FTIR спектар натријум-алгинат ксерогела (НА-КСГ) (Слика 34).



Слика 34. FTIR спектар НА-КСГ

Извршена је асигнација вибрационих трака у FTIR спектру НА-КСГ (Табела 9). На FTIR спектру виде се траке које потичу од вибрација карактеристичних за натријум-алгинат те се може закључити да лиофилизација није утицала на структуру натријум-алгината.

НА-КСГ је потом карбонизован у аргону на температури од 800 °С. Карбонизовани производ је испран 3 пута у 1 М HCl и центрифугиран да би се уклониле соли натријума и

калцијума које карбонизацијом настају из натријум-алгината чиме је добијен угљенични аерогел (УА). Затим је снимљен дифрактограм карбонизованог натријум-алгинат ксерогела (К-НА-КСГ) као и дифрактограм угљеничног аерогела (УА) који је добијен после испирања (Слика 35 а). На дифрактограму карбонизованог алгината могу се уочити рефлексије високог интензитета које потичу од натријум-карбоната, калцијум-карбоната, натријум-оксида и/или калцијум-оксида. Након испирања К-НА-КСГ раствором хлороводоничне киселине, на снимљеном дифрактограму УА нема рефлексија које потичу од кристалних материјала, већ су присутне само карактеристичне рефлексије аморфног угљеника<sup>139</sup> које потичу од рефлексија са равни (002) и (100) на око 23° и 42°<sup>140</sup>.

Табела 9. FTIR траке НА-КСГ и њихова идентификација

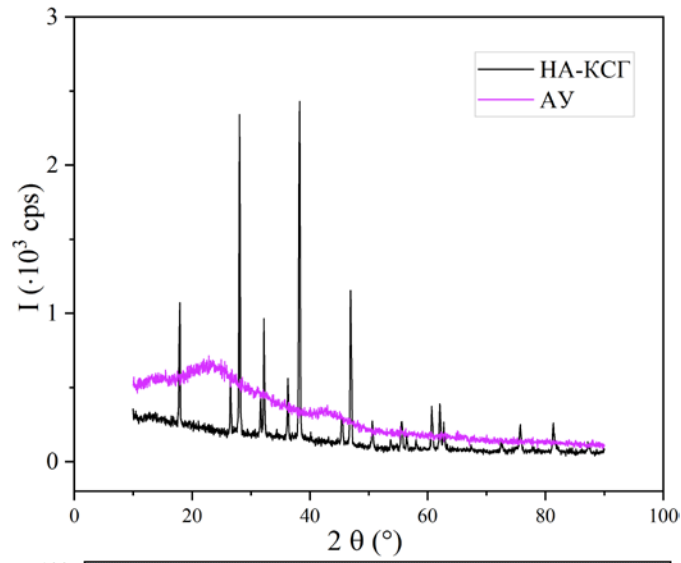
$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Асигнација трака	Референца
480	С–С истежућа	141
821	остаци мануронске киселине	142
939	С–О истежућа из уронске киселине	142
991	С–О и С–С истежуће вибрације	143
1024	О савијајућа, С–О истежућа	142,144
1078	С–О–С унутар мануронског и гулуронског прстена С–С пиранозни прстен	142,144
1114	С–О истежућа	142
1430	COO симетрична из карбоксилне групе С–ОН деформациона	142
1597	COO асиметрична из карбоксилне групе	142
~3600	–ОН истежућа	142
~2920	СН истежућа	142

На слици 35 б дати су FTIR спектри К-НА-КСГ и УА и приказани су испод FTIR спектра НА-КСГ. Током карбонизације дошло је до процеса дехидратације и декарбоксилације приликом чега долази до еволуције гасова као што су вода, угљен диоксид, метан и угљен-моноксид, док се алгинатни прстен реконструише у друга органска једињења<sup>145</sup>. У спектру К-НА-КСГ присутне су траке преостале воде на 3600 и 1600 cm<sup>-1</sup>. Оштар пик на 3568 cm<sup>-1</sup> може се асигнирати истежућој вибрацији хидроксилне групе у балк форми, која није везана водоничним везама<sup>146</sup>. Наиме, и након карбонизације карбонизовани продукт може садржати кисеоничне и водоничне функционалне групе, које могу послужити и за различите примене овог материјала<sup>147</sup>. Након карбонизације, дошло је до драматичног смањења интензитета вибрационих трака које потичу од молекула натријум-алгината у регији око 1000 cm<sup>-1</sup> (област „отиска прста“) <sup>148</sup>. Појава пика на 667 cm<sup>-1</sup> повезује се са структурном реорганизацијом приликом карбонизације алгината<sup>148</sup> и потиче од С=С истежуће вибрације<sup>149</sup>. Спектар УА садржи траку која потиче од хидроксилних група у области 3800 до 3000 cm<sup>-1</sup>. Остаци трака које потичу од карбонилних група су и даље видљиви. Пик на око 400 cm<sup>-1</sup> потиче од С–С истежуће вибрације<sup>141</sup>.

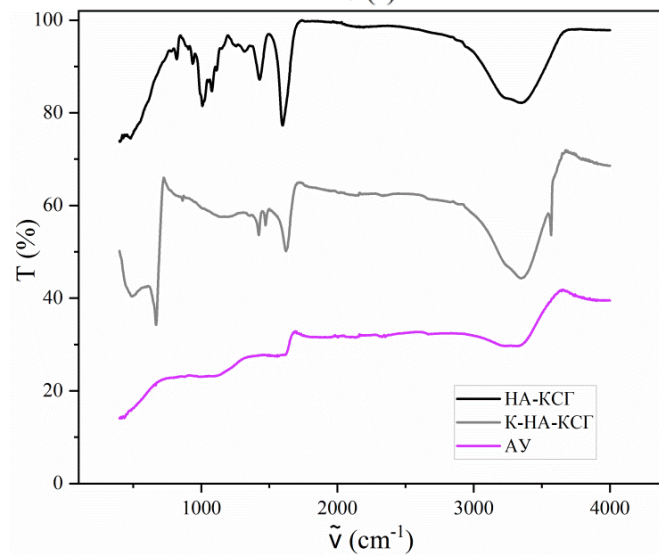
На раманском спектру карбонизованог алгината (Слика 35 в) евидентне су D и G трака које су уобичајене у угљеничним узорцима на 1305 и 1583 cm<sup>-1</sup> и потичу од sp<sup>2</sup> хибридованог угљеника. D трака потиче од A<sub>1g</sub> мода поликристалног, неуређеног угљеника, дефеката, дислокација, дисторзија кристалне решетке, торзије угљеничне равни итд. G трака потиче од E<sub>2g</sub> мода С–С истежуће везе уређеног кристалног графита<sup>150-152</sup>. Већа D трака у односу на G траку је индикација да у испитиваном угљеничном материјалу преовладава неуређена аморфна структура. D/G однос показује релативни однос количине дефеката јер са повећањем дефеката D трака расте брзо док G трака није толико осетљива на садржај дефеката<sup>153</sup>.



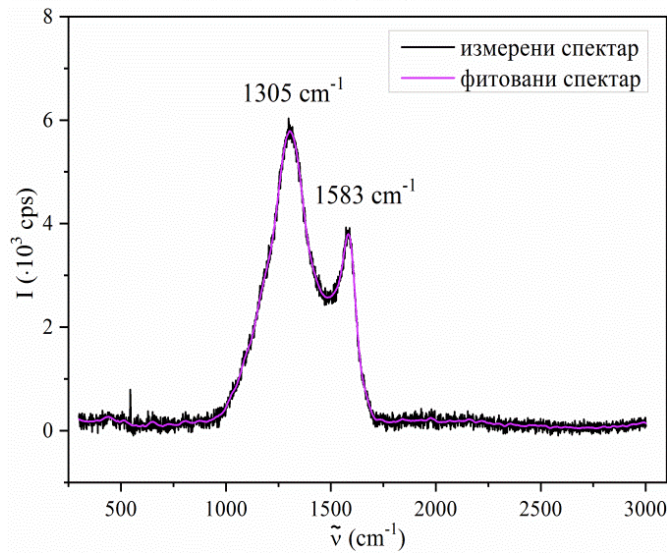
(a)



(б)



(в)

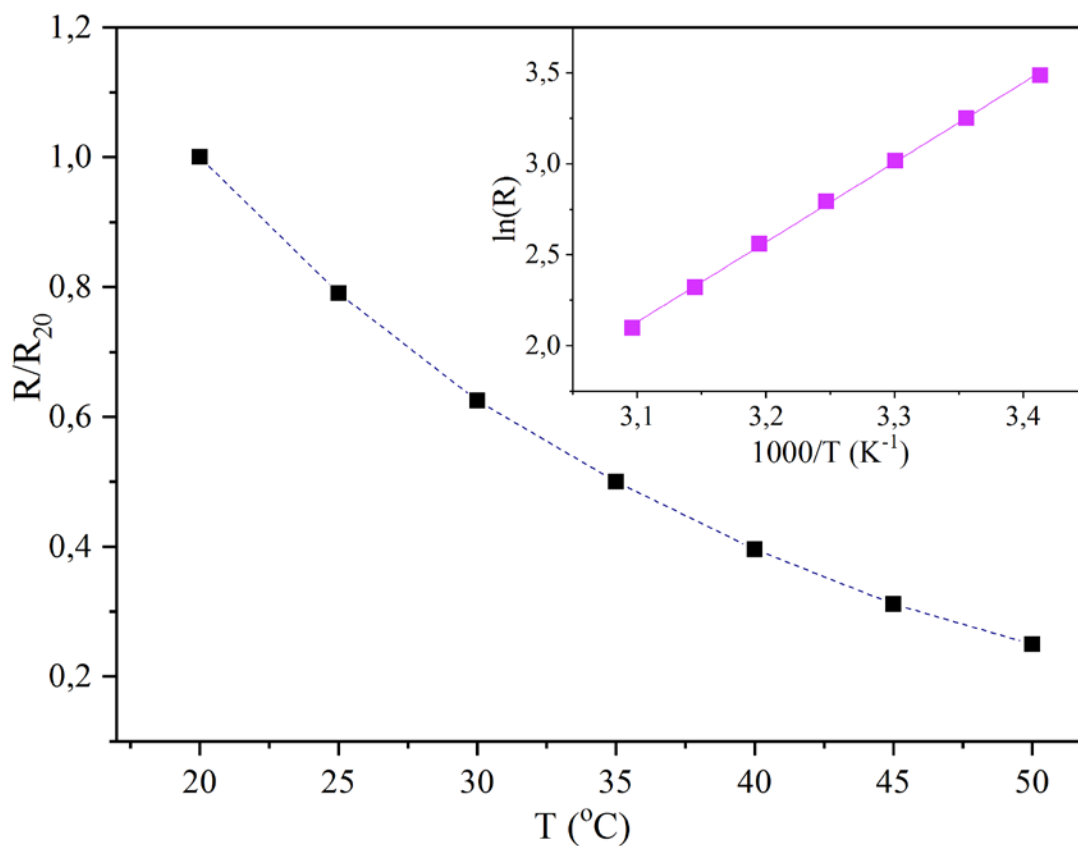


Слика 35. (а) FTIR спектри HA-KCF, K-HA-KCF и AY и (б) дифрактограми K-HA-KCF и AY и (в) рамански спектар AY

#### 4.4. Сензорске карактеристике

##### 4.4.1. Сензорске карактеристике никл-манганита синтетисаног методом електропоређења као сензора температуре

НТК карактеристика никл-манганита синтетисаног методом електропоређења тј. узорка ЕП-400 испитана је мерењем промене нормализованог електричног отпора једносмерне струје са повећањем температуре од 20 до 50 °С при константној релативној влажности ваздуха од 40%. Нормализован електрични отпор израчунат је као количник измереног отпора и почетног отпора измереног на 20 °С. Слика 36 садржи промену нормализованог DC отпора са температуром.



Слика 36. Промена нормализованог отпора са температуром ЕП-400

Са повећањем температуре дошло је до смањења електричног отпора, што је потврда негативне температурне карактеристике материјала ЕП-400. Цртањем зависности логаритма нормализованог отпора од реципрочне вредности температуре (додатак-Слика 36) и методом линеарне регресије добијају се нагиб и одсечак из којих се израчунавају важни параметри НТК материјала:

$$\ln R = \ln R_{\infty} + \frac{B}{T} \quad (29)$$



Нагиб зависности  $\ln R = f\left(\frac{1}{T}\right)$  је параметар  $B$  који зависи од природе материјала и износи 4397 К за узорак ЕП-400 у температурском интервалу 20-50 °С. Ова вредност одговара вредности параметра  $B$  за примену као термисторског материјала у сензорима температуре <sup>79</sup>. Вредност добијена за узорак ЕП-400 је у складу са вредностима које су добили други истраживачи за чист или допирани никл манганит, или композит никл-манганита са другим сличним материјалима (Табела 10). Други параметар којим се карактеришу температурни сензори је осетљивост.

$$\alpha = \frac{-B}{T^2} = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} = -4,95 \frac{\%}{\text{K}} \quad (30)$$

Добијена вредност осетљивости компатибилна је са осетљивошћу НТК материјала у комерцијалним сензорима температуре где је  $\alpha$  око  $-4 \text{ \% K}^{-1}$  <sup>79</sup> и у складу је са вредностима осетљивости добијеним за никл-манганит и њему сличне материјале (Табела 10). Може се израчунати и енергија активације за кондукцију (једначина 7).

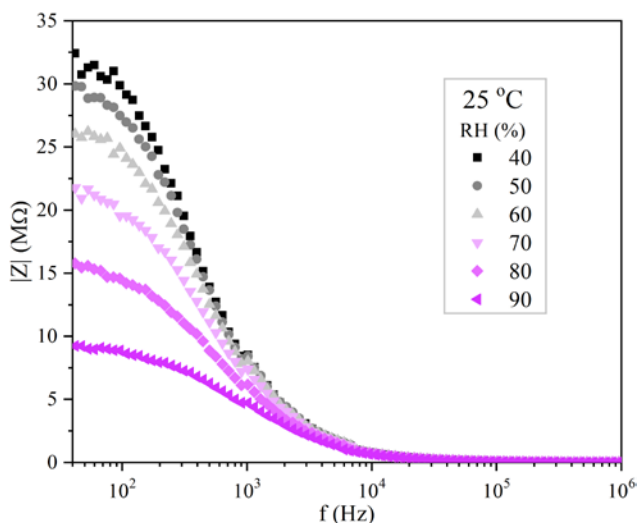
Табела 10. Параметри НТК материјала никл-манганита и њему сличних материјала у објављеним истраживањима

НТК материјал	$B$	$-\alpha$ (% $\text{K}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)	Реф.
$\text{LaNiO}_3$ - $\text{NiMn}_2\text{O}_4$	2000–6000 К	/	/	154
$\text{Mn}_{1,95}\text{Co}_{0,21}\text{Ni}_{0,84}\text{O}_4$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$	3448 К-3636 К	/	0,2972–0,3134	155
$\text{NiMn}_2\text{O}_4$	4477 К	/	/	156
$\text{LaCr}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ - $\text{NiMn}_2\text{O}_4$	3358 К–4167 К	/	/	
$\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_x\text{Mn}_{2,5-x}\text{O}_4$	3270–3950 К	4,426–3,683	0,338–0,282	157
		4,311–4,078	0,312–0,33	
$\text{NiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$	3825 К–4144 К	/	0,329–0,357	158
$\text{NiMn}_2\text{O}_4$	3500 К–3900 К	/	0,337 и 0,304	158
$\text{Mn-Co-Ni-O}$	4608–5963 К		0,38	95
$\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ЕП-400	4397 К	4,95	0,378	овај рад
$\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ГН-800	4812 К	5,4	0,414	овај рад
ГН 800-алгинат	4523 К	5,09	0,389	овај рад

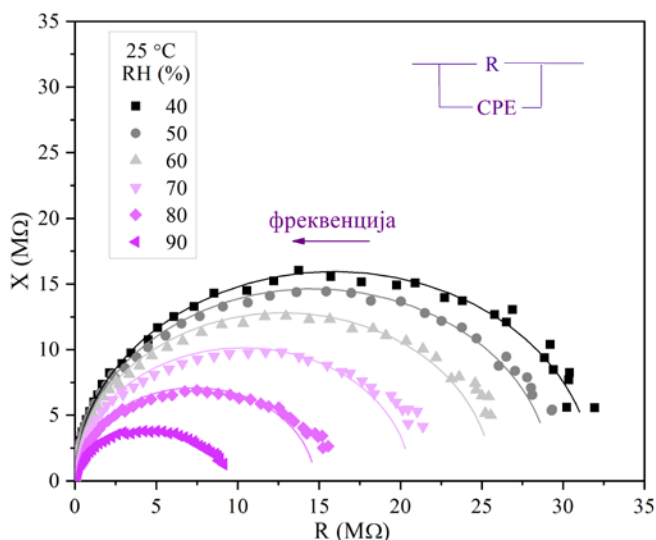
#### 4.4.2. Сензорске карактеристике никл-манганита синтетисаног методом електропредења као сензора релативне влажности ваздуха

Способност синтетисаног материјала ЕП-400 да детектује промену РВВ за примену у сензорима испитана је мерењем промене импедансе са променом РВВ. Мерења су вршена при константној температури од 25 и 50 °С. Импеданса је мерена у фреквенцијском опсегу 42 Hz– 1 MHz и у опсегу релативне влажности ваздуха од 40–90%. Вредност импедансе опада са повећањем РВВ и са повећањем фреквенције наизменичне струје (Слика 37 а и в), што указује на капацитивну природу испитиваног материјала. Наиме, реципрочна зависност импедансе од фреквенције је карактеристична за електричне кондензаторе. Измерене су и реална и имагинарна компонента импедансе и њихова међусобна зависност тј. Најквистови дијаграми (Harry Nyquist (1889–1976)) приказани су на слици 37 б и г на 25 и 50 °С, респективно. Уочени су јасно дефинисани полукругови и то само по један. Најквистови дијаграми комплексне импедансе у зависности од фреквентног опсега рефлектују утицај ефекта отпора електроде, кондукције на граници зрна, и кондукције у зрну са порастом фреквенције и сваки од ових утицаја може бити у виду полукруга. Промене на вишим фреквенцијама се приписују кондукцији у зрну, а на нижим фреквенцијама кондукцији на границама зрна <sup>159</sup>. Са повећањем РВВ дошло је до смањења полупречника полукруга тј. до смањења и имагинарне и реалне компоненте импедансе. Смањење полукругова са повећањем РВВ објашњава се адсорпцијом воде на материјалу са повећањем РВВ, што повећава јонску проводљивост. Будући да се Најквистов дијаграм састоји од једног полукруга, може се закључити да је у електричном колу чији је део испитивани сензорски материјал присутан један диелектрични релаксациони процес или више њих који се преклапају, јер би у супротном било присутно више полукругова <sup>160</sup>. Наведени релаксациони процеси су процеси електронског транспорта као што је кондукција у зрну или кондукција на граници зрна, или комбинација оба фактора <sup>161</sup>. Кондукција на граници зрна дешава се по принципу трансфера електрона као „скок најближег суседа“ док се кондукција у зрну заснива на скоку електрона са различитих удаљености до скока најближег суседа <sup>162</sup>. У зависности од фреквенције, односно положаја и величине полукруга може се одредити да ли је доминантнија кондукција на површи или кондукција у зрну <sup>95</sup>. Ако је већи или једини полукруг на вишим фреквенцијама онда је кондукција у зрну доминантна, а ако је то полукруг који је на нижим фреквенцијама онда је кондукција на површи доминантна. Граница зрна је термин који се користи за описивање површи између поликристалних зрна у узорку. Генерално, границе зрна се сматрају дефектима који умањују термалну и електронску проводљивост у поликристалним материјалима. Стога се у спектрима комплексне импедансе провођење унутар зрна очекује на малим вредностима реалне компоненте импедансе, док се провођење преко границе зрна очекује на већим вредностима реалне компоненте импедансе. Мања зрна у нанопраховима значе и већу површину граница зрна, што повећава В константу <sup>161</sup>. Утицај ефекта отпора електроде на укупну импедансу је у неким случајевима видљив на најнижим фреквенцијама <sup>159</sup>.

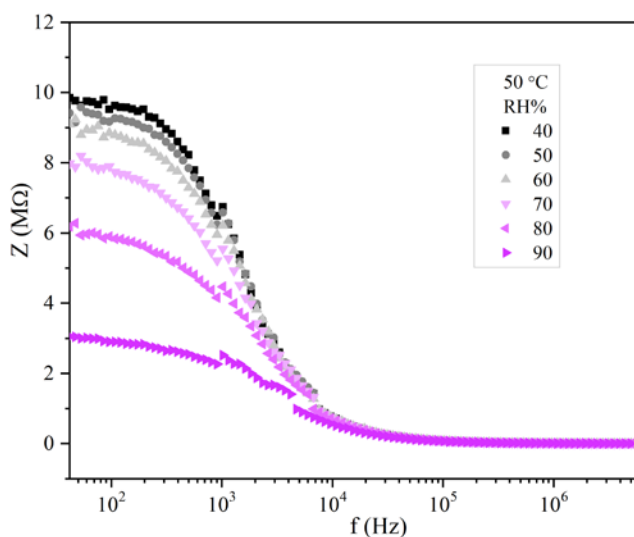
Најквистови дијаграми су моделовани еквивалентним електричним колом које се састоји од омског отпорника и паралелно постављеног елемента константне фазе <sup>163</sup>. Параметри елемената горенаведеног еквивалентног кола добијени фитовањем Најквистових кривих дати су у табели 11. Из табеле се види да је са повећањем влаге дошло до смањења отпора класичног отпорника у еквивалентном колу, што се објашњава повећаном проводљивошћу при повећању РВВ. Са друге стране, дошло је до пораста капацитивности са порастом релативне влажности ваздуха и у случају мерења на 25 °С (са 20,151 до 27,206 pF) и 50 °С (са 19,852 до 29,096 pF).



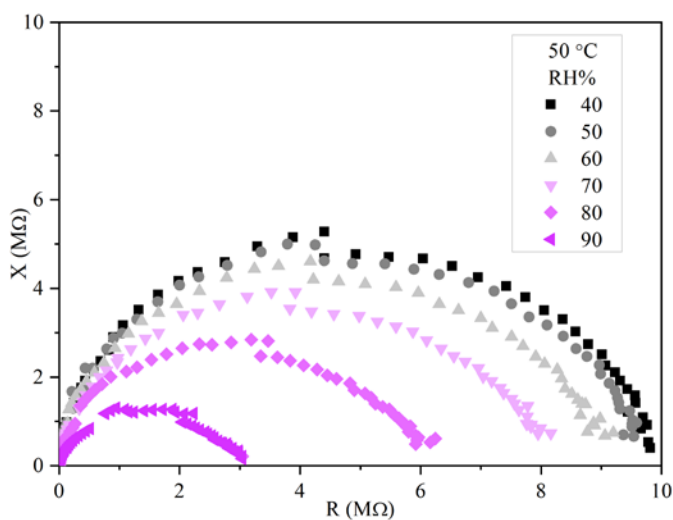
(a)



(б)



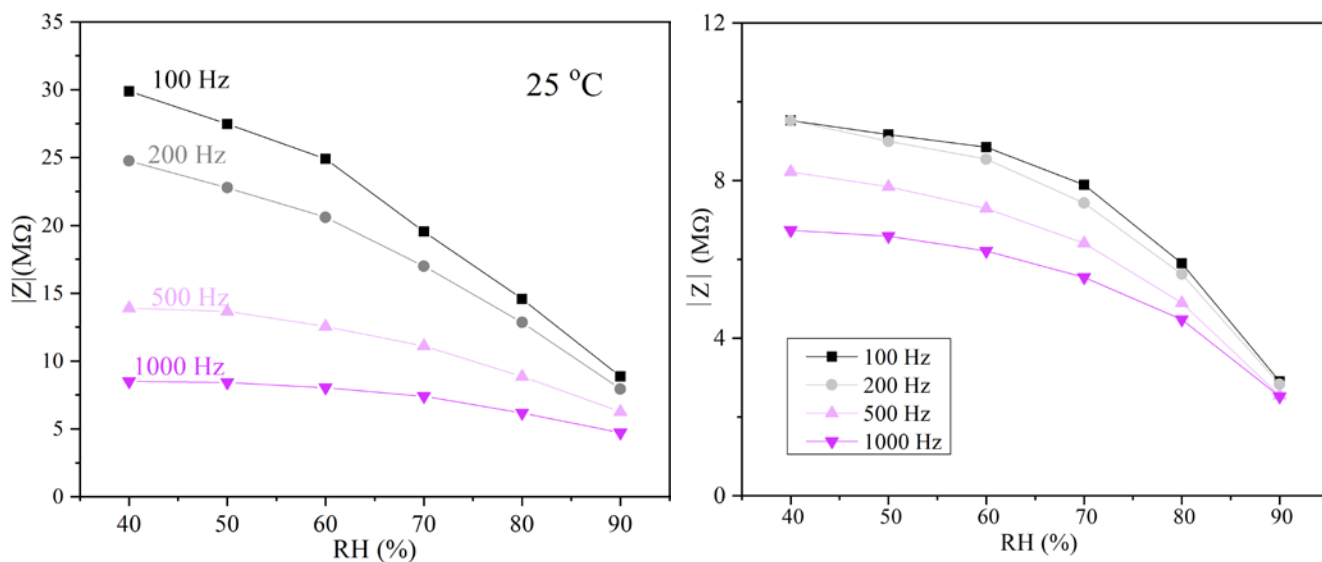
(в)



(г)

Слика 37. (а) Промена импедансе са фреквенцијом и РВВ на 25 °С (б) Најквистови дијаграми са променом РВВ на 25 °С (в) промена импедансе са фреквенцијом и РВВ на 50 °С и (г) Најквистови дијаграми са променом РВВ на 50 °С

Ако се посматра промена импедансе са променом влажности ваздуха на одређеним фреквенцијама као што су 100, 200, 500 и 1000 Hz на температурама од 25 °С и 50 °С, респективно (Слика 38 а и б), резултати указују на то да се, од изабраних фреквенција, највећа промена импедансе са променом РВВ дешава када се мерење врши при фреквенцији наизменичне струје од 100 Hz. На фреквенцији наизменичне струје од 100 Hz долази до пада импедансе са 29,8 MΩ на 40% РВВ до 8,8 MΩ на 90% РВВ на 25 °С, док се при истој промени РВВ импеданса смањује са 9 на 3 MΩ на 50 °С. Стога се могућност мерења промене РВВ преко импедансе за испитивани материјал налази у опсегу фреквенција од 42 Hz - 1000 Hz, у којој је промена импедансе са РВВ значајна.



(a)

(б)

Слика 38. (а) Промена импедансе са РВВ на одређеним фреквенцијама на 25 °C и (б) промена импедансе са РВВ на одређеним фреквенцијама на 50 °C

Табела 11. Израчунати параметри електричног кола

Радна температура: 25 °C				
PBB (%)	R (MΩ)	C (pF)	n	f <sub>rel</sub> (Hz)
40	31,898	20,151	1	1555
50	29,272	20,142	1	1696
60	25,693	20,542	0,99807	1894
70	20,644	21,903	0,98948	2211
80	14,750	24,264	0,97599	2794
90	8,823	27,206	0,96038	4262
Радна температура: 50 °C				
PBB (%)	R (MΩ)	C (pF)	n	f <sub>rel</sub> (Hz)
40	9,727	19,852	1	5178
50	9,479	19,972	1	5282
60	8,768	20,293	0,99868	5622
70	7,643	21,126	0,99234	6192
80	5,715	22,577	0,98297	7749
90	2,806	29,096	0,95068	12245

Пораст капацитивности са повећањем РВВ потиче од повећаног адсорбованог слоја воде а тим је и двојни електрични слој на површини материјала богатији јонима. На овом месту треба споменути да на принципу промене капацитивности са РВВ раде капацитивни сензори релативне влажности ваздуха <sup>164</sup>. Вредности капацитивности (Табела 11) одговарају вредностима капацитивности границе зрна и зрна <sup>47</sup>. Вредност отпора која је реда величине 1 МΩ указује на то да је доминантни релаксациони процес кондукција преко границе зрна. Будући да је вредност параметра n који је и мерило неидеалности кондензатора или 1 или веома близу 1, може се закључити да се никл-манганит синтетисан методом електропредења и калцинисан на 400 °С понаша готово као идеални Дебајев кондензатор. Коефицијент n је осетљиви индикатор микропорозне структуре материјала и очекивано је да са повећањем РВВ долази до смањења овог коефицијента, што је доказано експерименталним резултатима (Табела 11). При малим вредностима РВВ (40 и 50%) материјал се понаша као идеални кондензатор, док са повећањем РВВ долази до пуњења мезопорозних рупа кондензованом водом што узрокује да капацитивни слој буде неједнако распоређен а тиме долази и до одступања од идеалног капацитивног понашања. Диелектрична релаксациона фреквенција је израчуната као  $2\pi f_{\text{рел}} = \frac{1}{RC}$  и она расте са повећањем РВВ (Табела 11). За разлику од наших резултата, Голи и сарадници су, при испитивању никл-манганита као сензора влажности ваздуха, на ниским РВВ регистровали један релаксациони процес, а затим су се са повећавањем РВВ појавила два, потом и три, те су фитовали своје податке помоћу електричног кола састављеног од редно везане Варбургове импедансе, и 2 серијска елемента састављена од паралелно постављеног отпорника и кондензатора, што представља кондукцију у зрну и кондукцију на површи зрна <sup>165</sup>.

Сензорски одговор на промену РВВ може се квантификовати параметром осетљивости S који се израчунава као промена импедансе подељена са променом РВВ на одређеној мерној фреквенцији и температури:

$$S = \frac{\Delta Z}{\Delta RH} \quad (31)$$

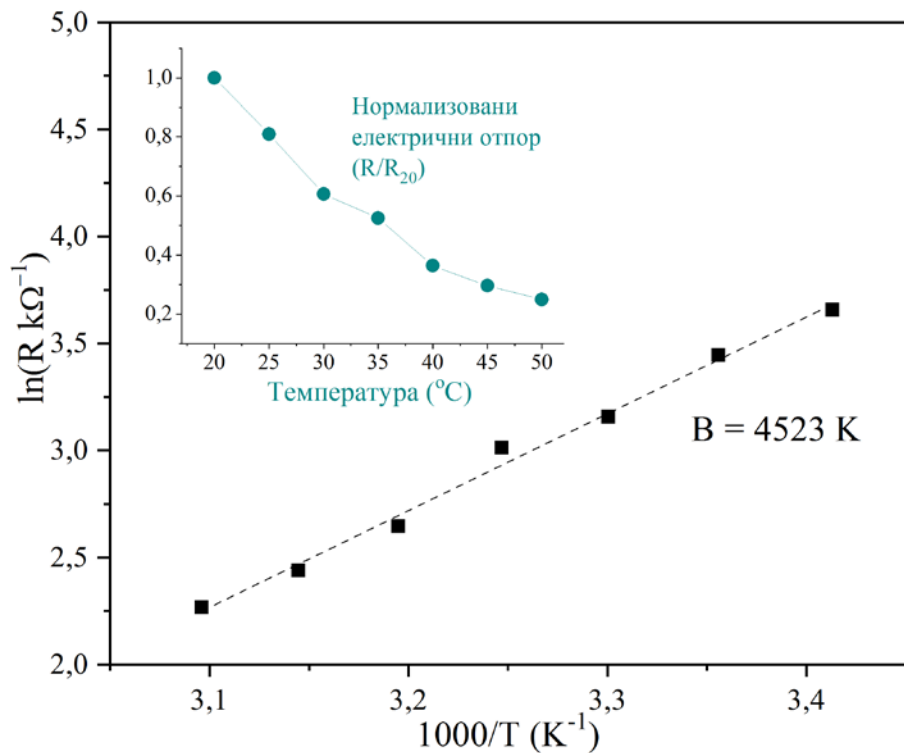
Вредности осетљивости на промену РВВ на температури од 25 °С и 50 °С дате су у табели 12 у којој се види да се вредности осетљивости смањују са повећањем фреквенције, као и да се осетљивост смањује са променом радне температуре са 25 на 50 °С.

Табела 12. Осетљивост материјала на влагу

Фреквенција (Hz)	S $\left[\frac{k\Omega}{\%RH}\right]$ , 25 °С	S $\left[\frac{k\Omega}{\%RH}\right]$ , 50 °С
100	419	133
200	335	133
500	152	114
1000	74	84

#### 4.4.3. Сензорске карактеристике никл-манганита синтетисаног глицин-нитратним поступком као сензора температуре

Испитана су и сензорска својства никл-манганита синтетисаног глицин-нитратним поступком и калцинисаним на 800 °С, ГН-800. Ради испитивања осетљивости материјала ГН-800 на промену температуре у форми дебелог филма измерена је промена нормализованог отпора са променом температуре у опсегу 20–50 °С (додатак-Слика 39). Методом линеарне регресије из нагиба ове зависности (Слика 39) израчунато је да НТК параметар  $B$  спинелног никл-манганита синтетисаног глицин-нитратним поступком и калцинисаним на 800 °С износи 4812 К, док осетљивост износи  $-5,4\% \text{ K}^{-1}$ . Посматрањем вредности НТК термистора (Табела 10) може се закључити да су вредности параметра  $B$  и осетљивости  $\alpha$  у одговарајућим границама и у складу са већ објављеним резултатима других истраживача.



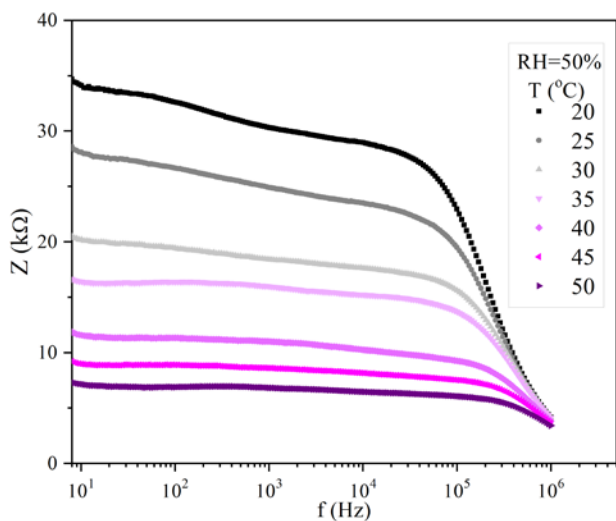
Слика 39. Промена нормализованог отпора са температуром за узорак никл-манганита синтетисаног глицин-нитратним поступком (ГН-800)

#### 4.4.4. Сензорске карактеристике биокмпозита никл-манганит-натријум-алгинат као сензора температуре

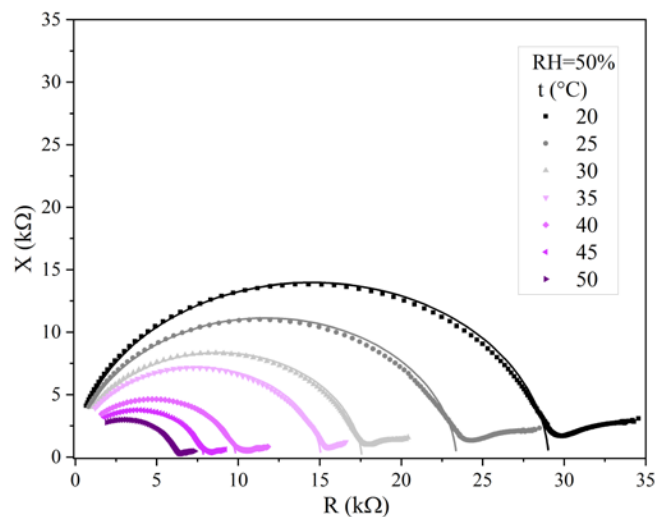
Актуелна истраживања фокусирају се на флексибилне сензоре температуре које људи могу носити на себи, као и на сензоре који би били интегрисани у вештачку кожу. Посебно је битно праћење телесне температуре у медицинске сврхе. Никл-манганит је стога испитан као термисторски део флексибилног сензора температуре. Произведен је хидрогел од натријум-алгината са диспергованим честицама никл-манганита ГН-800 који је затим нанесен на интердигиталну электроду од алуминијум-оксида и на крају осушен. Добијен је композитни филм ГН-800-натријум-алгинат (ГН 800-НА) и испитана је његова способност да детектује промене температуре и промене релативне влажности ваздуха.

Испитивање осетљивости на промену температуре извршено је мерењем промене DC електричног отпора композитног филма са температуром. Апсолутна вредност отпора композитног филма је око 1000 пута мања од вредности електричног отпора чистог ГН-800. Електрични отпор је при порасту температуре са 20 °C до 50 °C пао са 39 kΩ на 10 kΩ при константној влази од 50%. Пад електричног отпора са порастом температуре потврђује негативну температурску карактеристику композитног биофилма. Методом линеарне регресије зависности логаритма електричног отпора од реципрочне вредности температуре из нагиба добија се да је параметар В за композитни филм 4523 K, што је слично вредности параметра В у случају ГН-800 у праху (4812 K) и уклапа се у вредности В параметара у комерцијалним сензорима <sup>79</sup>. Осетљивост композитног филма износила је  $-5,09 \text{ \% K}^{-1}$  што је врло блиско вредности за чист прах ГН-800,  $-5,4 \text{ \% K}^{-1}$ . Ове вредности врло су блиске одговарајућој вредности осетљивости за комерцијалне НТК сензоре <sup>79</sup> и у складу су са објављеним резултатима других истраживача (Табела 10).

Такође је испитано је да ли и импеданса може да се користи за праћење промене амбијенталне температуре помоћу композитног биофилма ГН-800-НА праћењем промене импедансе са променом температуре на константној РВВ од 50% у опсегу фреквенција од 42 Hz до 1 MHz (Слика 40 а). Уочљива је значајна промена облика зависности импедансе од фреквенције. За разлику од прахова ЕП-400 и ГН-800, импеданса споро опада са повећањем фреквенције у фреквенцијском опсегу од 42 Hz–0,1 MHz и креће драстично да пада са порастом фреквенције у опсегу 0,1–1 MHz. Импеданса се смањује са повећањем температуре што поново потврђује негативну температурску карактеристику композитног биофилма ГН-800-НА. Промена импедансе је у складу са променом електричног отпора те се и промена електричног отпора и промена импедансе могу користити за праћење промене температуре. Са повећањем температуре дошло је до смањења полупречника Најквистових дијаграма (Слика 40 б) што је индикација негативне температурске карактеристике композитног биофилма. Полукругови у Најквистовим дијаграмима потичу од релаксационих процеса који могу бити кондукција унутар зрна или кондукција на граници зрна као и ефекат отпора електроде на укупну импедансу <sup>166</sup>. Код нанопрахова најдоминантнији је утицај кондукције на граници зрна, те се може претпоставити да је и у случају композитног биофилма доминантан релаксациони процес кондукција на површи зрна. На слици 41 а приказана је зависност реактансе од фреквенције наизменичне струје и може се закључити да са повећањем фреквенције долази до промене максимума реактансе са фреквенцијом. Смањење реактансе са повећањем температуре је у складу са НТК карактеристиком. Пад и имагинарне и реалне компоненте импедансе са повећањем температуре може да се користи за праћење промене амбијенталне температуре. Промена положаја максимума је индикација промене релаксационе фреквенције са температуром <sup>95</sup>. Релаксациона фреквенција расте са порастом температуре, док реални део импедансе опада (Слика 41 а). Најквистови дијаграми фитовани су помоћу електричног кола као и у случају ЕП-400 и ГН-800 које се састоји од отпорника и паралелно постављеног елемента константне фазе. Отпор зрна пада са повећањем температуре, што је у складу са НТК карактеристиком (Слика 41 б).

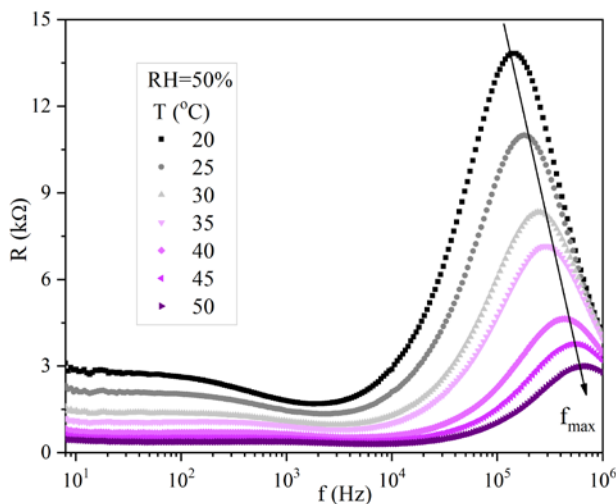


(a)

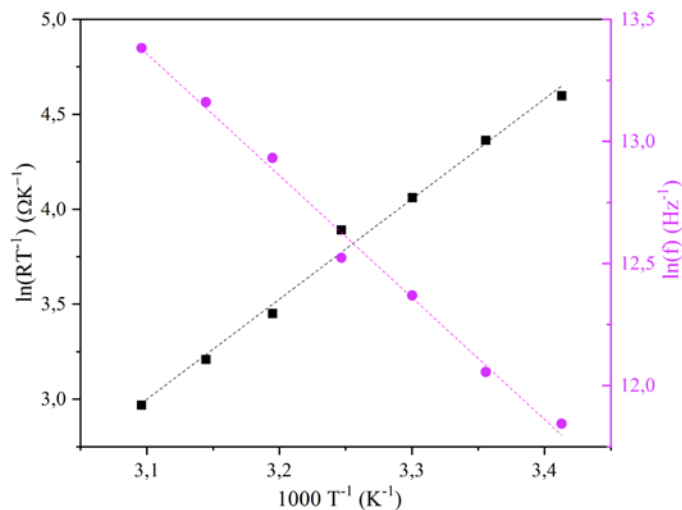


(б)

Слика 40. (а) Промена импедансе са фреквенцијом и температуром, (б) Највистови дијаграми при промени температуре (ГН 800-НА)



(a)



(б)

Слика 41. (а) Промена имагинарног дела импедансе са температуром и фреквенцијом и (б) промена отпора границе зрна и релаксационе фреквенције са температуром (ГН 800-НА)

Параметри фитовања Најквистових кривих дати су у табели 13. Из табеле се може видети да са порастом температуре долази до смањења вредности отпора и коефицијента  $n$ , да је вредност капацитивности била релативно константна и да је са порастом температуре дошло и до повећања релаксационе фреквенције.

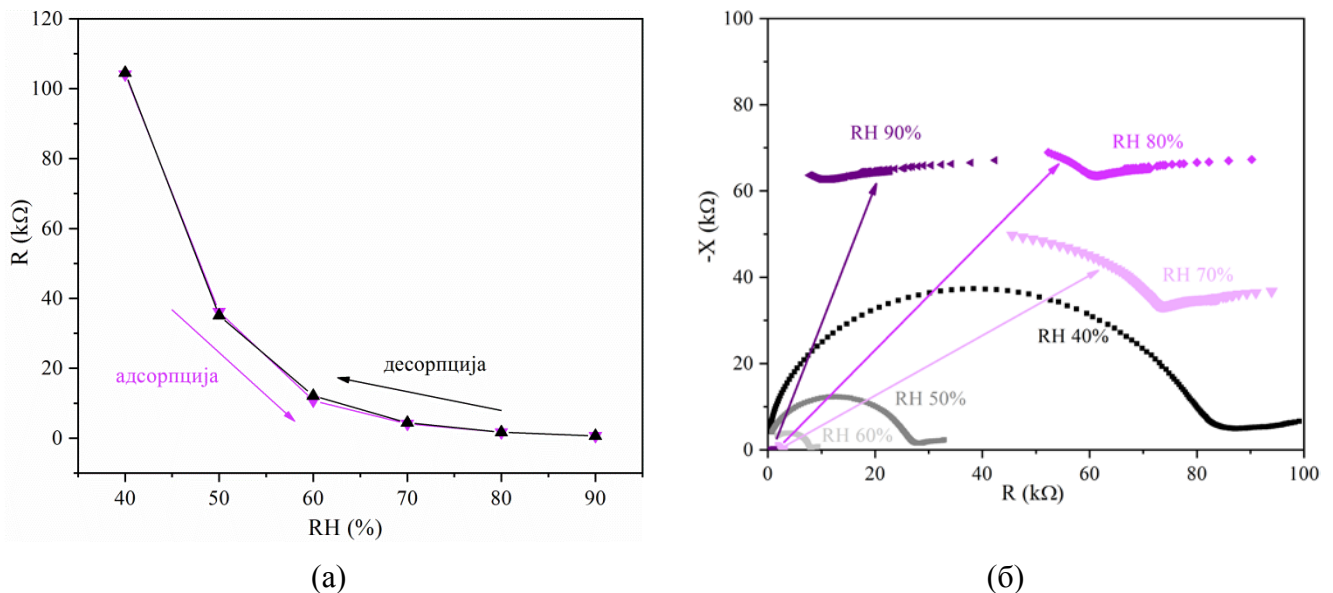


Табела 13. Параметри фитовања Најквистових кривих за узорак ГН-800-НА

T (°C)	RH	R ( $\Omega$ )	$p \cdot 10^{-11}$	n	C ( $\cdot 10^{-12}$ F)	f ( $\cdot 10^6$ Hz)
20	50%	29049	5,5306	0,97516	39,3714	0,874355
25		23393	6,1343	0,96836	39,5227	1,0816
30		17573	6,042	0,96826	38,4903	1,47844
35		15072	6,0611	0,96827	38,4278	1,72657
40		9865,1	7,1726	0,9588	39,0301	2,59716
45		7873,9	6,6864	0,96391	38,9146	3,2636
50		6285,2	7,2974	0,95892	39,0505	4,07431

#### 4.4.5. Сензорске карактеристике биокомпозита никл-манганит-натријум-алгинат као сензора влаге

Испитане су и могућности мерења промене релативне влажности ваздуха праћењем промене DC електричног отпора и импедансе ГН-800–натријум-алгинат (ГН-800-НА) биокомпозитног филма. Промена отпора са РВВ на температури од 25 °C при повећању влаге од 40% до 90% приказан је на слици 42 а. Уочљиво је да долази до смањења отпора са повећањем РВВ (са 103 k $\Omega$  на 40% до 0,7 k $\Omega$  на 90% РВВ). До истог закључка се може доћи посматрањем Најквистових дијаграма (Слика 42 б), где са повећањем РВВ долази до смањења полукругова. На малим вредностима РВВ по облику Најквистових дијаграма евидентно је да је доминантан ефекат границе зрна уз ефекат отпора електроде на нижим фреквенцијама, док се при повећању влаге овај ефекат утицаја границе зрна видно смањује и остаје видљив утицај отпора електроде. Слика 42 а садржи адсорпционе и десорпционе криве при промени РВВ са 40 на 90% и може се уочити врло благи хистерезис (око 1,5%), који је карактеристичан за мезопорозне материјале <sup>166</sup>.

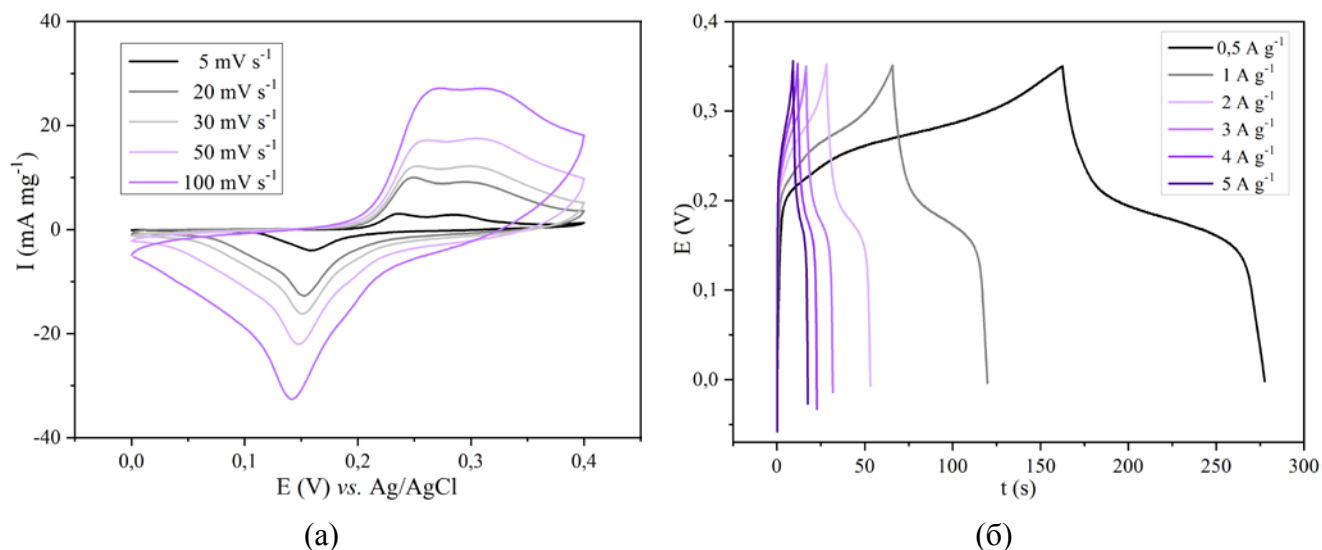


Слика 42. (а) Најквистови дијаграми филма ГН-800-НА на различитим вредностима РВВ и (б) Промена отпора филма ГН-800-НА са релативном влажношћу ваздуха

## 4.5. Електрохемијска својства испитиваних материјала

### 4.5.1. Испитивање електрохемијских својстава никл-манганита на никл-мрежици

На основу многобројних научних радова<sup>124,167–178</sup> где је као подлога за металне оксиде у сврху испитивања суперкондензаторских својстава коришћена никл-мрежица, испитан је никл-манганит синтетисан глицин-нитратном методом и калцинисаним на 800 °С на подлози од никл-мрежице у 6 М КОН. Претходно је никл-мрежица ултразвучно третирана у воденом раствору 1 М НСl, етанолу и дестилованој води током 30 минута у циљу чишћења површине од формираних оксида. Цикловолтамограми NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> су снимљени при брзинама од 5, 20, 30, 50 и 100 mV s<sup>-1</sup> (Слика 43 а). На ЦВ види се присуство два анодна пика на 0,26 и 0,30 V као и присуство катодног пика на 0,15 V, као и повећавање површине цикловолтамограма са повећањем брзине поларизације. ГСЦ криве су снимљене при брзинама пуњења и пражњења од 0,5, 1, 2, и 5 A g<sup>-1</sup> (Слика 43 б). Нелинеарност кривих галваностатског циклирања указује на то да се на електроди дешава реакција која је фарадејски, дифузионо контролисан процес<sup>99</sup>.



Слика 43. (а) Цикловолтамограми при различитим брзинама поларизације и (б) ГСЦ криве при различитим густинама струје узорка ГН-800 у 6 М КОН на никл-мрежици као супстрату

Вредности капацитивности које су добијене из цикловолтамограма и кривих галваностатског циклирања (Слика 43 а и б) дати су у табели 14. Израчунате вредности капацитивности NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> су релативно високе, са максималном вредношћу од 232 F g<sup>-1</sup> при густини струје од 0,5 A g<sup>-1</sup>.

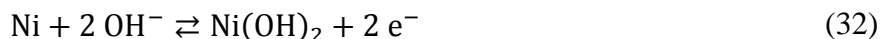
Међутим, у даљем испитивању материјала примећено је доста проблема у раду са никл-мрежицом. Очигледни проблем било је упоран раст струје пика на цикловолтамограмима. Са сваким циклусом интензитет оксидоредукционих пикова је растао, што се на први поглед може посматрати као уобичајено мењање структуре активног материјала са циклирањем. Међутим, упоран раст који није престајао ни након неколико десетина циклуса била је индикација да никл-мрежица можда није адекватан избор као подлога за активни материјал.

Табела 14. Вредности капацитивности пуњења израчунатих преко ЦВ и ГСЦ кривих за узорак ГН-800 у 6 М КОН на никл-мрежици као супстрату

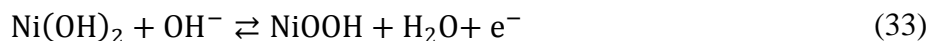
ГН-800			
ЦВ		ГСЦ	
$v$ (mV s <sup>-1</sup> )	C (F g <sup>-1</sup> )	I m <sup>-1</sup> (A g <sup>-1</sup> )	C (F g <sup>-1</sup> )
5	172	0,5	232
20	157	1	187
30	147	2	159
50	136	3	142
100	113	4	135
/	/	5	131

Показало се да никл-мрежица може утицати на електрохемијска мерења сопственим оксидоредукционим реакцијама. У раду<sup>101</sup> наводе да се никл-мрежица користи као електрода у испитивању суперкондензатора јер је никл постојан у растворима база јер брзо формира пасивни оксидни слој<sup>179</sup>. Међутим, овај оксидни слој може бити пасиван у амбијенталним условима, док на одређеним потенцијалима може бити електрохемијски активан.

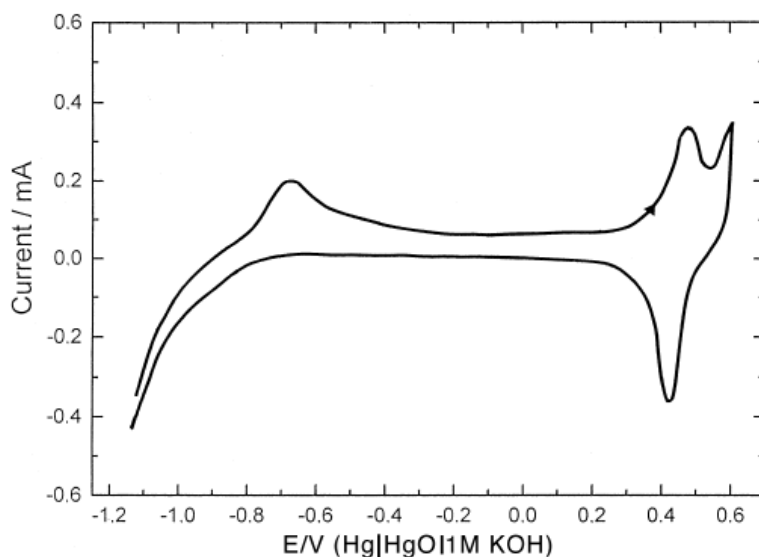
Циклирањем никл-мрежице у 0,5 М КОН Грден и сарадници утврдили су да се на цикловолтаграму металног никла појављују анодни пик на 0,2–0,4 V vs. RHE (–0,75 V vs. Ag/AgCl) и катодни пик на –0,12–0,12 V vs. RHE који потичу од оксидације металног никла до никла оксидационог стања Ni<sup>2+</sup> у форми α-Ni(OH)<sub>2</sub> (32)<sup>101</sup>:



Овај пик испитивали су Алсабет и сарадници<sup>180,181</sup> као и Сегје и сарадници<sup>182</sup> који су испитали електрохемијску оксидацију никла у раствору 1 М КОН. Што је електрода држана на негативнијим потенцијалима и што је дужа држана на негативним потенцијалима, пик на –0,7 V који потиче од оксидације никла у никл-хидроксид био је већи. То указује да добијање слоја никл-хидроксида зависи од претходног третмана никла. Никл је реактиван са кисеоником и врло брзо у додиру са кисеоником настаје пасивизирајући слој састављен од NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и других никлових оксида. Држањем на негативном потенцијалу постиже се растварање никлових оксида до металног никла те је метал затим слободан да интерагује са хидроксилним групама из базног електролита и тиме награди никл-хидроксид на потенцијалу од око –0,7 V (једначина 32). Даљим повећањем потенцијала појављује се анодни пик на око 0,4 V и њему кореспондентан катодни пик на 0,14 V који потичу од трансформације никл-хидроксида у никл-оксихидроксид при чему никл прелази из Ni<sup>+2</sup> оксидационог стања у Ni<sup>+3</sup> оксидационо стање (једначина 33):



Пик који потиче од ове реакције испитали су и Алсабет и сарадници<sup>183</sup> као и Лајонс и сарадници<sup>184</sup>. Електрохемијску оксидоредукцију никла испитивали су многи истраживачи<sup>179,185–190</sup>. Горенаведена реакција оксидације никл хидроксида користи се у никл-метал-хидрид батеријама<sup>191–193</sup>.



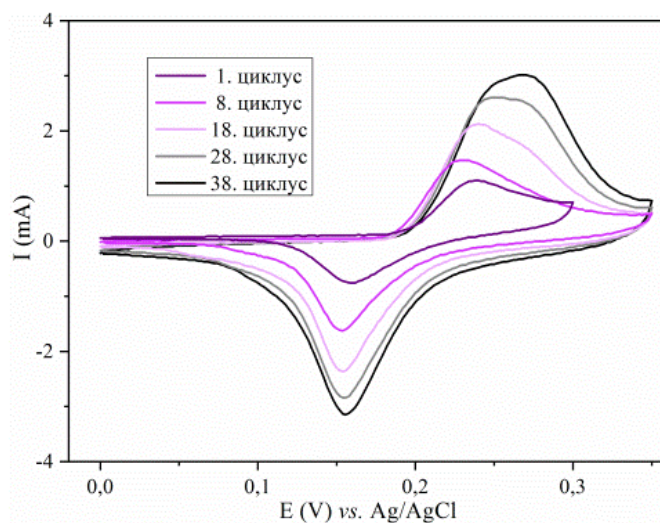
Слика 44. Цикловолтамограм никла у 1 М КОН. Брзина поларизације:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Електрода је држана на крајњем катодном потенцијалу током 60 секунди. Репродуковано из рада Сеџе и сарадника<sup>182</sup> уз дозволу. Издавач: Elsevier

Многи истраживачи наводе комбиновано, "синергијско" деловање никл-мрежице и испитиваног активног материјала у електрохемијском складиштењу енергије, чиме истичу да је баш никл-мрежица, њена проводљивост и специфична површина оно што појачава капацитивна својства<sup>194,195</sup>. Међутим, оно што је проблематично у овој премиси је да је немогуће сазнати у којој мери струјни одговор потиче од оксидоредукције никл-мрежице, а у ком од оксидоредукције активног материјала. Овај проблем се посебно истиче када се никл-мрежица користи као супстрат за материјале који су на бази никла, те оксидоредукционе реакције могу потицати и од активног материјала и од супстрата. У сваком случају, у електрохемијској пракси треба користити супстрате који дају електрохемијски одговор довољно мали да буде занемарљив у односу на одговор испитиваног материјала<sup>100</sup>.

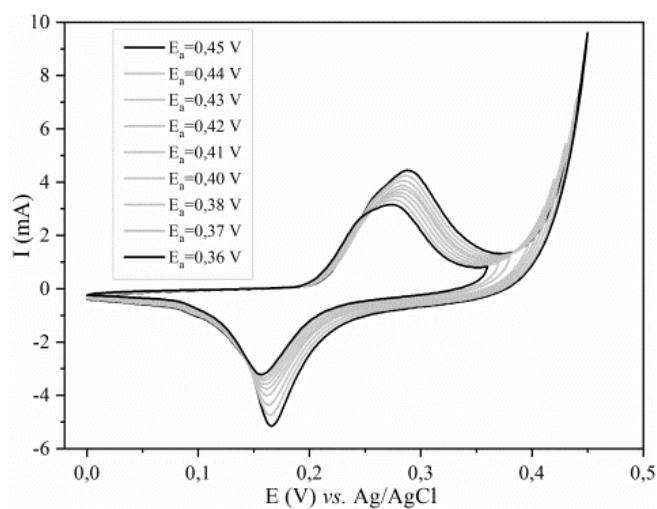
Да би био испитан утицај никл-мрежице, извршено је циклирање цикличном волтаметријом никл-мрежице која претходно није третирана растворима киселина, у 6 М КОН воденом раствору. Након снимања првог циклуса, цикловолтамограм није садржао никакве пикове, али већ након првог циклирања почели су да се појављују пикови на око 0,2 V, који су расли са бројем циклуса током циклирања у опсегу потенцијала 0 V–0,4 V (Слика 45 а). Утврђено је да је интензитет пика све већи што се више задирало у позитивне потенцијале то јест у реакцију еволуције кисеоника, као и у негативне потенцијале, у реакцију еволуције водоника (Слика 45 б и в).

Овим испитивањем потврђено је да циклирање никл-мрежице која претходно није третирана киселинама или растворима киселина доводи до појаве оксидоредукционих пикова на цикловолтамограму. Струјни одговор није занемарљив те је зато закључено да никл-мрежица не може бити адекватан избор за испитивање никл-манганита.

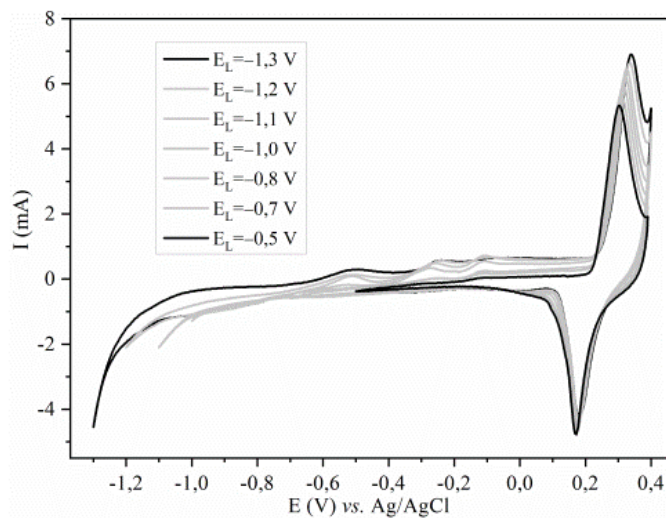
(a)



(б)



(в)



Слика 45. Циклирање никл-мрежице (а) током више циклуса, (б) испитивање анодне границе интервала потенцијала, (в) испитивање катодне границе материјала у 3 М КОН, брзина поларизације:  $20 \text{ mV s}^{-1}$

Никл-мрежица може узроковати и друге проблеме у експерименталном раду истраживача. Један од њих је процена електрохемијски активне површине (ECSA, енг. *electrochemically active surface area*). Наиме, у многим истраживањима користи се никл-мрежица површине 0,5-1 cm<sup>2</sup> али будући да је порозна, њена површина је заправо вишеструко већа. Вредно је поменути да коришћење никл-мрежице без израчунавања њене реалне величине уноси фундаменталну грешку у процену каталитичких својстава материјала приликом испитивања електрокатализе HER и OER реакција јер је најчешће коришћени параметар за упоређивање катализатора густина струје по јединици површине. Коришћење геометријске површине има за последицу озбиљно прецењивање густине струје<sup>196,197</sup>. Површина супстрата се зато треба измерити помоћу методе капацитета двојног електричног слоја или помоћу неке сличне методе<sup>184</sup>, од којих свака уноси одређене грешке у прорачун. Вредно је напоменути и да на ECSA утиче и начин чишћења мрежице. Третирање никл-мрежице хлороводоничном киселином изазива ецовање мрежице као и повећање храпавости површине. Повећавање храпавости повећава електрохемијски активну површину, што повећава и електрохемијску активност<sup>101</sup>.

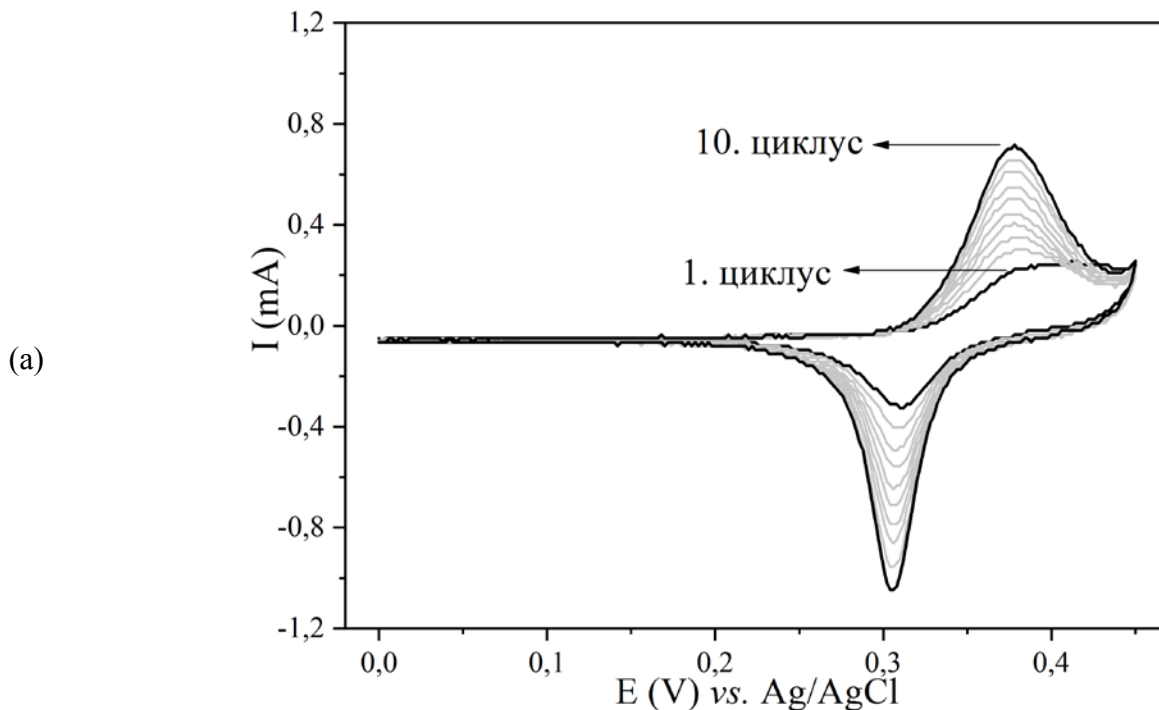
Током извођења експеримената са никл-мрежицом као супстратом такође се показало да је тешко контролисати масу материјала који је нанесена на никл-мрежицу. Наиме, у електрохемијској пракси је утврђено да електрохемијска активност зависи од електродне масе и дебљине слоја, те да је неопходно да се мерења врше онолико униформно колико је то максимално могуће<sup>100</sup>. Релативно густа паста која се уобичајено прави за наношење активног материјала на електроду од стакластог угљеника или нерђајућег челика уобичајено садржи 20 mg активног материјала диспергованог у 100 µl етанола<sup>198</sup>. Одређена запремина електродног мастила наноси се на електроду, што омогућава тачно подешавање масе активног материјала на електроди. Овај начин рада се не може применити на никл-мрежици. Наиме, будући да је никл-мрежица порозна, густа паста се на њу не може нанети равномерно. Стога је било потребно да се мастило разреди етанолом око 5 пута и да се тако добијено мастило прелије преко никл-мрежице. Након овог поступка електроде су осушене. На тај начин, на никл-мрежици је остајало онолико материјала колико се "закачило" при преливању. Мерењем масе никл-мрежице пре и после наношења материјала одређивана је маса материјала на електроди, тако да је на никл-мрежици остајало по 2-3 mg материјала. На овај начин није било могуће прецизно извести депозицију одређене количине материјала на стакластом угљенику.

Истраживачи наводе различите процесе за чишћење никл-мрежице. Углавном се наводи одмашћивање у ацетону, ултразвучно третирање у хлороводоничној киселини, чија концентрација варира од 0,1 М до 6 М<sup>168,169,199-203</sup> док дужина третмана варира од 10 минута до 30 минута, затим ултразвучно третирање етанолом, испирање етанолом, ултразвучно третирање дејонизованом водом, испирање дејонизованом водом или комбинација ових поступака. Грден<sup>101</sup> је у свом раду испитао утицај различитих третмана на никл-мрежицу. Од третмана испитао је: ецовање (третирање раствором киселина, у његовом раду у случају је мешавина концентроване азотне, сумпорне и фосфорне киселине), редуковање помоћу гасног водоника, и електрохемијску пасивизацију. Утицај наведених метода упоредио је са резултатима испитивања никл-мрежице у стању у којем је купљена. На основу XPS спектроскопије, Грден је утврдио да је купљена никл-мрежица по саставу никл пресвучен слојем никл оксида, NiO. Други аутори наводе да се на површини купљене никл-мрежице могу наћи и други оксиди никла<sup>182</sup>. Ецовањем је уклоњен спољашњи слој никл-оксида те је састав површине након овог третмана метални никл. Ецовањем се повећава храпавост површине, што би требало да појача активност. Будући да се ецовањем губи маса никл-мрежице, количина масе која се губи зависи од дужине ецовања, као и од количинских односа и концентрација киселина у раствору киселина. Редуковањем купљене никл-мрежице у атмосфери водоника оксиди на површини мрежице су редуковани до металног никла али и након редукације је остало оксидованих врста на површини.

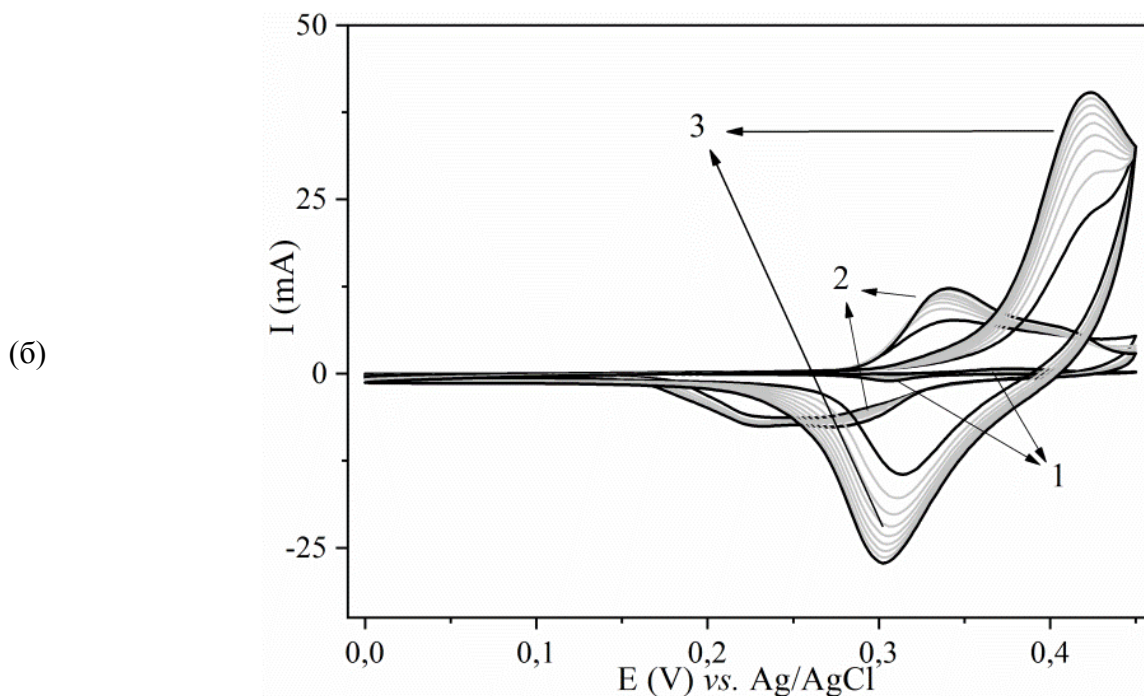
Електрохемијском пасивизацијом никл-мрежице која је извршена током 240 циклуса између потенцијала 1 и 1,6 V vs. RHE никл-мрежица је у потпуности била пресвучена никл хидроксидом, Ni(OH)<sub>2</sub>, те је сав никл био у оксидационом стању Ni<sup>2+</sup>.

Да би био испитан утицај "чишћења" никл-мрежице, извршен је третман у 1 М раствору хлороводоничне киселине у ултразвучном купатилу током 10 и 30 минута, који је праћен испирањем етанолом и дестилованом водом. Након сушења никл-мрежице извршено је циклирање у 3 М КОН у опсегу потенцијала од -0,5-0,4 V и резултати су упоређивани са резултатима нетретиране никл-мрежице. Нетретирана никл-мрежица на почетку није показала пикове у ЦВ, али је са сваким циклусом дошло до пораста пика (Слика 46 а). Никл-мрежица третирана током 10 и 30 минута показала је пикове на цикловолтамограмима, и то утолико веће што је чишћење трајало дуже (Слика 46 б). Пикови потичу од оксидације никла из Ni<sup>2+</sup> у Ni<sup>3+</sup> оксидационо стање<sup>183</sup>. Сви ови проблеми доводе до закључка да пре свега чишћење у етанолу и хлороводоничној киселини изазива корозију никл-мрежице, као и да никл-мрежица, очишћена или не, није инертна као подлога већ се на позитивним потенцијалима од 0,3 V дешава оксидација никла што утиче на укупан резултат.

У литератури су наведени други проблеми са коришћењем никл-мрежице, као што је коришћење никл-мрежице као део хидротермалне синтезе, што изазива оксидацију никл-мрежице, затим различитост чистоћа комерцијално доступних никл-мрежица<sup>196,204</sup>. Проблем је и начин на који се никл-мрежица користи као део експерименталне конфигурације. Наиме, ако је уроњена у електролит, електролит се пење уз мрежицу што повећава број електрохемијски активних места. Ако се држи гвозденим држачем, гвозђе може да се раствори, или ако се држи платинским, платина може учествовати у реакцији еволуције кисеоника која се дешава на позитивним потенцијалима. Када се узме у обзир да никл-манганит може показивати пикове на цикловолтамограму у опсегу потенцијала у којем и никл-мрежица јер електроактивност оба материјала потиче од оксидације никл-врста, онда је немогуће разлучити који удео добијене струје потиче од подлоге, а који од активног материјала. Стога су поновљена мерења користећи стакласти угљеник као подлогу за активни материјал.







Слика 46. Цикловолтамограми никл-мрежице (а) нетретиране и (б) третиране са 1 М НСl и етанолом током 10 и 30 минута. Снимано у 3 М КОН, брзина поларизације:  $20 \text{ mV s}^{-1}$

#### 4.5.2. Електрохемијска својства никл-манганита и угљеничног аерогела на електроди од стакластог угљеника

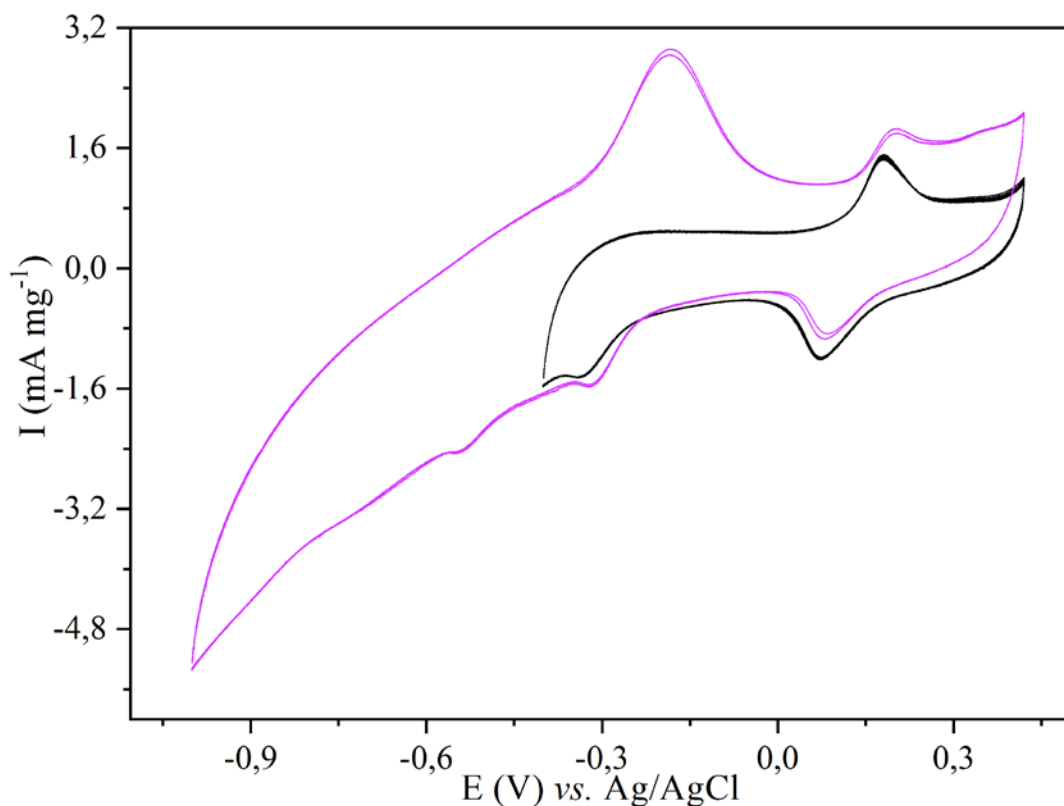
Електрохемијска својства узорка ГН-800 испитана су на електроди од стакластог угљеника у следећим електролитима: 2 М LiOH, 6 М КОН, 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. У раду Женг и сарадника где је употребљавано више различитих електролита, материјали су показали најбоље перформансе у 6 КОН<sup>205</sup>.

Пре добијања финалних цикловолтамограма било је потребно активирати материјале циклирањем у ширем опсегу потенцијала.

##### 4.5.2.1. Никл-манганит синтетисан глицин-нитратном методом циклиран у калијум-хидроксиду

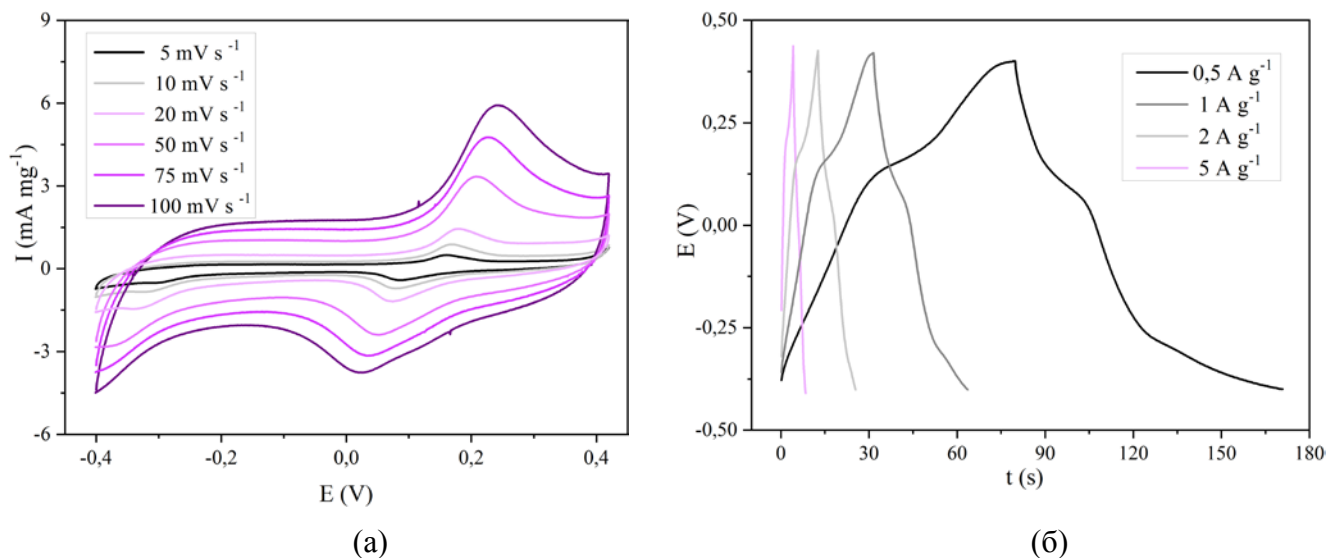
Никл-манганит синтетисан глицин-нитратним поступком и калцинисањем на 800 °С (ГН-800) испитан је помоћу метода цикловолтаметрије и галваностатског циклирања. За активацију материјала било је потребно вршити цикличну волтаметрију током 10 циклуса у опсегу потенцијала од  $-1,2-0,4 \text{ V}$ . ЦВ у ширем опсегу као и ЦВ у ужем опсегу узорка ГН-800 у 6 М КОН приказани су на слици 47. Са циклирањем у ширем опсегу дошло је до појаве катодног пика на 0,2 V и анодног пика на  $-0,2 \text{ V}$ . Почевши од  $-0,4 \text{ V}$  па све до потенцијала  $-1,2 \text{ V}$  дешава се реакција редукције кисеоника, док на  $-1,2 \text{ V}$  креће реакција еволуције водоника, HER. Након стабилизације волтамограма у ширем интервалу отпочето је са циклирањем материјала у ужем опсегу потенцијала,  $-0,4-0,4 \text{ V}$ .





Слика 47. ЦВ узорка ГН-800/GCE у ширем и ужем интервалу потенцијала у 6 М КОН снимљен при брзини поларизације од  $20 \text{ mV s}^{-1}$

ЦВ узорка ГН-800 у 6 М КОН снимљени су са брзинама поларизације од 5, 10, 20, 50, 75 и  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (Слика 48 а). На ЦВ је присутан катодни пик на  $0,27 \text{ V}$  и кореспондентни анодни пик на  $0,05 \text{ V}$ . Са повећањем брзине поларизације долази до померања катодног пика ка позитивнијим потенцијалима као и померања анодног пика ка негативнијим потенцијалима, што је слично резултатима које су за никл-манганат добили Динеш и сарадници<sup>206</sup>. Ово понашање карактеристично је за електрохемијске дифузионо-контролисане процесе<sup>207</sup>. Динеш и сарадници наводе да пикови на ЦВ настају од оксидације и редукције никла и мангана. Са друге стране, посматрајући електрооксидацију никла у алкалним срединама, на основу сличности облика и позиција пикова који потичу од оксидације никла у алкалној средини<sup>183-186,190</sup>, може се закључити да пик на ЦВ ГН-800 потиче од трансформације никл-хидроксида у никл оксихидроксид. Стога је активација у негативним потенцијалима имала за циљ формирање никл хидроксида на површини материјала, који би се затим оксидовао у никл-оксихидроксид на позитивнијим потенцијалима. На основу интеграла површине ЦВ израчунате су капацитивности и они износе од 47 до  $30 \text{ F g}^{-1}$  за брзине поларизације од 5 до  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Са повећањем брзине поларизације долази до смањења капацитивности материјала као што је и очекивано<sup>208</sup>, будући да са бржом поларизацијом нема довољно времена да се одвију дифузионе реакције које су заслужне за акумулацију наелектрисања.



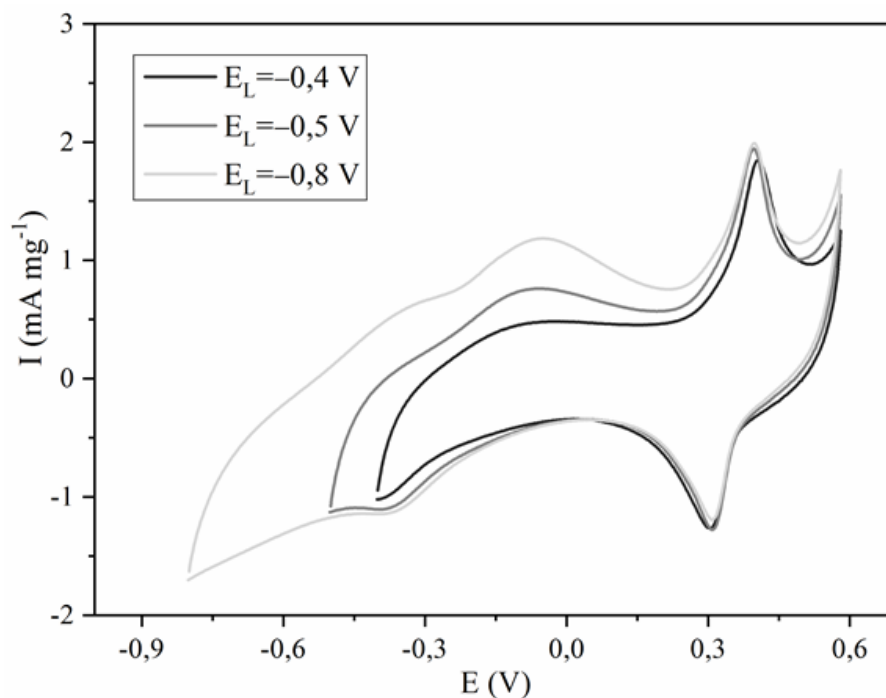
Слика 48. (а) ЦВ ГН-800/GCE на различитим брзинама поларизације и (б) криве ГСЦ ГН-800/GCE

ГСЦ криве пуњења са брзинама пуњења и пражњења од 0,5, 1, 2 и 5  $\text{A g}^{-1}$  (Слика 48 б). На основу нелинеарности ГСЦ криве као и појаве пикова на ЦВ може се закључити да се овај материјал понаша као батеријски а не као капацитивни материјал<sup>99</sup>. Резултати ће упркос томе бити приказани у  $\text{F g}^{-1}$  будући да је научни циљ ове дисертације комбинација никл-манганита са угљеничним материјалом чиме се добија хибридни суперкондензатор. Капацитивности износе од 58 до 30  $\text{F g}^{-1}$  за брзине пуњења и пражњења од 0,5 до 5  $\text{A g}^{-1}$ . Капацитивности израчунате преко ЦВ и преко ГСЦ кривих се добро уклапају. Сандија и сарадници<sup>209</sup> постигли су 250  $\text{F g}^{-1}$  на 1  $\text{A g}^{-1}$  за никл-манганит синтетисан сол-гел методом и калцинираним на 300 °C на графитном листу као супстрату у 3,5 М КОН.

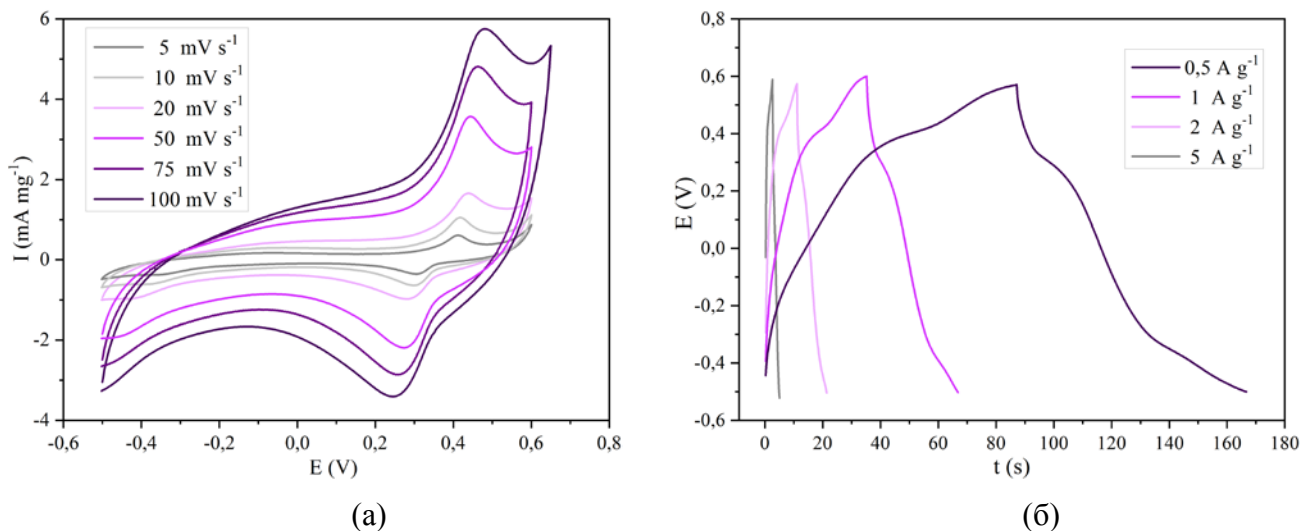
#### 4.5.2.2. Никл-манганит синтетисан глицин-нитратном методом циклиран у литијум-хидроксиду

Као други базни електролит испитан је 2 М LiOH. Гурав и сарадници су у раду<sup>210</sup> показали да капацитивност кобалт-метал органских структура на супстрату од нерђајућег челика опадају у редоследу: 1 М LiOH > 1 М NaOH > 1 М КОН. Такође су показали да је највећа капацитивност постигнута са 2 М у односу на 1, 3 и 4 М LiOH. Сурја и сарадници<sup>106</sup> су такође добили боље резултате капацитивности никл-манганита у 2 М LiOH него у 2 М КОН. Као и у 6 М КОН, у 2 М LiOH било је потребно активирати материјал у ширем опсегу потенцијала (од -0,8 до 0,6 V) (Слика 49). Након активације материјала, када су интензитети пикова у опсегу позитивних потенцијала показали устаљену вредност, изабрано је да област циклирања буде између -0,5 и 0,6 V да би се избегла реакција редукције кисеоника која почиње на око -0,5 V у смеру ка негативнијим потенцијалима.

Снимљени су ЦВ на различитим брзинама поларизације (Слика 50 а). Након активације дошло је до појаве катодног и анодног пика на 0,45 и 0,25 V који потичу од редукције и оксидације никла и мангана у  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ <sup>182-184</sup>.



Слика 49. ЦВ узорка ГН-800/GCE у 2 М LiOH са фиксираним анодним границом и различитим катодним границама



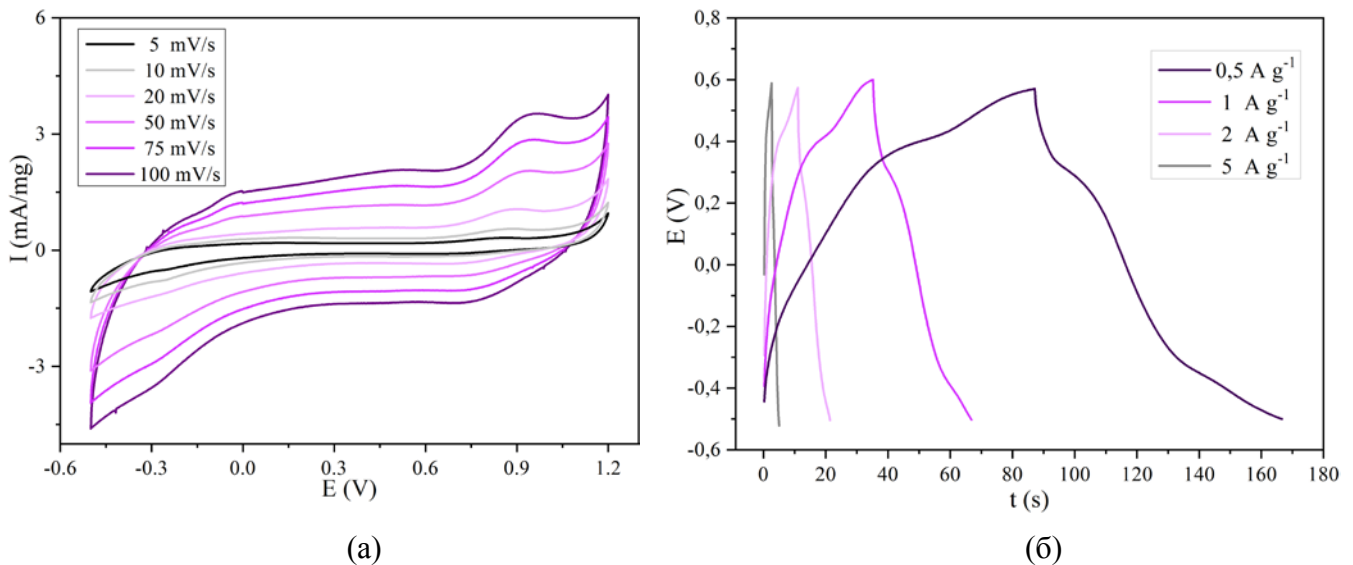
Слика 50. (а) ЦВ ГН-800/GCE на различитим брзинама поларизације и (б) ГСЦ криве у 2 М LiOH

Примећује се да су редокс пикови боље дефинисани у 2 М LiOH него у случају 6 М КОН као електролита. Као и у случају циклирања у 6 М КОН, дошло је до помераја пикова са променом брзине поларизације. Још једна разлика између електрохемијске активности у 6 М КОН и 2 М LiOH је већи опсег циклирања. Док се у случају циклирања у 6 М КОН реакција еволуције кисеоника (енг. OER) дешавала већ на 0,45 V, у случају циклирања у 2 М LiOH опсег је проширен до 0,62 V, те је и опсег потенцијала за галваностатско циклирање повећан до ове вредности. Разлог је то што почетак реакције еволуције кисеоника зависи од рН средине. Капацитивности су израчунате интегралењем површине ЦВ. При смањењу брзине поларизације

са 100 на  $5 \text{ mV s}^{-1}$  дошло је до раста капацитивности са 25 до  $45 \text{ F g}^{-1}$ . ГСЦ криве (Слика 50 б), су као и у случају циклирања у 6 М КОН, нелинеарне и, као и цикловолтамограми, указују да се ГН-800 понаша као батеријски материјал<sup>99</sup>. На основу ових кривих израчунати су капацитети пуњења и пражњења и они се мењају од  $40 \text{ F g}^{-1}$  за густину струје од  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  до  $10 \text{ F g}^{-1}$  за густину струје од  $5 \text{ A g}^{-1}$ . Капацитивности израчунате преко ЦВ и преко ГСЦ се добро уклапају. На основу ЦВ и ГСЦ кривих ГН-800 у 6 М КОН и 2 М LiOH може се закључити да у оба електролита ГН-800 учествује у дифузионо-контролисаним оксидоредукционим реакцијама у алкалној средини. Израчунате капацитивности су доста сличне у оба испитана алкална електролита.

#### 4.5.2.3. Никл-манганит синтетисан глицин-нитратном методом циклиран у натријум-сулфату

ГН-800 такође је испитан и у неутралном електролиту, тј. у 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Слика 51 а и б садржи ЦВ и ГСЦ криве, респективно. Прва велика разлика у односу на електрохемијско понашање овог материјала у базним електролитима је да је опсег потенцијала далеко шири јер су у неутралним електролитима почечи реакције еволуције кисеоника и водоника на позитивнијим и негативнијим потенцијалима, редом. Интервал потенцијала је од  $-0,5 \text{ V}$  до  $1,2 \text{ V}$  те је укупна разлика потенцијала при циклирању  $1,7 \text{ V}$ . Облик ЦВ је такође другачији и показује четвртаст облик налик на ЦВ капацитивних материјала, са том разликом да су присутни катодни пик на  $0,8 \text{ V}$  и анодни пик на  $1 \text{ V}$  који су доста слабо наглашени. Може се закључити да при циклирању у 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  процес складиштења није чисто батеријски, дифузиони, већ је донекле и капацитиван. Из интеграла ЦВ израчунате су вредности капацитивности за различите брзине поларизације. График показује да је капацитивност пала са  $50 \text{ F g}^{-1}$  при брзини поларизације од  $5 \text{ mV s}^{-1}$  на  $20 \text{ F g}^{-1}$  при брзини поларизације од  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . ГСЦ криве потврђују да материјал показује оба механизма складиштења наелектрисања јер на њима није присутан плато већ њихов облик више подсећа на облик пуњења и пражњења капацитивних материјала, с тим што је присутна и блага нелинеарност. Капацитивности израчунате из ГСЦ кривих износе од  $70 \text{ F g}^{-1}$  при густини струје од  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  до  $30 \text{ F g}^{-1}$  при густини струје од  $5 \text{ A g}^{-1}$ .

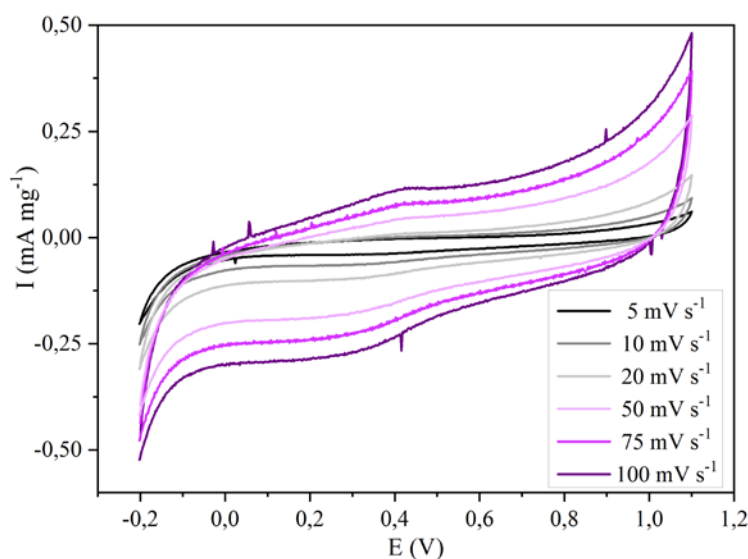


Слика 51. (а) ЦВ при различитим брзинама поларизације и (б) ГСЦ криве ГН-800/GCE у 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Санкар и сарадници <sup>43</sup> су испитали никл-манганит синтетисан глицин-нитратном методом са сагоревањем и калцинисањем на 800 °C у 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на супстрату од нерђајућег челика и добили су капацитивност од око 60 F g<sup>-1</sup> при брзини поларизације од 20 mV s<sup>-1</sup> с тим што волтамограм њиховог материјала нема пикове већ има облик карактеристичан за псеудокапацитивне материјале. Ови аутори приписују електрохемијску активност никл-манганита интеркалацији и деинтеркалацији јона натријума из електролита.

#### 4.5.2.4. Никл-манганит синтетисан глицин-нитратном методом циклиран у сумпорној киселини

Узорак ГН-800 испитан је и у 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> као киселој средини под истим условима као и у претходним снимањима. Облик ЦВ указује да ГН-800 у киселој средини складишти наелектрисање капацитивним процесом (Слика 52). Добијене су ниске вредности специфичне струје на ЦВ те је евидентна ниска активност у овом електролиту. Иако је опсег потенцијала релативно широк, од -0,2 до 1,1 V, услед померања прага за реакцију еволуције кисеоника у киселим растворима, специфичне струје које су добијене су релативно ниске, те износе до максимално 500 μA mg<sup>-1</sup> на потенцијалу од 1,1 V при брзини поларизације од 100 mV s<sup>-1</sup>. Израчунате су капацитивности на основу интеграла ЦВ. Капацитивност се кретала од 5 F g<sup>-1</sup> за брзину поларизације од 5 mV s<sup>-1</sup> до 1,5 F g<sup>-1</sup> при брзини поларизације од 100 mV s<sup>-1</sup>. На основу ниских вредности капацитивности може се закључити да је материјал ГН-800 неактиван у 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, што је било и очекивано будући да нема литературе са експерименталним резултатима о својствима складиштења наелектрисања никл-манганита у сумпорној киселини.



Слика 52. ЦВ ГН-800/GCE у 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различитим брзинама поларизације

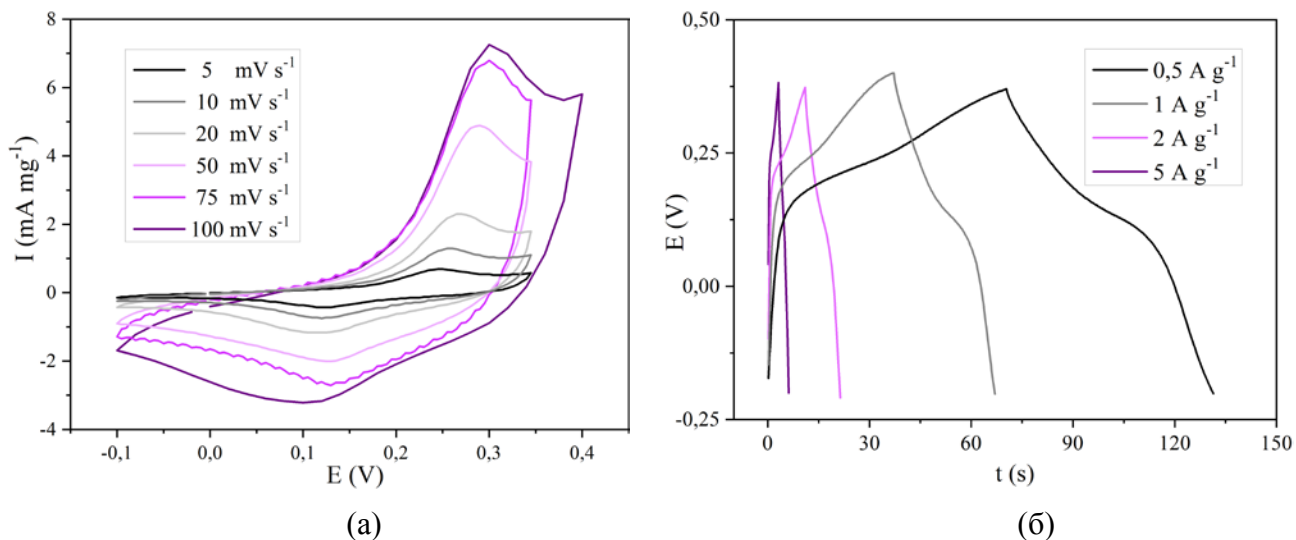
Све вредности капацитивности узорка ГН-800 израчунате из цикловолтамограма и кривих галваностатског циклирања за различите електролите налазе се у табели 15.

Табела 15. Капацитивност узорка ГН-800 у различитим електролитима, израчуната из цикловолтамограма и кривих галваностатског циклирања

Метода	Услови	C (F g <sup>-1</sup> )			
		6 М КОН	2 М LiOH	1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CV	5 mV s <sup>-1</sup>	47	45	50	5
	100 mV s <sup>-1</sup>	30	25	20	1,5
GSC	0,5 A g <sup>-1</sup>	58	40	70	
	5 A g <sup>-1</sup>	30	10	30	

#### 4.5.2.5. Никл-манганит синтетисан методом електропоређења циклиран у калијум-хидроксиду

Никл-манганит синтетисан методом електропоређења и калциниран током 4 h на 400 °C (ЕП-400) испитан је такође у 6 М КОН. Слика 53 а садржи ЦВ при различитим брзинама поларизације. Резултати су врло слични резултатима који су добијени циклирањем ГН-800 у 6 М КОН. Опсег потенцијала као и присуство катодног и анодног пика је аналогно понашању ГН-800 у 6 М КОН. Слика 53 б садржи снимљене ГСЦ криве при различитим густинама струје пуњења. Вредности капацитивности израчунате из ЦВ и ГСЦ кривих износе од 50 до 27 F g<sup>-1</sup> за брзине поларизације од 5 mV s<sup>-1</sup> до 100 mV s<sup>-1</sup> и од 62 до 25 F g<sup>-1</sup> за густине струје пуњења од 0,5 A g<sup>-1</sup> до 5 A g<sup>-1</sup>. Све вредности капацитивности узорка ЕП-400 израчунате из цикловолтамограма и кривих галваностатског циклирања налазе се у табели 16.



Слика 53. (а) ЦВ при различитим брзинама поларизације и (б) ГСЦ криве при различитим густинама струје ЕП-400/GCE у 6 М КОН

Табела 16. Капацитивност узорка ЕП-400 у различитим електролитима, израчуната из цикловолтамограма и кривих галваностатског циклирања

Метода	Услови	С ( $F g^{-1}$ )
		Електролит: 6 М КОН
CV	$5 mV s^{-1}$	50
	$100 mV s^{-1}$	27
GSC	$0,5 A g^{-1}$	62
	$5 A g^{-1}$	25

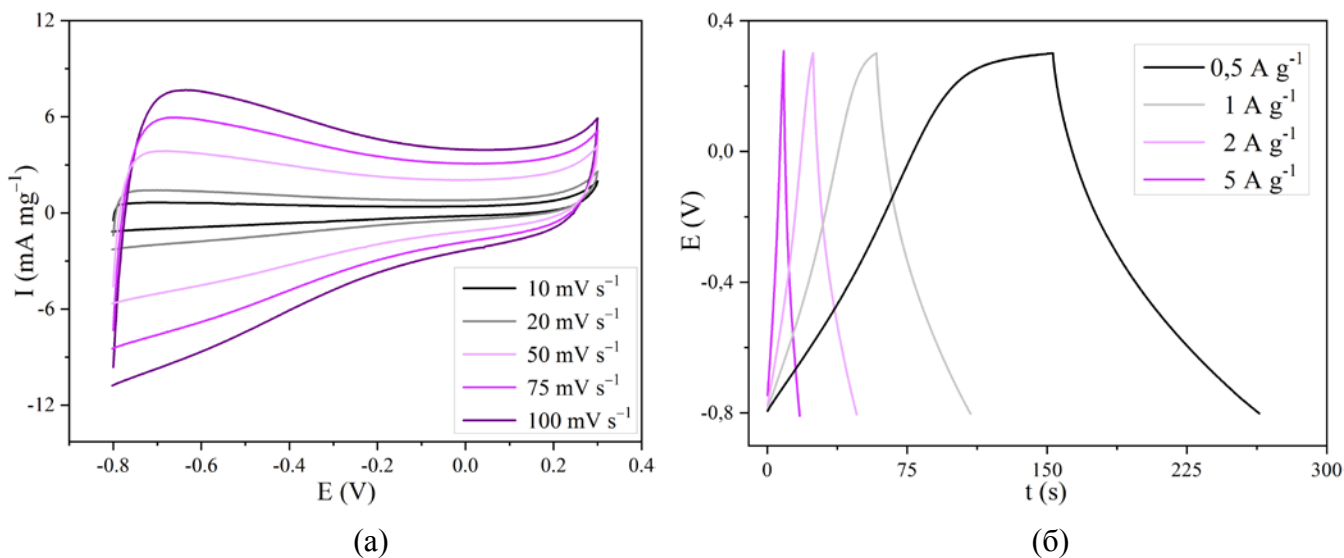
#### 4.5.2.6. Угљенични аерогел циклиран у калијум-хидроксиду

Материјали засновани на угљенику, као што је активирани угљеник, порозни угљеник, угљеничне нанотубе, графен, графен-оксид и друго генерално се користе као негативне капацитивне електроде у хибридним асиметричним кондензаторима због њихове велике специфичне површине и капацитивних својстава<sup>211</sup>.

Да би био склопљен хибридни суперкондензатор од никл-манганита и угљеничног материјала, угљенични аерогел синтетисан је и електрохемијски испитан у свим електролитима као и ГН-800.

Угљенични аерогел је електрохемијски испитан у 6 М КОН под истим условима као и ГН-800. Слика 54 а садржи цикловолтамограме снимљене при различитим брзинама поларизације. Облик ЦВ је четвртаст, што је карактеристично за угљеничне материјале то јест електрохемијске кондензаторе са двоструким електричним слојем<sup>99</sup>. Из интеграла ЦВ израчунате су капацитивности које износе од  $41 F g^{-1}$  за  $5 mV s^{-1}$  до  $37,5 F g^{-1}$  за  $100 mV s^{-1}$ . ГСЦ криве су потом снимљене при различитим густинама струје (Слика 54 б). Као што се може видети са слике, криве не показују присуство платоа. Овакав облик ГСЦ кривих је карактеристичан за угљеничне EDLC материјале<sup>99</sup>. Из ГСЦ кривих израчунате су капацитивности пуњења материјала и оне падају са  $70 F g^{-1}$  до  $42 F g^{-1}$  за густине струје пуњења од  $0,5 A g^{-1}$  до  $5 A g^{-1}$ . Добијени резултати су у складу са резултатима других истраживача. Сун и сарадници синтетисали су порозни угљеник од калијум-алгината и добили су капацитивности од  $279 F g^{-1}$  при густини струје пуњења од  $1 A g^{-1}$  у 6 М КОН<sup>54</sup>. Чен и сарадници су синтетисали угљеничне графитне сфере и добили капацитивност од  $166 F g^{-1}$  при густини струје од  $1 A g^{-1}$  у 0,1 М КОН<sup>212</sup>. Ујанг и сарадници синтетисали су порозни угљеник од дрвне грађе и добили вредности капацитивности од  $7,29 F cm^{-2}/145,8 F cm^{-3}$  при густини струје од  $5 mA cm^{-2}$ <sup>213</sup>. Ли и сарадници<sup>214</sup> синтетисали су порозни угљеник карбонизацијом патлицана и добили су  $121 (F g^{-1})$  у 6 М КОН при брзини поларизације од  $5 mV s^{-1}$ . Мезопорозни угљеник допиран азотом добијен карбонизацијом јонских течности показао је  $210 F g^{-1}$  при густини струје од  $1 A g^{-1}$  у 6 М КОН.

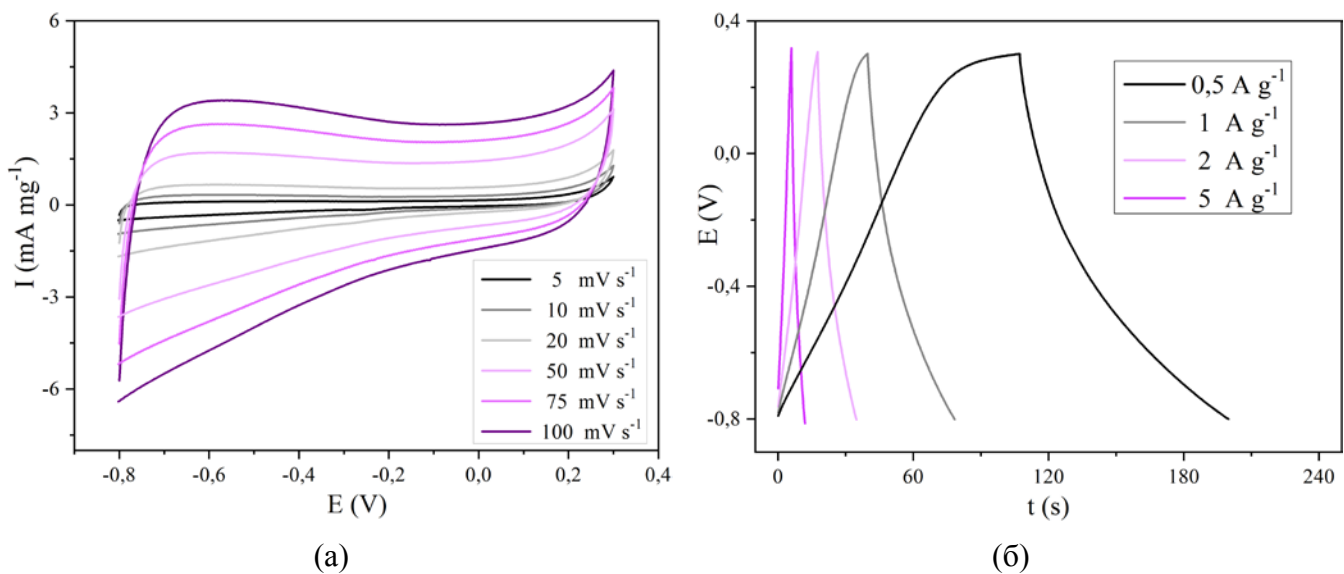




Слика 54. (а) ЦВ и (б) ГСЦ криве циклрања УА/ГСЕ у 6 М КОН

#### 4.5.2.7. Угљенични аерогел циклиран у литијум-хидроксиду

Цикловолтамограми угљеничног аерогела у 2 М LiOH су слични као и у 6 М КОН (Слика 55 а). Капацитивност израчуната преко ЦВ износила је од  $50 \text{ F g}^{-1}$  на  $5 \text{ mV s}^{-1}$  до  $40 \text{ F g}^{-1}$  на  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Капацитивност је била релативно стабилна у односу на промену брзине поларизације. Опсег потенцијала је такође сличан опсегу потенцијала у 6 М КОН, с том разликом што је у случају циклрања у LiOH опсег потенцијала продужен ка већим потенцијалима, до 0,35 V. Криве ГСЦ (Слика 55 б) показују класично капацитивно понашање. Капацитивност се, према ГСЦ кривама, мењала од 50 до  $30 \text{ F g}^{-1}$  при промени брзине пуњења од  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  до  $5 \text{ A g}^{-1}$ , што је у складу са вредностима капацитивности добијених преко ЦВ.



Слика 55. а) ЦВ и б) ГСЦ криве УА/ГСЕ у 2 М LiOH

Резултати су у складу са резултатима које су добили други истраживачи. Караманова и сарадници<sup>215</sup> су за комерцијални активирани угљеник при густини струје од  $60 \text{ mA g}^{-1}$  добили

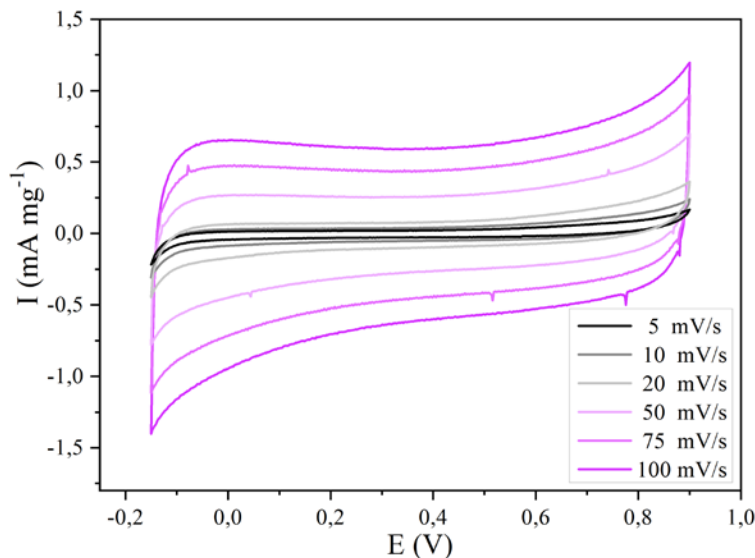


капацитивност од 113 и 108 F g<sup>-1</sup> у 6 М LiOH и 6 М NaOH, респективно. Са друге стране, Жаи и сарадници <sup>216</sup> су при тестирању угљеничних аерогелова у LiOH, NaOH, и KOH по галваностатским кривама пражњења израчунали специфичне капацитивности од 66, 81, и 96 F g<sup>-1</sup>, респективно, што показује да је у њиховом случају KOH дао боље резултате у односу на LiOH и NaOH.

#### 4.5.2.8. Угљенични аерогел циклиран у натријум-сулфату

Угљенични аерогел (УА) је потом испитан у неутралном електролиту 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Облик ЦВ је класичан четвртасти облик карактеристичан за угљеничне материјале који наелектрисање складиште капацитивним процесима (Слика 56). Женг и сарадници <sup>205</sup> су такође добили класичан капацитивни одговор порозног угљеника у овом електролиту, на шта указује четвртасти облик цикловолтамограма. Испитан је опсег потенцијала при циклирању и износи од -0,15 V до 0,9 V. Добијене су ниске вредности специфичне капацитивности из цикловолтамограма и оне износе од 10 F g<sup>-1</sup> на 20 mV s<sup>-1</sup> до 6 F g<sup>-1</sup> за брзину поларизације од 100 mV s<sup>-1</sup>. Будући да материјал није показао адекватне вредности капацитивности у овом електролиту, нису извршени експерименти галваностатског циклирања. Иако су други истраживачи добили боље резултате капацитивности порозног угљеника у Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> електролиту <sup>217</sup>, могуће је да карбонизовани узорак није показао веће капацитивности јер није изведен поступак хемијске активације.

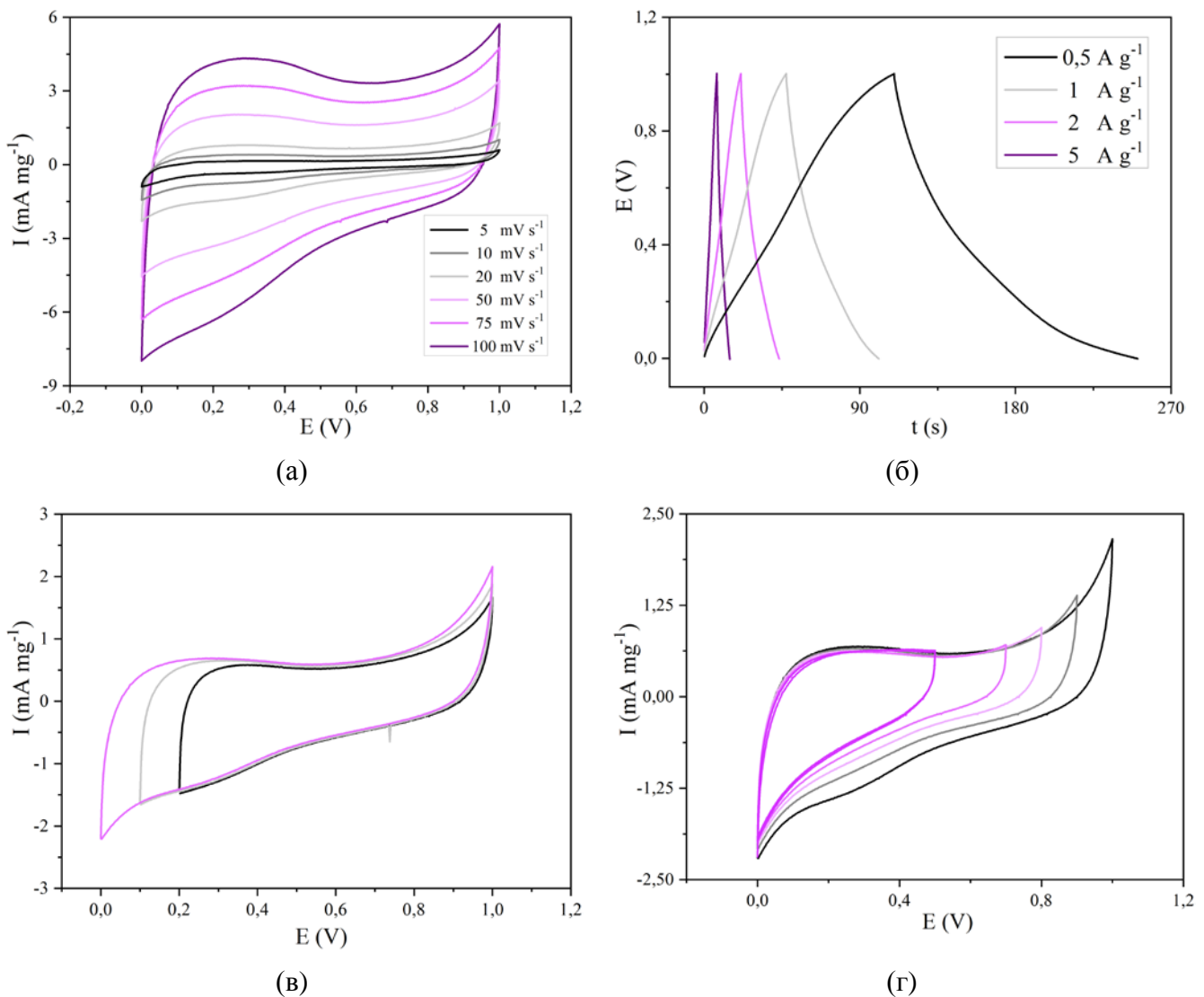
Други истраживачи добили су значајно веће резултате капацитивности за угљеник добијен из различитих извора. Лиу и сарадници <sup>218</sup> синтетисали су порозни угљеник налик на графен пиролизом жалфије и постигли су 235 F g<sup>-1</sup> у 1,0 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> воденом електролиту при густини струје од 0,5 А g<sup>-1</sup>. Бичат и сарадници <sup>219</sup> синтетисали су порозни угљеник пиролизом морске траве на температурама од 600 и 750 °C и добили су 125 F g<sup>-1</sup> и 123 F g<sup>-1</sup> у 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, респективно, у двоелектродном систему. Док су у сумпорној киселини добили највеће вредности капацитивности, у натријум-сулфату добили су највећи опсег потенцијала, 1,6 V наспрам 1,2 V за 600 °C и 1,6 V наспрам 1,0 V за 750 °C.



Слика 56. ЦВ УА/ГСЕ у 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различитим брзинама поларизације

#### 4.5.2.9. Угљенични аерогел циклиран у сумпорној киселини

Угљенични аерогел (УА) је потом испитан у 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , као киселој средини. Цикловолтамограми су снимљени различитим брзинама поларизације (Слика 57 а). На графику се види да је облик ЦВ сличан оним добијеним у неутралном као и у базним електролитима. Облик је четвртаст и долази до повећања површине ЦВ са повећањем брзине поларизације. Израчунате су капацитивности на основу интеграла површине ЦВ. Резултати показују релативно високу вредност капацитивности, од  $34 \text{ F g}^{-1}$  ( $5 \text{ mV s}^{-1}$ ) до  $32 \text{ F g}^{-1}$  ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). Вредност капацитивности се показала доста стабилном у односу на брзину поларизације. Криве ГСЦ снимљене су за густине струје пуњења и пражњења од 0,5, 1, 2 и 5  $\text{A g}^{-1}$  (Слика 57 б). Вредности износе од  $70 \text{ F g}^{-1}$  при брзини пуњења од 0,5  $\text{A g}^{-1}$  до  $40 \text{ F g}^{-1}$  при брзини пуњења од 5  $\text{A g}^{-1}$ , док су капацитивности пражњења износиле од  $55 \text{ F g}^{-1}$  до  $10 \text{ F g}^{-1}$ . Дакле, резултати показују да је угљенични аерогел релативно активан у сумпорној киселини. На сликама 57 в и г дате су зависности струјног одговора од ширине опсега потенцијала.



Слика 57. УА/GCE у 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а) ЦВ, (б) ГСЦ криве, (в) испитивање катодне границе потенцијала и (з) испитивање анодне границе потенцијала

Добијени резултати су у складу са већ објављеним резултатима. Џајарамулу и сарадници<sup>220</sup> синтетисали су нанопорозне угљеничне слојеве пиролизом метал-органичних структура на 800 °C и постигли максималну капацитивност од 233 F g<sup>-1</sup> на 5 mV s<sup>-1</sup>, која је опала на 145 F g<sup>-1</sup> на 100 mV s<sup>-1</sup>. Капацитивности су износиле 70, 55, 49, 43 и 40 F g<sup>-1</sup> на 0,7, 1,3, 2, 2,7, и 3,3 A g<sup>-1</sup>, респективно у 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Бичат и сарадници<sup>219</sup> постигли су 255 и 179 F g<sup>-1</sup> у 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при густини струје од 1 A g<sup>-1</sup> карбонизоване морске траве. Саху и сарадници<sup>221</sup> су синтетисали угљеничне нанолитове карбонизацијом полианилина допираних азотом и добили су од 565,5 F g<sup>-1</sup> за узорак карбонизован на 400 °C и 160 F g<sup>-1</sup> за узорак карбонизован на 600 °C при брзини поларизације од 5 mV s<sup>-1</sup> у 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Женг и сарадници<sup>205</sup> добили су капацитивност од 50,6 F g<sup>-1</sup> у 0,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наспрам 61,5 F g<sup>-1</sup> у 6 M KOH. Пал и сарадници<sup>222</sup> синтетисали су порозни угљеник пиролизом полимерног прекурсора флороглуцинол/салицилалдехид/меламин на температурама од 700 до 1000 °C. Узорак карбонизован на температури од 900 °C показао је максималну специфичну капацитивност од 400 F g<sup>-1</sup> при 0,6 A g<sup>-1</sup> у 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ма и сарадници<sup>223</sup> синтетисали су папир од азотом допираних угљеничних нановлакна, редукованог графен-оксида и бактеријске целулозе. Дobili су специфичну капацитивност од 263 F g<sup>-1</sup> у 6 M KOH и 318 F g<sup>-1</sup> у 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> као и изузетну стабилност цикларања (~100% ретенције након 20000 циклуса). Ким и Ким<sup>224</sup> синтетисали су допирани угљеник пиролизом прекурсора полиимида са различитим допантима и релативном количином допаната. Карбонизовани полиимид са N (4%), F (0,3%) и B (0,53%) допантима показао је максималну специфичну капацитивност од 350,3 F g<sup>-1</sup> на 1 A g<sup>-1</sup> у 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

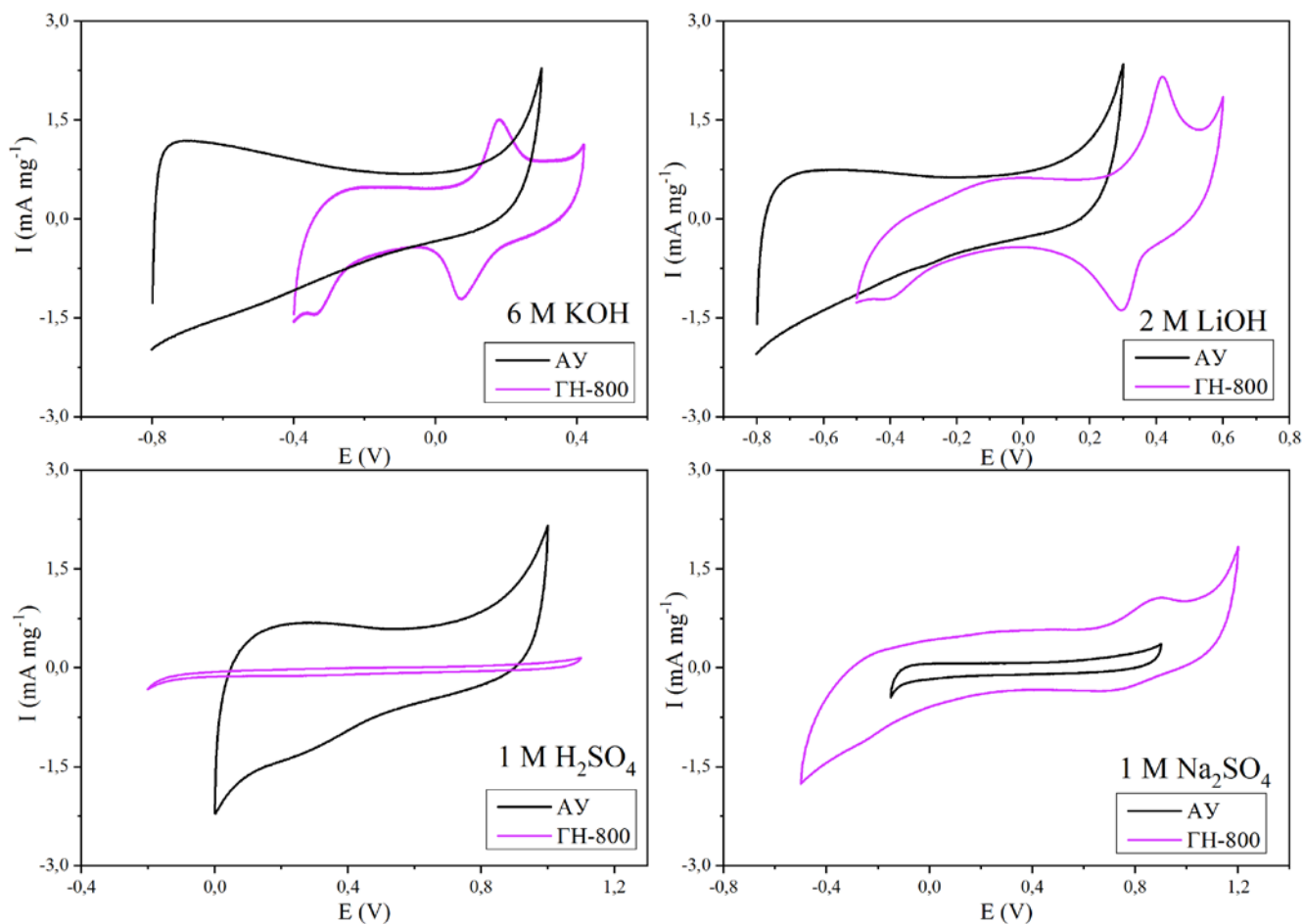
Све вредности капацитивности угљеничног аерогела УА израчунате из цикловолтамограма и кривих галваностатског цикларања за различите електролите налазе се у табели 17.

Табела 17. Капацитивност узорка УА/GCE у различитим електролитима, израчуната из цикловолтамограма и кривих галваностатског цикларања

Метода	Услови	C (F g <sup>-1</sup> )			
		6 M KOH	2 M LiOH	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CV	5 mV s <sup>-1</sup>	41	50	10	34
	100 mV s <sup>-1</sup>	37,5	40	6	32
GSC	0,5 A g <sup>-1</sup>	70	50	/	70
	5 A g <sup>-1</sup>	42	30	/	40

#### 4.5.2.10. Испитивање компатибилности анодних и катодних материјала

Никл и кобалт-оксид као позитивне електроде у хибридном суперкондензаторима су актуелне због њихове ниске цене и изузетно високе теоријске капацитивности<sup>68</sup>. Потреба је испитати алтернативне оксиде који би могли да замене ове материјале Тренутно доступни комерцијални суперкондензатори користе органске електролите због велике ширине потенцијалног прозора<sup>211</sup>. Ради утврђивања најбоље комбинације анодног и катодног материјала у хибридном суперкондензатору, цикловолтамограми узорка ГН-800 преклопљени су са цикловолтамограмима угљеничног аерогела у одговарајућим електролитима (Слика 58). До најповољнијег преклапања дошло је између УА и ГН-800 у 6 M KOH као и у 2 M LiOH, док је ГН-800 у 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> потпуно неактиван у односу на УА, а ГН-800 врло активан у 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у односу на УА. Преклапање у 2 M LiOH има шири опсег потенцијала у односу на 6 M KOH. У 6 M KOH опсег потенцијала износи 1,2 V док у 2 M LiOH износи 1,4 V.



Слика 58. Преклапање ЦВ угљеничног аерогела УА/GCE и никл-манганита ГН-800/GCE у различитим електролитима за примену у хибридном суперкондензатору

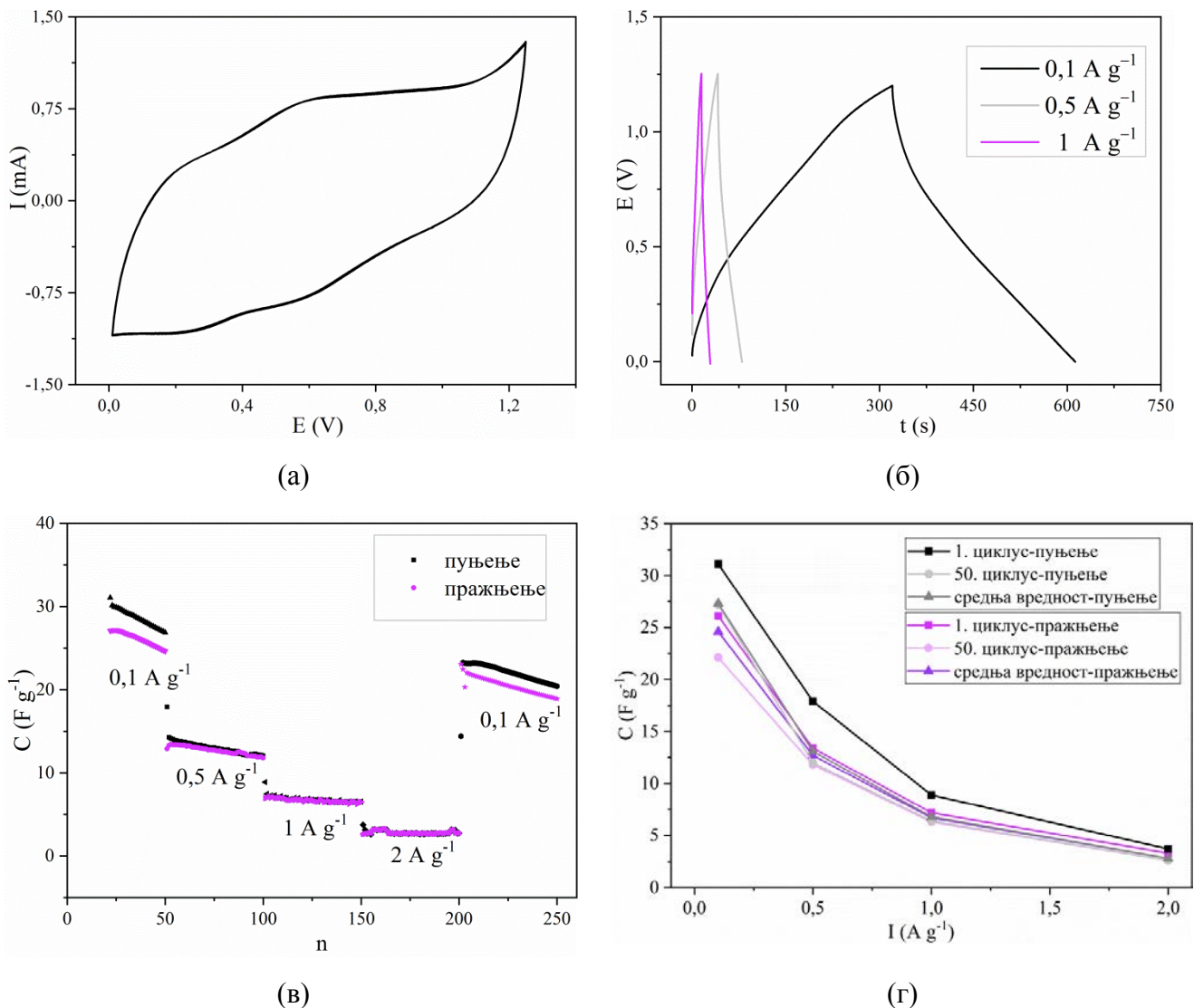
#### 4.5.3. Склапање асиметричних хибричних суперкондензатора

За припрему хибридног асиметричног суперкондензатора ЕС-400//УА, као катода коришћен је никл-манганит синтетисан методом електропоређења и калцинисањем на 400 °C ЕП-400. Као анода коришћен је угљенични аерогел (УА). Оба материјала нанесена су на нерђајући челик као носач електродног материјала. Као електролит коришћен је 6 М КОН, док је целулозни папир коришћен као сепаратор. Од ових компонената склопљен је суперкондензатор у типичној сендвич-структури електрохемијске ћелије. На слици 59 а дат је ЦВ склопљене ћелије у опсегу потенцијала од 0 до 1,2 V са брзином од 20 mV s<sup>-1</sup>. Облик ЦВ указује на капацитивно понашање АССК, са благим знацима пикова на око 0,5 V у анодном смеру и 0,5 и 0,2 V у катодном смеру. Такође су снимљене криве галваностатског циклорања при густинама струје од 0,1, 0,5 и 1 A g<sup>-1</sup> (Слика 59 б). На основу ГСЦ кривих израчунате су капацитивности хибридног суперкондензатора и оне износе од 27 до 12 F g<sup>-1</sup> за густине струје пуњења од 0,1 до 1 A g<sup>-1</sup> и са 25 до 12 F g<sup>-1</sup> са густином струје пражњења од 0,1 и 1 A g<sup>-1</sup> (Слика 59 в).

Да би била испитана почетна стабилност формиране ћелије, снимљено је по 50 галваностатских циклуса пуњења и пражњења хибридног суперкондензатора при густинама струје од 0,1, 0,5, 1 и 2 A g<sup>-1</sup> и поново на 0,1 A g<sup>-1</sup> током 50 циклуса. Из добијених ГСЦ кривих израчунате су капацитивности ЕС-400//УА и оне су графички изражене у односу на број

цикла и густину струје пуњења и пражњења (Слика 59 в). Вредности капацитивности ЕС-400//УА биле су релативно нестабилне, те су током 50 циклуса циклирања на густини струје од  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  падале са 32 на  $27 \text{ F g}^{-1}$ . Максималне капацитивности износиле су  $31,1 \text{ F g}^{-1}$  при густини струје од  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  (Слика 59 г). Будући да је дошло до пада капацитивности при густини струје пуњења и пражњења од  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  на почетку и на крају циклирања, као и да је у оквиру 50 циклуса за сваку густину струје пуњења и пражњења долазило до пада капацитивности, може се закључити да материјал није показао адекватну стабилност при циклирању.

Израчуната је капацитивност појединачне електроде, то јест капацитивност електроде ЕП-400 и УА на основу једначине 22. Маса електрода износиле су  $2,6 \text{ mg}$  (ЕП-400) и  $3,1 \text{ mg}$  (УА), респективно. Максимална капацитивност ЕП-400 електроде у хибридном суперкондензатору износи  $21,8 \text{ F g}^{-1}$  при густини струје пуњења и пражњења од  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ .

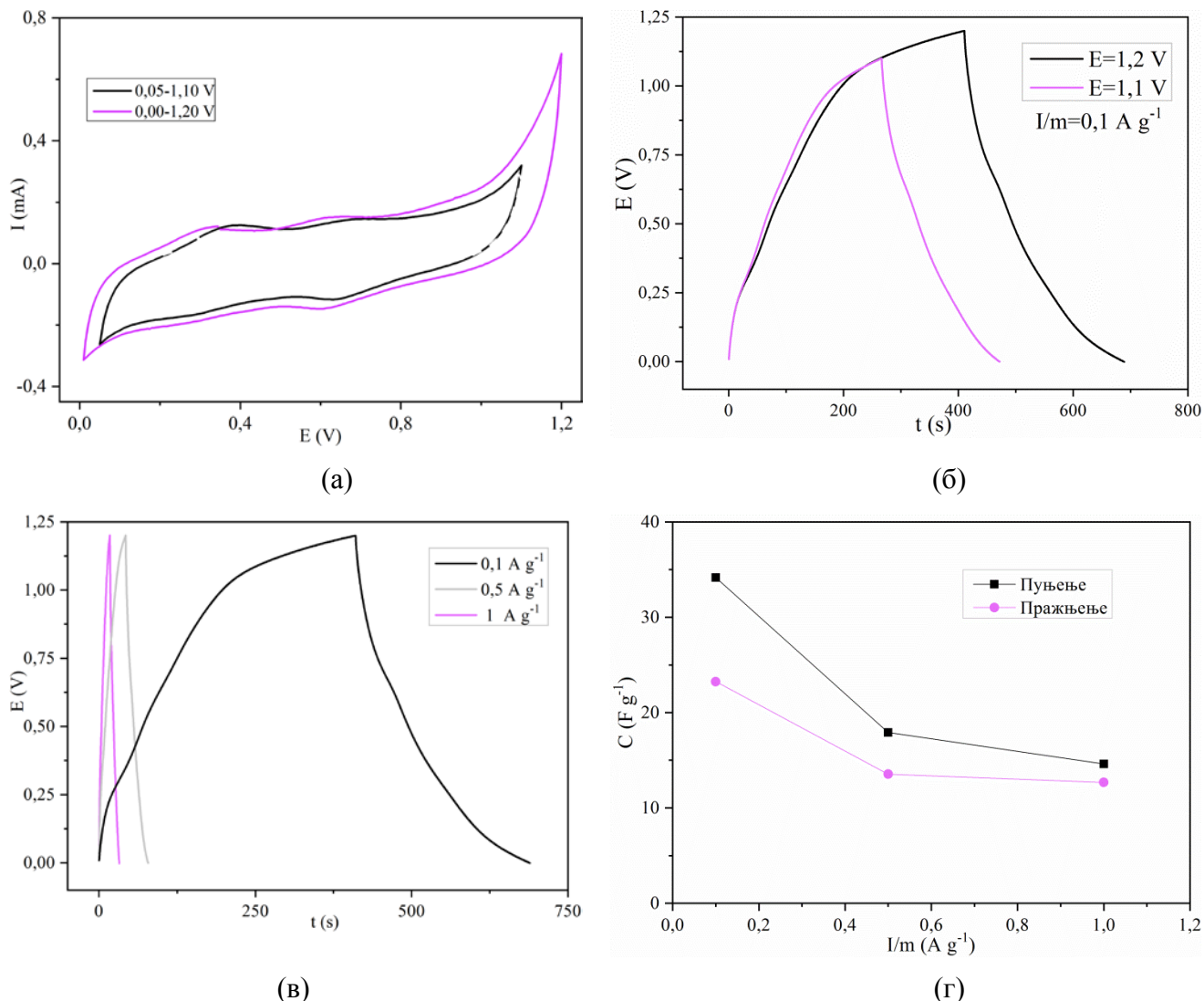


Слика 59. (а) ГСЦ криве (б) ЦВ (в) промена капацитивности са густином струје и (г) промена капацитивности са променом густине струје и бројем циклуса ЕП-400//УА

Потом је склопљена друга ћелија ГН-800//УА, са ГН-800 као катодом и угљеничним аерогелом као анодом. 6 М КОН коришћен је као електролит и целулозни папир као сепаратор.



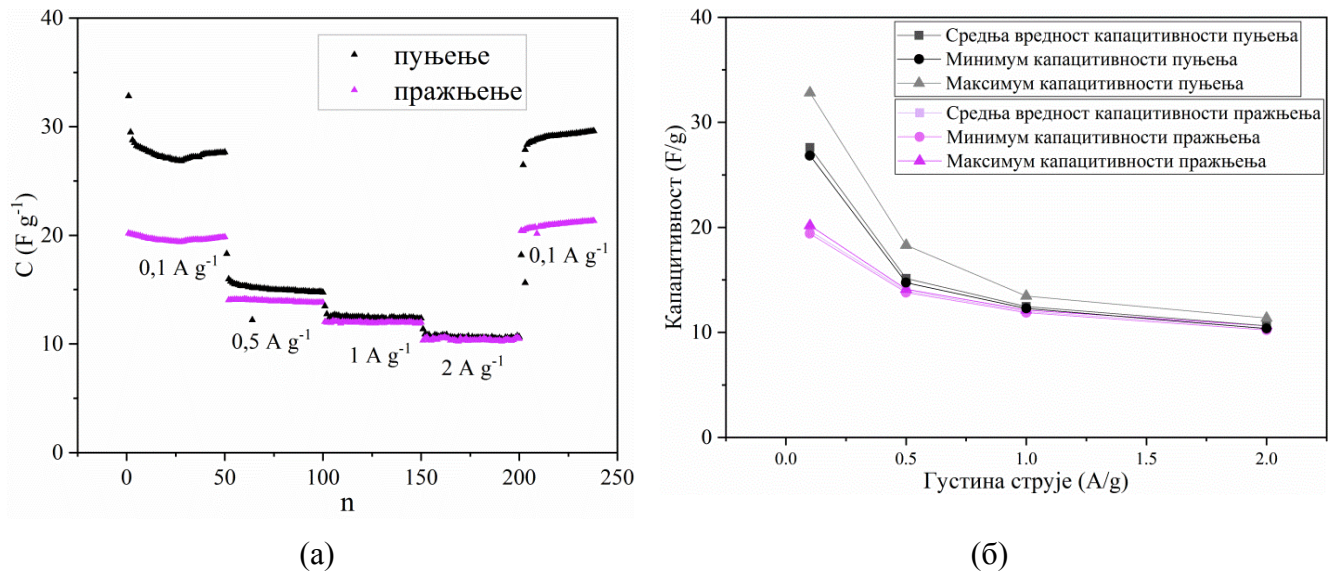
Снимљени су ЦВ и ГСЦ криве склопљене ћелије у различитим интервалима потенцијала (Слика 60 а и б). Са слике се види да се у опсегу потенцијала од 1,2 V реакција еволуције кисеоника не одвија значајним интензитетом те је шири опсег потенцијала узет у обзир приликом даљег галваностатског циклирања ћелије. Утицај ширине опсега потенцијала видљив је и на слици 60 б. Такође су снимљени прелиминарни галваностатски циклуси при густинама струје пуњења и пражњења од 0,1, 0,5 и 1 A g<sup>-1</sup> (Слика 60 в). Израчунате су капацитивности и оне износе од 34 до 14 F g<sup>-1</sup> за пуњење и 23 до 13 F g<sup>-1</sup> за пражњење при густинама струје од 0,1 до 1 A g<sup>-1</sup> (Слика 60 г).



Слика 60. (а) ЦВ (б) ГСЦ криве са различитим распонима потенцијала (в) ГСЦ криве са различитим густинама струје (г) зависност капацитивности од густине струје за ГН-800//УА

Склопљени асиметрични кондензатор ГН-800//УА је подвргнут галваностатском циклирању од по 50 циклуса при густинама струје од 0,1, 0,5, 1 и 2 A g<sup>-1</sup> и поново са 50 циклуса при густини струје од 0,1 A g<sup>-1</sup> (Слика 61 а). Израчунате су капацитивности пуњења које износе 27 F g<sup>-1</sup>, 15 F g<sup>-1</sup>, и 12 F g<sup>-1</sup> при густинама струје 0,1, 0,5 и 1 A g<sup>-1</sup> респективно (Слика 61 б), а након 50 циклуса са просечном густином струје од 0,1 A g<sup>-1</sup> добијена је специфична капацитивност од 30 F g<sup>-1</sup>. Резултати показују да је асиметрични хибридни суперкондензатор ГН-800//УА показао већу стабилност, будући да вредности капацитивности нису значајно опадале током циклирања, као и да је коначна вредност капацитивности била већа од прве

вредности, 29 наспрам  $27,6 \text{ F g}^{-1}$  при  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ . Специфична капацитивност појединачне електроде је израчуната на основу једначине 22. Маса електрода износиле су  $0,8 \text{ mg}$  (ГН-800) и  $2,26 \text{ mg}$  (УА). Специфична капацитивност ГН-800 износила је  $37,9 \text{ F g}^{-1}$  при  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ .



Слика 61. а) 250 галваностатских циклуса ХСК ГН-800//УА при различитим густинама струје пуњења и пражњења б) израчунате капацитивности при различитим густинама струје

У табели 18 налазе се литературни подаци о капацитивним својствима материјала у троелектродном систему као и у формираном хибридном асиметричном суперкондензатору. Материјали су углавном метални оксиди, као и биметални спинелни оксиди. Неки од резултата користе металоксидне материјале и угљеничне материјале као композитне електроде. Радови где су материјали испитани на никл-мрежици у алкалној средини нису узети у обзир, као ни радови који користе никл-мрежицу у хидротермалном поступку због могућности да су обе врсте узорака компромитоване електроактивним никл-оксидом који може настати у оба наведена случаја. У табели се види да су вредности капацитивности мерене у троелектродним системима веће у односу на оне мерене у двоелектродним системима, јер је троелектродни систем далеко осетљивији и притом за исту разлику потенцијала, на радну электроду у троелектродном систему делује два пута већи потенцијал у односу на исту электроду у симетричном кондензатору<sup>100</sup>.

Добијени резултати су у складу са резултатима других истраживача и показују да и никл-манганит синтетисан глицин-нитратним поступком и поступком електропредења, као и угљенични аерогел добијен пиролизацијом карбонизацијом лиофилизованог натријум-алгинат хидрогела, имају способност да ускладиште електричну енергију и комбиновани могу формирати асиметрични хибридни суперкондензаторски уређај.

Табела 18. Литературни подаци за асиметричне суперкондензаторе метал оксид/угљеник у воденим електролитима. Ознаке: ХСК асиметрични суперкондензатор уређај; 3-ел троелектродни систем;

Систем	Материјал	C ( $F g^{-1}$ )	Параметри	Електролит	Супстрат	Интервал пот. (V)	Референца
3-ел	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	410	1 A g <sup>-1</sup>	1 M KCl	графит	1,0	50
СК	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> //NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	170	0,5 A g <sup>-1</sup>	PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		2,0	
3-ел	NiMnO <sub>3</sub>	230	1 A g <sup>-1</sup>	1 M KOH			206
ХСК	NiMnO <sub>3</sub> /rGO	33	1 A g <sup>-1</sup>		УТ	1,5	
ХСК	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +N-допирани порозни угљеник NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +У//У	119	1 A g <sup>-1</sup>	1 M KOH		1,5	225
ХСК	CoMoO <sub>4</sub> // активирани угљеник	69	1 A g <sup>-1</sup>	2 M NaOH		1,6	226
3-ел	CoMoO <sub>4</sub>	170	1 mV s <sup>-1</sup>		графит	0,6	
ХСК	(NiCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> )/ПАНИ// активирани угљеник	150	1 A g <sup>-1</sup>	2 M KOH	УТ		227
3-ел	FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @NiCo-слојевити дупли хидроксид	2426	1 A g <sup>-1</sup>		УТ	0,6	228
ХСК	FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @NiCo-слојевити дупли хидроксид // активирани угљеник	270		PVA-KOH		1,6	
3-ел	CC@CoMoO <sub>4</sub> @NiCo-слојевити дупли хидроксид	2024	1 A g <sup>-1</sup>	2 M KOH	УТ	0,5	229
ХСК	CC@CoMoO <sub>4</sub> @NiCo-слојевити дупли хидроксид// активирани угљеник	167,3		PVA-KOH	УТ	1,6	
3-ел	NiCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> @CoMoO <sub>4</sub>	2119	1 A g <sup>-1</sup>	2 M KOH	/	0,5	230
ХСК	NiCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> @CoMoO <sub>4</sub> // активирани угљеник	187,3	1 A g <sup>-1</sup>	PVA-KOH	УТ	1,6	
3-ел	Ni(OH) <sub>2</sub> @3D Ni	2868	1 mV s <sup>-1</sup>	1 M KOH	титанијум-фолија	0,5	231
ХСК	Ni(OH) <sub>2</sub> @3D Ni// активирани угљеник	92,8	1 A g <sup>-1</sup>			1,3	
3-ел	Ni(OH) <sub>2</sub>	1868	20 A g <sup>-1</sup>	1 M	графит	0,5	232



ХСК	Ni(OH) <sub>2</sub> //активирани угљеник	153	5 mV s <sup>-1</sup>	КОН	графит	1,2	
ХСК	N-допирани графен на CNT//NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -графен	300	2 A g <sup>-1</sup>	PVA/1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	УТ	1,6	233
	угљеничне нанотубе @NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	570,8	1 mV s <sup>-1</sup>	6 М КОН	титанијум-фолија		234
ХСК	угљеничне нанотубе @NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> // активирани угљеник	189,8	1 A g <sup>-1</sup>			1,6	
3-ел	MnO <sub>2</sub> / активирани угљеник	224,3	1 A g <sup>-1</sup>	1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	никл-мрежица	1,0	235
ХСК	MnO <sub>2</sub> /активирани угљеник//активирани угљеник	147,6			2,0		
3-ел	SiC–N–MnO <sub>2</sub> композитна електрода	273,2	10 mV s <sup>-1</sup>	1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	никл-фолија	1,0	224
3-ел	активирани угљеник	102,7	10 mV s <sup>-1</sup>			1,1	
ХСК	SiC–N–MnO <sub>2</sub> композитна електрода//активирани угљеник	59,9	2 mV s <sup>-1</sup>			1,9	
3-ел	никл кобалт сулфид	1418	5 A g <sup>-1</sup>	1 М КОН	УТ	0,8	236
3-ел	порозни графен	332	4 A g <sup>-1</sup>			1,2	
ХСК	никл кобалт сулфид//порозни графен	133	2 A g <sup>-1</sup>			1,8	
3-ел	N-допирани порозни угљеник/MnO <sub>2</sub>	295	0,5 A g <sup>-1</sup>	1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	угљеник	0,9	237
ХСК	N-допирани порозни угљеник // N-допирани порозни угљеник/MnO <sub>2</sub>	75	0,5 A g <sup>-1</sup>			2	
ХСК	ГН-800//карбонизовани натријум-алгинат	37,9	0,1 A g <sup>-1</sup>	6 М КОН	нерђајући челик	1,2	овај рад
ХСК	ЕП-400//карбонизовани натријум-алгинат	21,8	0,1 A g <sup>-1</sup>	6 М КОН	нерђајући челик	1,2	овај рад

## 5. Закључци

Никл-манганит је мешани спинелни метални оксид никла и мангана који се користи у сензорима температуре и има потенцијалну примену у уређајима за складиштење енергије. У овој дисертацији испитивана је синтеза и оптимизација услова синтезе, физичкохемијска карактеризација и корелација структурних и морфолошких карактеристика никл-манганита са његовом потенцијалном применом у сензорима релативне влажности ваздуха и температуре и уређајима за складиштење електричне енергије као што су хибридни суперкондензатори.

Извршена је оптимизација две релативно иновативне методе синтезе, сол-гел глицин-нитратне методе са сагоревањем и методе електропредења са калцинисањем на различитим температурама. Извршена је оптимизација обе методе ради добијања никл-манганита највеће чистоће и са највећом специфичном површином. Добијени нанопрахови и нановлакна су физичкохемијски окарактерисани методама рендгенске дифракције, скенирајуће електронске микроскопије, инфрацрвене, раманске, фотоелектронске и UV/видљиве спектроскопије. Испитана су и текстурална својства синтетисаних материјала.

Утврђено је да су узорци синтетисани глицин-нитратном методом сагоревања са калцинацијом на температурама од 300 до 800 °C по саставу смеша манган(III)-оксида, никл-манганита и никл-манганата. Калцинацијом на 400 и 800 °C добијен је чист кубични спинел никл-манганит  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . Рендгенска дифракција показала је да је синтетисани никл-манганит кубичне спинелне  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  структуре без значајног присуства нечистоћа. Оптичком емисионом спектроскопијом је утврђено да је добијена жељена стехиометрија синтетисаних прахова ГН-400 и ГН-800. FESEM микроскопија показала је да су у питању благо агломерисани наночестици прахови са просечном величином честица од око 100 nm за узорак ГН-800 синтетисан са односом глицина и нитрата од 1,0. Величина кристалита кретала се од 11 до 40 nm за узорак ГН-400 и ГН-800, респективно. Са порастом температуре калцинације очекивано је дошло до пораста величине кристалита и пораста кристаличности. На основу мерења физисорпције азота процењено је да је специфична површина синтетисаног никл-манганита мала и износи око  $1,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (ГН-800) и  $9,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (ГН-400) и да су у питању превасходно мезопорозни материјали. FTIR и раманска спектроскопија потврђују успешну синтезу услед присуства вибрационих трака које потичу од метал-кисеоник веза у спинелима. Спектроскопија фотоелектронских зрака указала је на присуство никла, мангана и кисеоника, као и да се већи део никлових јона налази у октаедарској координацији. Фитовањем спектралне линије мангана добијен је релативни однос јона мангана у  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  оксидационом стању. Обиље манганових јона различитих оксидационих стања погодно је јер повећава електронску проводљивост материјала.

Нановлакна никл-манганита синтетисана су методом електропредења са калцинацијом на температури од 400 °C. Рендгенска дифракција показала је да је синтетисани никл-манганит кубичне спинелне  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  структуре без значајног присуства нечистоћа. FESEM микроскопија показала је да калцинисана нановлакна имају просечну дебљину влакана од 160 до 270 nm са средњом вредношћу од 207 nm. На основу физисорпције азота процењено је да је специфична површина ЕП-400 износи око  $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  и да је синтетисани материјал превасходно мезопорозан. FTIR и раманска спектроскопија потврђују успешну синтезу због присуства вибрационих трака које потичу од метал-кисеоник веза у спинелу. Спектроскопија фотоелектронских зрака показала је присуство никла, мангана и кисеоника.

Синтетисан је и угљенични аерогел пиролитичком карбонизацијом лиофилизованог хидрогела натријум-алгината у атмосфери аргона. Извршена је карактеризација добијеног праха и утврђено је да је у питању угљенични аерогел аморфне структуре који садржи хидроксилне и карбоксилне функционалне групе.

Извршено је испитивање сензорских својстава ГН-800 и ЕП-400 за детекцију и мерење промене температуре и релативне влажности ваздуха. Испитивање је у оба случаја вршено мерењем промене електричног отпора или импедансе са температуром и влагом. Никл-манганит се већ користи у комерцијалним термисторима као материјал са негативном температурском карактеристиком. Нановлакна ЕП-400 показала су НТК својства, док је и осетљивост на промену релативне влажности ваздуха изражена. ГН-800 је показао одговарајуће параметре као термисторски сензор температуре. Параметар В износио је 4397 К (ЕП-400) и 4812 К (ГН-800). Ови параметри су у оквиру одговарајућих вредности за комерцијално доступне сензорске материјале. ЕП-400 је при промени влаге показао осетљивост од  $419 \frac{k\Omega}{\%RH}$  на 25 °C и 100 Hz. Испитана је и сензорска активност композита натријум-алгинат-ГН-800 ради формулације флексибилног сензорског биофилма. Биофилм је показао параметар В од 4523 К, што је такође у оквиру одговарајућих вредности за комерцијални термисторски материјал.

Извршена је електрохемијска карактеризација узорака никл-манганита синтетисаних глицин-нитратном методом и поступком електропоређења (ГН-800, ЕП-400) и синтетисаног угљеничног аерогела. Синтетисани материјали су прво испитани у троелектродном систему у 2 М LiOH, 6 М KOH, 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 М HCl електролитима. Механизам складиштења енергије испитан је методама цикличне волтаметрије и галваностатске хронопотенциометрије. Узорци никл-манганита ГН-800 и ЕП-400 показали су се као материјали који су погодни за употребу у батеријама који складиште наелектрисање на основу Фарадејских, дифузионо контролираних редокс реакција. Угљенични аерогел је показао уобичајено EDLC капацитивно понашање.

Синтетисани материјали испитани су као део асиметричног хибридног суперкондензатора. Катода је направљена од синтетисаног никл-манганита (ГН-800 и ЕП-400) док је као анода коришћен угљенични аерогел (УА), са 6 М калијум-хидроксидам као електролитом. Склопљени хибридни асиметрични суперкондензатори ГН-800//УА и ЕП-400//УА показали су вредности капацитивности од 30 и 31,1 F g<sup>-1</sup>, док су израчунате капацитивности појединачних електрода никл-манганита износиле 37,9 и 21,8 F g<sup>-1</sup> за ГН-800 и ЕП-400, респективно. Добијени резултати указују на могућност синтетисаних материјала да складиште електричну енергију, као и да буду комбиновани у хибридном асиметричном суперкондензатору.

## 6. Литература

- (1) Frith, J. T.; Lacey, M. J.; Ulissi, U. A Non-Academic Perspective on the Future of Lithium-Based Batteries. *Nat Commun* **2023**, *14* (1), 420. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-35933-2>.
- (2) Oyedotun, K. O.; Ighalo, J. O.; Amaku, J. F.; Olisah, C.; Adeola, A. O.; Iwuozor, K. O.; Akpomie, K. G.; Conradie, J.; Adegoke, K. A. Advances in Supercapacitor Development: Materials, Processes, and Applications. *J Electron Mater* **2023**, *52* (1), 96–129. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09987-9>.
- (3) Rastogi, A.; Zivcak, M.; Sytar, O.; Kalaji, H. M.; He, X.; Mbarki, S.; Brestic, M. Impact of Metal and Metal Oxide Nanoparticles on Plant: A Critical Review. *Front Chem* **2017**, *5*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2017.00078>.
- (4) Roduner, E. Size Matters: Why Nanomaterials Are Different. *Chem Soc Rev* **2006**, *35* (7), 583–592. <https://doi.org/10.1039/B502142C>.
- (5) Goh, P. S.; Wong, K. C.; Ismail, A. F. Nanocomposite Membranes for Liquid and Gas Separations from the Perspective of Nanostructure Dimensions. *Membranes* **2020**, *10* (10), 297. <https://doi.org/10.3390/membranes10100297>.
- (6) Sengul, A. B.; Asmatulu, E. Toxicity of Metal and Metal Oxide Nanoparticles: A Review. *Environ Chem Lett* **2020**, *18* (5), 1659–1683. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01033-6>.
- (7) Mazari, S. A.; Ali, E.; Abro, R.; Khan, F. S. A.; Ahmed, I.; Ahmed, M.; Nizamuddin, S.; Siddiqui, T. H.; Hossain, N.; Mubarak, N. M.; Shah, A. Nanomaterials: Applications, Waste-Handling, Environmental Toxicities, and Future Challenges – A Review. *J Environ Chem Eng* **2021**, *9* (2), 105028. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105028>.
- (8) Altammar, K. A. A Review on Nanoparticles: Characteristics, Synthesis, Applications, and Challenges. *Front Microbiol* **2023**, *14*. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1155622>.
- (9) Zakrzewski, W.; Dobrzynski, M.; Dobrzynski, W.; Zawadzka-Knefel, A.; Janecki, M.; Kurek, K.; Lubojanski, A.; Szymonowicz, M.; Rybak, Z.; Wiglusz, R. J. Nanomaterials Application in Orthodontics. *Nanomaterials* **2021**, *11* (2), 337. <https://doi.org/10.3390/nano11020337>.
- (10) Tsagkaris, A. S.; Tzegkas, S. G.; Danezis, G. P. Nanomaterials in Food Packaging: State of the Art and Analysis. *J Food Sci Technol* **2018**, *55* (8), 2862–2870. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3266-z>.
- (11) Damodharan, J. Nanomaterials in Medicine – An Overview. *Mater. Today: Proc.* **2021**, *37*, 383–385. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.380>.
- (12) Lee, J.; Mahendra, S.; Alvarez, P. J. J. Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 3580–3590. <https://doi.org/10.1021/nn100866w>.
- (13) Sagua, A.; Lescano, G. M.; Alonso, J. A.; Martínez-Coronado, R.; Fernández-Díaz, M. T.; Morán, E. Neutron Structural Characterization, Inversion Degree and Transport Properties of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Prepared by the Hydroxide Route. *Mater Res Bull* **2012**, *47* (6), 1335–1338. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.012>.
- (14) Sickafus, K. E.; Wills, J. M.; Grimes, N. W. Structure of Spinel. *J Am Ceram Soc* **1999**, *82* (12), 3279–3292. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x>.
- (15) Hill, R. J.; Craig, J. R.; Gibbs, G. V. Systematics of the Spinel Structure Type. *Phys Chem Minerals* **1979**, *4* (4), 317–339. <https://doi.org/10.1007/BF00307535>.
- (16) Zhao, Q.; Yan, Z.; Chen, C.; Chen, J. Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond. *Chem Rev* **2017**, *117* (15), 10121–10211. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051>.
- (17) Anjum, S.; Fayyaz, J.; Khurram, R.; Zia, R. Tuning of Magnetic and Optical Properties of Co<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ferrite Thin Films Based on Post Annealing Temperature. *J Supercond Nov Magn* **2018**, *31* (12), 4095–4106. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4662-3>.

- (18) Lisboa-Filho, P. N.; Bahout, M.; Barahona, P.; Moure, C.; Peña, O. Oxygen Stoichiometry Effects in Spinel-type NiMn<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub> Samples. *J Phys Chem Solids* **2005**, *66* (7), 1206–1212. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.03.001>.
- (19) Díez, A.; Schmidt, R.; Sagua, A. E.; Frechero, M. A.; Matesanz, E.; Leon, C.; Morán, E. Structure and Physical Properties of Nickel Manganite NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Obtained from Nickel Permanganate Precursor. *J Eur Ceram* **2010**, *30* (12), 2617–2624. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.032>.
- (20) Huang, Y.; Dong, Y.; Li, S.; Lee, J.; Wang, C.; Zhu, Z.; Xue, W.; Li, Y.; Li, J. Lithium Manganese Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater* **2021**, *11* (2), 2000997. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000997>.
- (21) Survey, U. S. G. *Mineral Commodity Summaries 2024*; 2024; U.S. Geological Survey, 2024. <https://doi.org/10.3133/mcs2024>.
- (22) Reck, B. K.; Müller, D. B.; Rostkowski, K.; Graedel, T. E. Anthropogenic Nickel Cycle: Insights into Use, Trade, and Recycling. *Environ Sci Technol* **2008**, *42* (9), 3394–3400. <https://doi.org/10.1021/es072108l>.
- (23) Stixrude, L.; Wasserman, E.; Cohen, R. E. Composition and Temperature of Earth's Inner Core. *J Geophys Res Solid Earth* **1997**, *102* (B11), 24729–24739. <https://doi.org/10.1029/97JB02125>.
- (24) Henckens, M. L. C. M.; Worrell, E. Reviewing the Availability of Copper and Nickel for Future Generations. The Balance between Production Growth, Sustainability and Recycling Rates. *J Clean Prod* **2020**, *264*, 121460. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121460>.
- (25) Backhaus, R. Battery Raw Materials - Where from and Where To? *ATZ Worldw* **2021**, *123* (9), 8–13. <https://doi.org/10.1007/s38311-021-0715-5>.
- (26) Rajagopalan, K.; Ramasubramanian, B.; Velusamy, S.; Ramakrishna, S.; Kannan, A. M.; Kaliyannan, M.; Kulandaivel, S. Examining the Economic and Energy Aspects of Manganese Oxide in Li-Ion Batteries. *Mater Circ Econ* **2022**, *4* (1), 22. <https://doi.org/10.1007/s42824-022-00064-4>.
- (27) Nikolić, M. V.; Paraskevopoulos, K. M.; Aleksić, O. S.; Zorba, T. T.; Savić, S. M.; Blagojević, V. D.; Luković, D. T.; Nikolić, P. M. Far Infrared Reflectance of Sintered Nickel Manganite Samples for Negative Temperature Coefficient Thermistors. *Mater Res Bull* **2007**, *42* (8), 1492–1498. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.11.005>.
- (28) Elbadraoui, E.; Baudour, J. L.; Leroux, C.; Fritsch, S.; Bouree, F.; Gillot, B.; Rousset, A. Cation Distribution, Short-Range Order and Small Polaron Hopping Conduction in Nickel Manganites, from a Neutron Diffraction Study. *phys status solidi (b)* **1999**, *212* (1), 129–139. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199903\)212:1<129::AID-PSSB129>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199903)212:1<129::AID-PSSB129>3.0.CO;2-T).
- (29) Schmidt, R.; Basu, A.; Brinkman, A. W. Small Polaron Hopping in Spinel Manganates. *Phys Rev B* **2005**, *72* (11), 115101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115101>.
- (30) Xiao-Xia, T.; Manthiram, A.; Goodenough, J. B. NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Revisited. *J Less-Common Met* **1989**, *156* (1), 357–368. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90431-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90431-1).
- (31) Fritsch, S.; Sarrias, J.; Brieu, M.; Couderc, J. J.; Baudour, J. L.; Snoeck, E.; Rousset, A. Correlation between the Structure, the Microstructure and the Electrical Properties of Nickel Manganite Negative Temperature Coefficient (NTC) Thermistors. *Solid State Ion.* **1998**, *109* (3), 229–237. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00080-0).
- (32) Acharya, N.; Sagar, R. Structure and Electrical Properties Characterization of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NTC Ceramics. *Inorg Chem Commun* **2021**, *132*, 108856. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108856>.
- (33) Heo, J. N.; Son, N.; Shin, J.; Do, J. Y.; Kang, M. Efficient Hydrogen Production by Low-Temperature Steam Reforming of Propane Using Catalysts with Very Small Amounts of Pt Loaded on NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Particles. *Int J Hydrogen Energy* **2020**, *45* (41), 20904–20921. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.247>.

- (34) Fang, D.; Wang, Z.; Yang, P.; Liu, W.; Chen, C.; Winnubst, A. J. A. Preparation of Ultra-Fine Nickel Manganite Powders and Ceramics by a Solid-State Coordination Reaction. *J Am Ceram Soc* **2006**, *89* (1), 230–235. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00666.x>.
- (35) Wang, X.; Zhuang, J.; Peng, Q.; Li, Y. A General Strategy for Nanocrystal Synthesis. *Nature* **2005**, *437* (7055), 121–124. <https://doi.org/10.1038/nature03968>.
- (36) Lee, J.; Zhang, S.; Sun, S. High-Temperature Solution-Phase Syntheses of Metal-Oxide Nanocrystals. *Chem Mater* **2013**, *25* (8), 1293–1304. <https://doi.org/10.1021/cm3040517>.
- (37) Toniolo, J. C.; Lima, M. D.; Takimi, A. S.; Bergmann, C. P. Synthesis of Alumina Powders by the Glycine–Nitrate Combustion Process. *Mater Res Bul* **2005**, *40* (3), 561–571. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.07.019>.
- (38) Hadke, S.; Kalimila, M. T.; Rathkanthiwar, S.; Gour, S.; Sonkusare, R.; Ballal, A. Role of Fuel and Fuel-to-Oxidizer Ratio in Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Nickel Oxide Powders. *Ceram Int* **2015**, *41* (10, Part B), 14949–14957. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.037>.
- (39) Chick, L. A.; Pederson, L. R.; Maupin, G. D.; Bates, J. L.; Thomas, L. E.; Exarhos, G. J. Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders. *Mater Lett* **1990**, *10* (1), 6–12. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(90\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90003-5).
- (40) Khort, A.; Hedberg, J.; Mei, N.; Romanovski, V.; Blomberg, E.; Odnevall, I. Corrosion and Transformation of Solution Combustion Synthesized Co, Ni and CoNi Nanoparticles in Synthetic Freshwater with and without Natural Organic Matter. *Sci Rep* **2021**, *11* (1), 7860. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87250-7>.
- (41) Tripathi, B. M.; Mohanty, T.; Prakash, D.; Tyagi, A. K.; Sinha, P. K. Glycine-Nitrate Solution Combustion Synthesis of Lithium Zirconate: Effect of Fuel-to Oxidant Ratio on Phase, Microstructure and Sintering. *J Eur Ceram Soc* **2020**, *40* (1), 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.09.008>.
- (42) Al-Senani, G. M.; Abd-Elkader, O. H.; Al-Kadhi, N. S.; Deraz, N. M. Effect of the Glycine Treatment on Synthesis and Physicochemical Characteristics of Nanosized Ni-Mn Mixed Oxides. *Crystals* **2021**, *11* (5), 487. <https://doi.org/10.3390/cryst11050487>.
- (43) Sankar, K. V.; Surendran, S.; Pandi, K.; Allin, A. M.; Nithya, V. D.; Lee, Y. S.; Selvan, R. K. Studies on the Electrochemical Intercalation/de-Intercalation Mechanism of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for High Stable Pseudocapacitor Electrodes. *RSC Adv* **2015**, *5* (35), 27649–27656. <https://doi.org/10.1039/C5RA00407A>.
- (44) Dhinesh, S.; Purusottam Reddy, B.; Priyadharshini, M.; Pazhanivel, T.; Seenivasan, S.; Park, S.-H.; Shkir, Mohd.; Maiz, F. Thermal Nanoarchitectonics with NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Binary Nanocomposite as a Superior Electrode Material for the Fabrication of High Performance Supercapacitors. *Inorg Chem Commun* **2022**, *143*, 109793. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109793>.
- (45) Rajoba, S. J.; Kale, R. D.; Kulkarni, S. B.; Parale, V. G.; Patil, R.; Olin, H.; Park, H.-H.; Dhavale, R. P.; Phadatare, M. Synthesis and Electrochemical Performance of Mesoporous NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as an Anode for Lithium-Ion Battery. *J Compos Sci* **2021**, *5* (3), 69. <https://doi.org/10.3390/jcs5030069>.
- (46) Shabani, N.; Hamadani, M.; Ghasemi, A. R.; Sarafrazi, M. Physicochemical and Mechanical Properties of Epoxy/Polyurethane/Nickel Manganite Nanocomposite: A Response Surface Methodology/Central Composite Designs Study. *J Inorg Organomet Polym* **2018**, *28* (6), 2689–2700. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0931-7>.
- (47) Karmakar, S.; Behera, D. Small Polaron Hopping Conduction in NiMnO<sub>3</sub>/NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano-Cotton and Its Emerging Energy Application with MWCNT. *Ceram Int* **2019**, *45* (10), 13052–13066. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.237>.

- (48) Golecki, H. M.; Yuan, H.; Glavin, C.; Potter, B.; Badrossamay, M. R.; Goss, J. A.; Phillips, M. D.; Parker, K. K. Effect of Solvent Evaporation on Fiber Morphology in Rotary Jet Spinning. *Langmuir* **2014**, *30* (44), 13369–13374. <https://doi.org/10.1021/la5023104>.
- (49) Doshi, J.; Reneker, D. H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *J Electrostat* **1995**, *35* (2), 151–160. [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(95\)00041-8](https://doi.org/10.1016/0304-3886(95)00041-8).
- (50) Bhagwan, J.; Rani, S.; Sivasankaran, V.; Yadav, K. L.; Sharma, Y. Improved Energy Storage, Magnetic and Electrical Properties of Aligned, Mesoporous and High Aspect Ratio Nanofibers of Spinel-NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Appl Surf Sci* **2017**, *426*, 913–923. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.253>.
- (51) Gonzales, R. R.; Park, M. J.; Tijing, L.; Han, D. S.; Phuntsho, S.; Shon, H. K. Modification of Nanofiber Support Layer for Thin Film Composite Forward Osmosis Membranes via Layer-by-Layer Polyelectrolyte Deposition. *Membranes* **2018**, *8* (3), 70. <https://doi.org/10.3390/membranes8030070>.
- (52) Fitzer, E.; Kochling, K.-H.; Boehm, H. P.; Marsh, H. Recommended Terminology for the Description of Carbon as a Solid (IUPAC Recommendations 1995). *Pure Appl Chem* **1995**, *67* (3), 473–506. <https://doi.org/10.1351/pac199567030473>.
- (53) Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials. *Adv Mater* **2006**, *18* (16), 2073–2094. <https://doi.org/10.1002/adma.200501576>.
- (54) Sun, S.; Ding, B.; Liu, R.; Wu, X. Facile Synthesis of Three-Dimensional Interconnected Porous Carbon Derived from Potassium Alginate for High Performance Supercapacitor. *J Alloy Compd* **2019**, *803*, 401–406. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.212>.
- (55) Heidarinejad, Z.; Dehghani, M. H.; Heidari, M.; Javedan, G.; Ali, I.; Sillanpää, M. Methods for Preparation and Activation of Activated Carbon: A Review. *Environ Chem Lett* **2020**, *18* (2), 393–415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>.
- (56) Dizbay-Onat, M.; Vaidya, U. K.; Lungu, C. T. Preparation of Industrial Sisal Fiber Waste Derived Activated Carbon by Chemical Activation and Effects of Carbonization Parameters on Surface Characteristics. *Ind Crops Products* **2017**, *95*, 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.016>.
- (57) Nizamuddin, S.; Baloch, H. A.; Griffin, G. J.; Mubarak, N. M.; Bhutto, A. W.; Abro, R.; Mazari, S. A.; Ali, B. S. An Overview of Effect of Process Parameters on Hydrothermal Carbonization of Biomass. *Renew Sust Energ Rev* **2017**, *73*, 1289–1299. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.122>.
- (58) Zahid, M. U.; Pervaiz, E.; Hussain, A.; Shahzad, M. I.; Niazi, M. B. K. Synthesis of Carbon Nanomaterials from Different Pyrolysis Techniques: A Review. *Mater Res Express* **2018**, *5* (5), 052002. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aac05b>.
- (59) Zhai, Z.; Zhang, L.; Du, T.; Ren, B.; Xu, Y.; Wang, S.; Miao, J.; Liu, Z. A Review of Carbon Materials for Supercapacitors. *Mater Design* **2022**, *221*, 111017. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111017>.
- (60) Veerakumar, P.; Sangili, A.; Manavalan, S.; Thanasekaran, P.; Lin, K.-C. Research Progress on Porous Carbon Supported Metal/Metal Oxide Nanomaterials for Supercapacitor Electrode Applications. *Ind Eng Chem Res* **2020**, *59* (14), 6347–6374. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06010>.
- (61) Chodankar, N. R.; Pham, H. D.; Nanjundan, A. K.; Fernando, J. F. S.; Jayaramulu, K.; Golberg, D.; Han, Y.-K.; Dubal, D. P. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. *Small* **2020**, *16* (37), 2002806. <https://doi.org/10.1002/sml.202002806>.
- (62) González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J. A.; Mysyk, R. Review on Supercapacitors: Technologies and Materials. *Renew Sust Energ Rev* **2016**, *58*, 1189–1206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>.
- (63) Şahin, M. E.; Blaabjerg, F.; Sangwongwanich, A. A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments. *Energies* **2022**, *15* (3), 674. <https://doi.org/10.3390/en15030674>.

- (64) Li, Q.; Yang, Y.; Yu, X.; Li, H. A 700 W·h·kg<sup>-1</sup> Rechargeable Pouch Type Lithium Battery. *Chinese Phys Lett* **2023**, *40* (4), 048201. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/40/4/048201>.
- (65) Abdel Maksoud, M. I. A.; Fahim, R. A.; Shalan, A. E.; Abd Elkodous, M.; Olojede, S. O.; Osman, A. I.; Farrell, C.; Al-Muhtaseb, A. H.; Awed, A. S.; Ashour, A. H.; Rooney, D. W. Advanced Materials and Technologies for Supercapacitors Used in Energy Conversion and Storage: A Review. *Environ Chem Lett* **2021**, *19* (1), 375–439. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01075-w>.
- (66) Ma, N.; Yang, D.; Riaz, S.; Wang, L.; Wang, K. Aging Mechanism and Models of Supercapacitors: A Review. *Technologies* **2023**, *11* (2), 38. <https://doi.org/10.3390/technologies11020038>.
- (67) Frackowiak, E. Carbon Materials for Supercapacitor Application. *Phys Chem Chem Phys* **2007**, *9* (15), 1774–1785. <https://doi.org/10.1039/B618139M>.
- (68) Shao, Y.; El-Kady, M. F.; Sun, J.; Li, Y.; Zhang, Q.; Zhu, M.; Wang, H.; Dunn, B.; Kaner, R. B. Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chem Rev* **2018**, *118* (18), 9233–9280. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252>.
- (69) Afif, A.; Rahman, S. M.; Tasfiah Azad, A.; Zaini, J.; Islan, M. A.; Azad, A. K. Advanced Materials and Technologies for Hybrid Supercapacitors for Energy Storage – A Review. *J Energy Storage* **2019**, *25*, 100852. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100852>.
- (70) Khalid, M. A Review on the Selected Applications of Battery-Supercapacitor Hybrid Energy Storage Systems for Microgrids. *Energies* **2019**, *12* (23), 4559. <https://doi.org/10.3390/en12234559>.
- (71) Varma, A.; Mukasyan, A. S.; Rogachev, A. S.; Manukyan, K. V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chem Rev* **2016**, *116* (23), 14493–14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>.
- (72) Jiang, Y.; Liu, J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. *Energy Environ Mater* **2019**, *2* (1), 30–37. <https://doi.org/10.1002/eem2.12028>.
- (73) Iqbal, M. Z.; Aziz, U. Supercapattery: Merging of Battery-Supercapacitor Electrodes for Hybrid Energy Storage Devices. *J. Energy Storage* **2022**, *46*, 103823. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103823>.
- (74) Childs, P. R. N.; Greenwood, J. R.; Long, C. A. Review of Temperature Measurement. *Rev Sci Instrum* **2000**, *71* (8), 2959–2978. <https://doi.org/10.1063/1.1305516>.
- (75) Nikolic, M. V.; Milovanovic, V.; Vasiljevic, Z. Z.; Stamenkovic, Z. Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application. *Sensors* **2020**, *20* (22), 6694. <https://doi.org/10.3390/s20226694>.
- (76) Butt, M. A.; Kazanskiy, N. L.; Khonina, S. N. Revolution in Flexible Wearable Electronics for Temperature and Pressure Monitoring—A Review. *Electronics* **2022**, *11* (5), 716. <https://doi.org/10.3390/electronics11050716>.
- (77) Hayat, H.; Griffiths, T.; Brennan, D.; Lewis, R. P.; Barclay, M.; Weirman, C.; Philip, B.; Searle, J. R. The State-of-the-Art of Sensors and Environmental Monitoring Technologies in Buildings. *Sensors* **2019**, *19* (17), 3648. <https://doi.org/10.3390/s19173648>.
- (78) Bentley, J. P. Temperature Sensor Characteristics and Measurement System Design. *J Phys E: Sci Instrum* **1984**, *17* (6), 430. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/17/6/002>.
- (79) Feteira, A. Negative Temperature Coefficient Resistance (NTCR) Ceramic Thermistors: An Industrial Perspective. *J Am Ceram Soc* **2009**, *92* (5), 967–983. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02990.x>.
- (80) de Boode, W.-P.; Osypka, M.; Soleymani, S.; Noori, S. Chapter 14 - Assessment of Cardiac Output in Neonates: Techniques Using the Fick Principle, Indicator Dilution Technology, Doppler Ultrasound, Thoracic Electrical Impedance, and Arterial Pulse Contour Analysis. In *Hemodynamics and Cardiology (Third Edition)*; Seri, I., Kluckow, M., Eds.; Elsevier: Philadelphia, 2019; pp 237–263. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-53366-9.00014-4>.



- (81) Goumopoulos, C. A High Precision, Wireless Temperature Measurement System for Pervasive Computing Applications. *Sensors* **2018**, *18* (10), 3445. <https://doi.org/10.3390/s18103445>.
- (82) Fau, P.; Bonino, J. P.; Demai, J. J.; Rousset, A. Thin Films of Nickel Manganese Oxide for NTC Thermistor Applications. *Appl Surf Sci* **1993**, *65–66*, 319–324. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90679-6](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90679-6).
- (83) Shin, J.; Jeong, B.; Kim, J.; Nam, V. B.; Yoon, Y.; Jung, J.; Hong, S.; Lee, H.; Eom, H.; Yeo, J.; Choi, J.; Lee, D.; Ko, S. H. Sensitive Wearable Temperature Sensor with Seamless Monolithic Integration. *Adv Mater* **2020**, *32* (2), 1905527. <https://doi.org/10.1002/adma.201905527>.
- (84) Katerinopoulou, D.; Zalar, P.; Sweelssen, J.; Kiriakidis, G.; Rentrop, C.; Groen, P.; Gelinck, G. H.; van den Brand, J.; Smits, E. C. P. Large-Area All-Printed Temperature Sensing Surfaces Using Novel Composite Thermistor Materials. *Adv Electron Mater* **2019**, *5* (2), 1800605. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800605>.
- (85) Farahani, H.; Wagiran, R.; Hamidon, M. N. Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review. *Sensors* **2014**, *14* (5), 7881–7939. <https://doi.org/10.3390/s140507881>.
- (86) Mentus, S., Damjanović, LJ. *Fizičko-hemijska Analiza*, Univerzitet u Beogradu, Fakultet Za Fizičku Hemiju, Beograd 2015, ISBN: 978-86-82139-50-8.
- (87) Hawkes, P. W.; Spence, J. C. H. *Science of Microscopy*; Springer: New York, 2007, ISBN 10: 0-387-25296-7, ISBN 13: 978-0387-25296-4.
- (88) Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z.L., Joy, D. (2006). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In: Zhou, W., Wang, Z.L. (eds) *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. Springer, New York, NY. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1).
- (89) Holclajtner-Antunovic, I D. . *Opšti Kurs Fizičke Hemije, Zavod za udžbenike 2012, Beograd, Službeni glasnik*. ISBN 978-86-17-17675-2.
- (90) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* **1938**, *60* (2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- (91) Antic-Jovanovic, A. *Atomska Spektroskopija-Spektrohemijski Aspekt*, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2015. ISBN 978-86-82139-53-9.
- (92) de Leon, A.; Tiu, B.; Mangadlao, J.; Pangilinan, K.; Cao, P.; Advincula, R. Applications of Fourier Transform Infrared (FTIR) Imaging. In *Handbook of Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Ltd, 2014; pp 1179–1200. <https://doi.org/10.1002/9783527654703.ch31>.
- (93) Moore, D. Raman Spectroscopy Fundamentals. In *Handbook of Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Ltd, 2014; pp 1813–1830. <https://doi.org/10.1002/9783527654703.ch56>.
- (94) Nitsch, K.; Licznarski, B. W.; Teterycz, H.; Golonka, L. J.; Wiśniewski, K. AC Equivalent Circuits of Thick Film Humidity Sensors. *Vacuum* **1998**, *50* (1), 131–137. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(98\)00105-5](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00105-5).
- (95) L. He and Z. Ling. Studies of Temperature Dependent Ac Impedance of a Negative Temperature Coefficient Mn-Co-Ni-O Thin Film Thermistor. *Appl Phys Lett* **2011**, *98* (24), 242112. <https://doi.org/10.1063/1.3596454>.
- (96) Mentus, S. *Elektrohemijska*, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2008, ISBN 978-86-82139-20-1.
- (97) Pedro Aguiar dos Santos, J.; Cesar Rufino, F.; Yutaka Ota, J. I.; Fernandes, R. C.; Vicentini, R.; Pagan, C. J. B.; Morais Da Silva, L.; Zanin, H. Best Practices for Electrochemical Characterization of Supercapacitors. *J Energy Chem* **2023**, *80*, 265–283. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.12.034>.
- (98) Talaie, E.; Bonnick, P.; Sun, X.; Pang, Q.; Liang, X.; Nazar, L. F. Methods and Protocols for Electrochemical Energy Storage Materials Research. *Chem Mater* **2017**, *29* (1), 90–105. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02726>.

- (99) Mathis, T. S.; Kurra, N.; Wang, X.; Pinto, D.; Simon, P.; Gogotsi, Y. Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Adv Energy Mater* **2019**, *9* (39), 1902007. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902007>.
- (100) Stoller, M. D.; Ruoff, R. S. Best Practice Methods for Determining an Electrode Material's Performance for Ultracapacitors. *Energy Environ Sci* **2010**, *3* (9), 1294–1301. <https://doi.org/10.1039/C0EE00074D>.
- (101) Grdeń, M.; Alsabet, M.; Jerkiewicz, G. Surface Science and Electrochemical Analysis of Nickel Foams. *ACS Appl Mater Inter* **2012**, *4* (6), 3012–3021. <https://doi.org/10.1021/am300380m>.
- (102) Obodo, R. M.; Shinde, N. M.; Chime, U. K.; Ezugwu, S.; Nwanya, A. C.; Ahmad, I.; Maaza, M.; Ejikeme, P. M.; Ezema, F. I. Recent Advances in Metal Oxide/Hydroxide on Three-Dimensional Nickel Foam Substrate for High Performance Pseudocapacitive Electrodes. *Curr Opin Electrochem* **2020**, *21*, 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.022>.
- (103) Raja, P. M. V., & Barron, A. R. (2022, August 28). Electrochemistry. Rice University. <https://Chem.Libretxts.Org/@go/Page/55851>.
- (104) Mravik, Ž V. Physicochemical properties of graphene oxide, 12-tungstophosphoric acid and their composites irradiated with ion beams of middle and high energies, doctoral dissertation, University of Belgrade, Faculty of Physical Chemistry, Belgrade, 2023. UDC number: 544.2.
- (105) Peng, W.; Chen, K.; Li, S.; Wang, J.; Su, Z.; Song, N.; Zhang, C.; Luo, S.; Xie, A. Spherical Spinel NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *in-Situ* Grown on MWCNT *via* Solvothermal Synthesis for Supercapacitors. *Diam Relat Mater* **2022**, *128*, 109266. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109266>.
- (106) Surya, K. Pseudocapacitive Binary Metal Oxide NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as an Electrode for High-Powered Hybrid Supercapacitors. *J Mater Sci: Mater Electron*.
- (107) Ray, A.; Roy, A.; Ghosh, M.; Ramos-Ramón, J. A.; Saha, S.; Pal, U.; Bhattacharya, S. K.; Das, S. Study on charge storage mechanism in working electrodes fabricated by sol-gel derived spinel NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for supercapacitor application, *Appl Surf Sci* **2019**, *463*, 513-525, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.259>.
- (108) Salunkhe, A. B.; Khot, V. M.; Phadatar, M. R.; Pawar, S. H. Combustion Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles—Influence of Fuel to Oxidizer Ratio. *J Alloys Compd* **2012**, *514*, 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.094>.
- (109) Mustapha, S.; Ndamitso, M. M.; Abdulkareem, A. S.; Tijani, J. O.; Shuaib, D. T.; Mohammed, A. K.; Sumaila, A. Comparative Study of Crystallite Size Using Williamson-Hall and Debye-Scherrer Plots for ZnO Nanoparticles. *Adv Nat Sci: Nanosci Nanotechnol* **2019**, *10* (4), 045013. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab52f7>.
- (110) Alburquenque, D.; Troncoso, L.; Denardin, J. C.; Butera, A.; Padmasree, K. D.; Ortiz, J.; Herrera, F.; Marco, J. F.; Gautier, J. L. Structural and Physicochemical Properties of Nickel Manganite NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- $\Delta$ synthesized by Sol-Gel and Ultra Sound Assisted Methods. *J Alloys Compd* **2016**, *672*, 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.090>.
- (111) Savić, S. M.; Tadić, M.; Jagličić, Z.; Vojisavljević, K.; Mancic, L.; Branković, G. Structural, Electrical and Magnetic Properties of Nickel Manganite Obtained by a Complex Polymerization Method. *Ceram Int* **2014**, *40* (10, Part A), 15515–15521. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.024>.
- (112) Freitas Cabral, A. J.; Peña Serna, J. D.; Salles, B. R.; Amorim, H. S.; Rocha Remédios, C. M.; Novak, M. A. Magnetic Dynamics of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Produced by a Simple Aqueous Sol–Gel Route. *J Magn Magn Mater* **2021**, *538*, 168291. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168291>.
- (113) Larbi, T.; Doll, K.; Amlouk, M. Temperature Dependence of Raman Spectra and First Principles Study of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Spinel Oxide Thin Films. Application in Efficient Photocatalytic Removal of RhB and MB Dyes. *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc* **2019**, *216*, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.03.022>.

- (114) Hadj-Sadok Ouaguenouni, M.; Benadda, A.; Kiennemann, A.; Barama, A. Preparation and Catalytic Activity of Nickel–Manganese Oxide Catalysts in the Reaction of Partial Oxidation of Methane. *Comptes Rendus Chimie* **2009**, *12* (6), 740–747. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.12.002>.
- (115) Larbi, T.; Amara, A.; Ouni, B.; Inoubli, A.; Karyaoui, M.; Yumak, A.; Saadallah, F.; Boubaker, K.; Amlouk, M. Physical Investigations on NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Sprayed Magnetic Spinel for Sensitivity Applications. *J Magn Magn Mater* **2015**, *387*, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.04.003>.
- (116) Vivekanandan, A. K.; Subash, V.; Chen, S.; Chen, S.-H. Sonochemical Synthesis of Nickel-Manganous Oxide Nanocrumbs Decorated Partially Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical Reduction of Metronidazole. *Ultrason. Sonochem.* **2020**, *68*, 105176. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105176>.
- (117) Karmakar, S. Microporous Networks of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Potent Cathode Material for Electric Field Emission. *J Phys D: Appl Phys* **2020**.
- (118) Schaffer, B. Digital Micrograph. In *Transmission Electron Microscopy: Diffraction, Imaging, and Spectrometry*; Carter, C. B., Williams, D. B., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 167–196. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-26651-0\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-26651-0_6).
- (119) Parler, C. M.; Ritter, J. A.; Amiridis, M. D. Infrared Spectroscopic Study of Sol–Gel Derived Mixed-Metal Oxides. *J Non-Cryst Solids* **2001**, *279* (2), 119–125. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00401-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00401-4).
- (120) Sahoo, S.; Zhang, S.; Shim, J.-J. Porous Ternary High Performance Supercapacitor Electrode Based on Reduced Graphene Oxide, NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and Polyaniline. *Electrochim Acta* **2016**, *216*, 386–396. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.030>.
- (121) Deraz, N. M.; Elshafey, O. I. Physicochemical and Magnetic Properties of Nickel-Substituted Zinc Manganite Nanoparticles *Interceram. - Int Ceram Rev* **2020**, *69*, 46–53. <https://doi.org/10.1007/s42411-020-0078-8>
- (122) Töpfer, J.; Feltz, A.; Gräf, D.; Hackl, B.; Raupach, L.; Weissbrodt, P. Cation Valencies and Distribution in the Spinel NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and M<sub>z</sub>NiMn<sub>2</sub>-zO<sub>4</sub> (M = Li, Cu) Studied by XPS. *phys status solidi (a)* **1992**, *134* (2), 405–415. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211340211>.
- (123) Hashemi, T.; Brinkman, A. W. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Nickel Manganese Oxide Thermistors. *J Mater Res* **1992**, *7* (5), 1278–1282. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1278>.
- (124) He, X.; Yin, F.; Li, Y.; Wang, H.; Chen, J.; Wang, Y.; Chen, B. NiMnO<sub>3</sub>/NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Oxides Synthesized via the Aid of Pollen: Ilmenite/Spinel Hybrid Nanoparticles for Highly Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalysis. *ACS Appl Mater Inter* **2016**, *8* (40), 26740–26757. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08101>.
- (125) Busacca, C.; Zignani, S. C.; Di Blasi, A.; Di Blasi, O.; Lo Faro, M.; Antonucci, V.; Aricò, A. S. Electrospun NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Oxides Supported on Carbon Nanofibers as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in an Anion Exchange Membrane-Based Electrolysis Cell. *Int J Hydrogen Energy* **2019**, *44* (38), 20987–20996. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.214>.
- (126) Ramana, C. V.; Massot, M.; Julien, C. M. XPS and Raman Spectroscopic Characterization of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel. *Surf Interface Anal* **2005**, *37* (4), 412–416. <https://doi.org/10.1002/sia.2022>.
- (127) Regan, E.; Groutso, T.; Metson, J. B.; Steiner, R.; Ammundsen, B.; Hassell, D.; Pickering, P. Surface and Bulk Composition of Lithium Manganese Oxides. *Surf Interface Anal* **1999**, *27* (12), 1064–1068. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199912\)27:12<1064::AID-SIA676>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199912)27:12<1064::AID-SIA676>3.0.CO;2-S).
- (128) Trinh, Q. T.; Bhola, K.; Amaniampong, P. N.; Jérôme, F.; Mushrif, S. H. Synergistic Application of XPS and DFT to Investigate Metal Oxide Surface Catalysis. *J Phys Chem C* **2018**, *122* (39), 22397–22406. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05499>.

- (129) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. CHAPTER 10 - Adsorption by Metal Oxides. In *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Eds.; Academic Press: London, 1999; pp 287–354. <https://doi.org/10.1016/B978-012598920-6/50011-7>.
- (130) Dollimore, D.; Heal, G. R. An Improved Method for the Calculation of Pore Size Distribution from Adsorption Data. *J Appl Chem* **1964**, *14* (3), 109–114. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010140302>.
- (131) Lippens, B. C.; de Boer, J. H. Studies on Pore Systems in Catalysts: V. The t Method. *J Catal* **1965**, *4* (3), 319–323. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6).
- (132) Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; Boer, J. H. de. Studies on Pore Systems in Catalysts I. The Adsorption of Nitrogen; Apparatus and Calculation. *J Catal* **1964**, *3* (1), 32–37. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90089-2).
- (133) Saensuk, O.; Phokha, S.; Bootchanont, A.; Maensiri, S.; Swatsitang, E. Fabrication and Magnetic Properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanofibers Obtained by Electrospinning. *Ceram Int* **2015**, *41* (6), 8133–8141. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.019>.
- (134) Koczkur, K. M.; Mourdikoudis, S.; Polavarapu, L.; Skrabalak, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Nanoparticle Synthesis. *Dalton Trans* **2015**, *44* (41), 17883–17905. <https://doi.org/10.1039/C5DT02964C>.
- (135) Hassouna, F.; Therias, S.; Mailhot, G.; Gardette, J.-L. Photooxidation of Poly(N-Vinylpyrrolidone) (PVP) in the Solid State and in Aqueous Solution. *Polym Degrad Stab* **2009**, *94* (12), 2257–2266. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.08.007>.
- (136) Bruns, E. A.; Perraud, V.; Zelenyuk, A.; Ezell, M. J.; Johnson, S. N.; Yu, Y.; Imre, D.; Finlayson-Pitts, B. J.; Alexander, M. L. Comparison of FTIR and Particle Mass Spectrometry for the Measurement of Particulate Organic Nitrates. *Environ Sci Technol* **2010**, *44* (3), 1056–1061. <https://doi.org/10.1021/es9029864>.
- (137) Yang, Y.; Fan, S.; Li, X.; Shi, J.; Mao, Y.; Wang, M.; Tan, F. P-Doped NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Hollow Tubular Nanofiber Spinel Composites for Electrocatalytic Dechlorination. *ACS Appl Nano Mater* **2024**, *7* (2), 1713–1722. <https://doi.org/10.1021/acsnm.3c04818>.
- (138) Sarf, F.; Eroğlu, Ö.; Kızıl, H. Comparison of NiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M:Fe,Mn) Nanofibers as Anode for Li-Ion Batteries. *Mater Today-Proc* **2023**, *93*, 75–78. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.314>.
- (139) Liu, L.; Lu, Y.; Qiu, D.; Wang, D.; Ding, Y.; Wang, G.; Liang, Z.; Shen, Z.; Li, A.; Chen, X.; Song, H. Sodium Alginate-Derived Porous Carbon: Self-Template Carbonization Mechanism and Application in Capacitive Energy Storage. *J Colloid Interface Sci* **2022**, *620*, 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.022>.
- (140) Barbera, K.; Frusteri, L.; Italiano, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F.; Perathoner, S.; Centi, G. Low-Temperature Graphitization of Amorphous Carbon Nanospheres. *Chinese J Catal* **2014**, *35* (6), 869–876. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60098-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60098-X).
- (141) Feng, Q.; Chen, M.; Wu, P.; Zhang, X.; Wang, S.; Yu, Z.; Wang, B. Simultaneous Reclaiming Phosphate and Ammonium from Aqueous Solutions by Calcium Alginate-Biochar Composite: Sorption Performance and Governing Mechanisms. *J Chem Eng* **2022**, *429*, 132166. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2021.132166>.
- (142) Papageorgiou, S. K.; Kouvelos, E. P.; Favvas, E. P.; Sapidis, A. A.; Romanos, G. E.; Katsaros, F. K. Metal-Carboxylate Interactions in Metal-Alginate Complexes Studied with FTIR Spectroscopy. *Carbohydr Res* **2010**, *345* (4), 469–473. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.12.010>.
- (143) Leal, D.; Matsuhira, B.; Rossi, M.; Caruso, F. FT-IR Spectra of Alginic Acid Block Fractions in Three Species of Brown Seaweeds. *Carbohydr Res* **2008**, *343* (2), 308–316. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.10.016>.
- (144) Sakugawa, K.; Ikeda, A.; Takemura, A.; Ono, H. Simplified Method for Estimation of Composition of Alginates by FTIR. *J Appl Polym Sci* **2004**, *93* (3), 1372–1377. <https://doi.org/10.1002/app.20589>.

- (145) Liu, Y.; Li, Z.; Wang, J.; Zhu, P.; Zhao, J.; Zhang, C.; Guo, Y.; Jin, X. Thermal Degradation and Pyrolysis Behavior of Aluminum Alginate Investigated by TG-FTIR-MS and Py-GC-MS. *Polym Degrad Stab* **2015**, *118*, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.010>.
- (146) Kristinaitytė, K.; Dagys, L.; Kausteklis, J.; Klimavicius, V.; Doroshenko, I.; Pogorelov, V.; Valevičienė, N. R.; Balevicius, V. NMR and FTIR Studies of Clustering of Water Molecules: From Low-Temperature Matrices to Nano-Structured Materials Used in Innovative Medicine. *J Mol Liq* **2017**, *235*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.076>.
- (147) Wu, J.; Zheng, H.; Zhang, F.; Zeng, R. J.; Xing, B. Iron-Carbon Composite from Carbonization of Iron-Crosslinked Sodium Alginate for Cr(VI) Removal. *J Chem Eng* **2019**, *362*, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.009>.
- (148) Guerretta, F.; Magnacca, G.; Franzoso, F.; Ivanchenko, P.; Nisticò, R. Sodium Alginate Conversion into Char via Pyrolysis at the Onset Temperature. *Mater. Lett.* **2019**, *234*, 339–342. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.127>.
- (149) Baranitharan, P.; Ramesh, K.; Sakthivel, R. Analytical Characterization of the Aegle Marmelos Pyrolysis Products and Investigation on the Suitability of Bio-Oil as a Third Generation Bio-Fuel for C.I Engine. *Environ Prog Sustain Energy* **2019**, *38* (4), 13116. <https://doi.org/10.1002/ep.13116>.
- (150) Qiu, K.; Wegst, U. G. K. Excellent Specific Mechanical and Electrical Properties of Anisotropic Freeze-Cast Native and Carbonized Bacterial Cellulose-Alginate Foams. *Adv Funct Mater* **2022**, *32* (1), 2105635. <https://doi.org/10.1002/adfm.202105635>.
- (151) Wu, X.-L.; Chen, L.-L.; Xin, S.; Yin, Y.-X.; Guo, Y.-G.; Kong, Q.-S.; Xia, Y.-Z. Preparation and Li Storage Properties of Hierarchical Porous Carbon Fibers Derived from Alginic Acid. *ChemSusChem* **2010**, *3* (6), 703–707. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000035>.
- (152) Xia, L.; Huang, H.; Fan, Z.; Hu, D.; Zhang, D.; Khan, A. S.; Usman, M.; Pan, L. Hierarchical Macro-/Meso-/Microporous Oxygen-Doped Carbon Derived from Sodium Alginate: A Cost-Effective Biomass Material for Binder-Free Supercapacitors. *Mater Des* **2019**, *182*, 108048. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108048>.
- (153) Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Moutinho, M. V. O.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B. Measuring Disorder in Graphene with the G and D Bands. *phys status solidi (b)* **2010**, *247* (11–12), 2980–2982. <https://doi.org/10.1002/pssb.201000247>.
- (154) Kang, J.-E.; Ryu, J.; Han, G.; Choi, J.-J.; Yoon, W.-H.; Hahn, B.-D.; Kim, J.-W.; Ahn, C.-W.; Choi, J. H.; Park, D.-S. LaNiO<sub>3</sub> Conducting Particle Dispersed NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite NTC Thermistor Thick Films by Aerosol Deposition. *J Alloys Compd* **2012**, *534*, 70–73. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.038>.
- (155) Li, H.; Zhang, H.; Chang, A.; Ma, X.; Rong, J.; Yang, L. A Novel Core-Shell Structure NTC Ceramic with High Stability Fabricating by an *in-Situ* Ink-Jet Printing Method. *J Eur Ceram Soc* **2021**, *41* (7), 4167–4174. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.032>.
- (156) Guan, F.; Dang, Z.; Wu, Y.; Cheng, X.; Huang, S. LaCr<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>-NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Supported NTC Composite Ceramics with a Sandwich-like Structure. *J Eur Ceram Soc* **2021**, *41* (8), 4490–4495. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.031>.
- (157) Hardal, G.; Price, B. Y. Influence of Nano-Sized Cobalt Oxide Additions on the Structural and Electrical Properties of Nickel-Manganite-Based NTC Thermistors. *Mater Tehnol* **2016**, *50* (6), 923–928. <https://doi.org/10.17222/mit.2015.228>.
- (158) Ryu, J.; Kim, K.-Y.; Choi, J.-J.; Hahn, B.-D.; Yoon, W.-H.; Lee, B.-K.; Park, D.-S.; Park, C. Highly Dense and Nanograined NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Negative Temperature Coefficient Thermistor Thick Films Fabricated by Aerosol-Deposition. *J Am Ceram Soc* **2009**, *92* (12), 3084–3087. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03300.x>.

- (159) Bato, K. M.; El-sadek, M.-S. A. Electrical and Magnetic Transport Properties of Ni–Cu–Mg Ferrite Nanoparticles Prepared by Sol–Gel Method. *J Alloys Compd* **2013**, *566*, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.129>.
- (160) Nikolic, M. V.; Sekulic, D. L.; Vasiljevic, Z. Z.; Lukovic, M. D.; Pavlovic, V. B.; Aleksic, O. S. Dielectric Properties, Complex Impedance and Electrical Conductivity of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> Nanopowder Compacts and Bulk Samples at Elevated Temperatures. *J Mater Sci: Mater Electron* **2017**, *28* (6), 4796–4806. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6125-6>.
- (161) Zhang, X.; Yao, S.; Zhao, D.; Liang, S. Nano-Negative Temperature Coefficient Thermistor with Unique Electrical Properties of High B Constant and Low Resistivity. *J Mater Sci: Mater Electron* **2021**, *32* (4), 5222–5232. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05254-5>.
- (162) Yildiz, A.; Alsaç, A. A.; Serin, T.; Serin, N. The Change in the Electrical Transport Mechanism from the Grain Boundary Conduction to the Nearest-Neighbor Hopping Conduction in SnO<sub>2</sub>. *J Mater Sci: Mater Electron* **2011**, *22* (7), 872–875. <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0228-2>.
- (163) Zhang, D.; Zong, X.; Wu, Z.; Zhang, Y. Ultrahigh-Performance Impedance Humidity Sensor Based on Layer-by-Layer Self-Assembled Tin Disulfide/Titanium Dioxide Nanohybrid Film. *Sens Actuators B* **2018**, *266*, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.007>.
- (164) Wang, Y.; Park, S.; Yeow, J. T. W.; Langner, A.; Müller, F. A Capacitive Humidity Sensor Based on Ordered Macroporous Silicon with Thin Film Surface Coating. *Sens Actuators B* **2010**, *149* (1), 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.06.010>.
- (165) Gawli, Y.; Badadhe, S.; Basu, A.; Guin, D.; Shelke, M. V.; Ogale, S. Evaluation of N-Type Ternary Metal Oxide NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanomaterial for Humidity Sensing. *Sens Actuators B* **2014**, *191*, 837–843. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.071>.
- (166) Nikolic, M. V.; Dojcinovic, M. P.; Vasiljevic, Z. Z.; Lukovic, M. D.; Labus, N. J. Nanocomposite Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> Thick Films as a Humidity Sensing Material. *IEEE Sens J* **2020**, *20* (14), 7509–7516. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.2983135>.
- (167) Liu, A.; Lv, Y.; Mu, J.; Guo, Z.; Pei, Z.; Zhang, X.; Bai, Y.; Xie, H.; Che, H. Facile Synthesis of Hollow Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>O<sub>1.5</sub> Twin Microspheres for Electrochemical Energy Storage. *J Appl Electrochem* **2018**, *48* (1), 15–26. <https://doi.org/10.1007/s10800-017-1130-x>.
- (168) Dhas, S. D.; Maldar, P. S.; Patil, M. D.; Hubali, K. M.; Shembade, U. V.; Abitkar, S. B.; Waikar, M. R.; Sonkawade, R. G.; Agawane, G. L.; Moholkar, A. V. Hydrothermal Synthesis of Mesoporous NiMnO<sub>3</sub> Nanostructures for Supercapacitor Application: Effect of Electrolyte. *J Energy Storage* **2021**, *35*, 102277. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102277>.
- (169) Wei, H.; Wang, J.; Yu, L.; Zhang, Y.; Hou, D.; Li, T. Facile Synthesis of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanosheet Arrays Grown on Nickel Foam as Novel Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors. *Ceram Int* **2016**, *42* (13), 14963–14969. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.140>.
- (170) Hu, N.; Huang, L.; Gong, W.; Shen, P. K. High-Performance Asymmetric Supercapacitor Based on Hierarchical NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CoS Core–Shell Microspheres and Stereotaxically Constricted Graphene. *ACS Sustain Chem Eng* **2018**, *6* (12), 16933–16940. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04265>.
- (171) Alkhalaf, S.; Ranaweera, C. K.; Kahol, P. K.; Siam, K.; Adhikari, H.; Mishra, S. R.; Perez, F.; Gupta, B. K.; Ramasamy, K.; Gupta, R. K. Electrochemical Energy Storage Performance of Electrospun CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanofibers. *J All Compd* **2017**, *692*, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.005>.
- (172) Li, J.; Liu, Z.; Zhang, Q.; Cheng, Y.; Zhao, B.; Dai, S.; Wu, H.-H.; Zhang, K.; Ding, D.; Wu, Y.; Liu, M.; Wang, M.-S. Anion and Cation Substitution in Transition-Metal Oxides Nanosheets for High-Performance Hybrid Supercapacitors. *Nano Energy* **2019**, *57*, 22–33. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.011>.

- (173) Zhu, J.; Song, D.; Pu, T.; Li, J.; Huang, B.; Wang, W.; Zhao, C.; Xie, L.; Chen, L. Two-Dimensional Porous ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Sheets Assembled by 3D Nanoflake Array with Enhanced Performance for Aqueous Asymmetric Supercapacitor. *J Chem Eng* **2018**, *336*, 679–689. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.035>.
- (174) Shang, Y.; Xie, T.; Gai, Y.; Su, L.; Gong, L.; Lv, H.; Dong, F. Self-Assembled Hierarchical Peony-like ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Electrochim Acta* **2017**, *253*, 281–290. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.042>.
- (175) Gao, Z.; Zhang, L.; Chang, J.; Wang, Z.; Wu, D.; Xu, F.; Guo, Y.; Jiang, K. ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Reduced Graphene Oxide Composite with Balanced Capacitive Performance in Asymmetric Supercapacitors. *Appl Surf Sci* **2018**, *442*, 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.152>.
- (176) Ankinapalli, O. R.; Vamsi Krishna, B. N.; Yu, J. S. Facile One-Step Hydrothermal Synthesis of Zinc Vanadate Nanomaterials Enhanced via Reduced Graphene Oxide for Ultra-Long Life Asymmetric Supercapacitors. *J Power Sources* **2024**, *591*, 233877. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233877>.
- (177) Kumar, R.; Rai, P.; Sharma, A. 3D Urchin-Shaped Ni<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Hollow Nanospheres for High-Performance Asymmetric Supercapacitor Applications. *J Mater Chem A* **2016**, *4* (25), 9822–9831. <https://doi.org/10.1039/C6TA03519A>.
- (178) Vidyadharan, B.; Aziz, R. A.; Misnon, I. I.; Anil Kumar, G. M.; Ismail, J.; Yusoff, M. M.; Jose, R. High Energy and Power Density Asymmetric Supercapacitors Using Electrospun Cobalt Oxide Nanowire Anode. *J Power Sources* **2014**, *270*, 526–535. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.134>.
- (179) Guzmán, R. S. S.; Vilche, J. R.; Arvía, A. J. Rate Processes Related to the Hydrated Nickel Hydroxide Electrode in Alkaline Solutions. *J Electrochem Soc* **1978**, *125* (10), 1578. <https://doi.org/10.1149/1.2131247>.
- (180) Alsabet, M.; Grden, M.; Jerkiewicz, G. Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 1: Formation of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> in Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature. *Electrocatal* **2011**, *2* (4), 317–330. <https://doi.org/10.1007/s12678-011-0067-9>.
- (181) Alsabet, M.; Grden, M.; Jerkiewicz, G. Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 2: Formation of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO in Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature. *Electrocatalysis* **2014**, *5* (2), 136–147. <https://doi.org/10.1007/s12678-013-0172-z>.
- (182) Seghioer, A.; Chevalet, J.; Barhoun, A.; Lantelme, F. Electrochemical Oxidation of Nickel in Alkaline Solutions: A Voltammetric Study and Modelling. *J Electroanal Chem* **1998**, *442* (1), 113–123. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00498-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00498-1).
- (183) Alsabet, M.; Grdeń, M.; Jerkiewicz, G. Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 3: Formation of  $\beta$ -NiOOH in Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature. *Electrocatalysis* **2015**, *6* (1), 60–71. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0214-1>.
- (184) Lyons, M. E. G.; Doyle, R. L.; Godwin, I.; O'Brien, M.; Russell, L. Hydrous Nickel Oxide: Redox Switching and the Oxygen Evolution Reaction in Aqueous Alkaline Solution. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (12), H932. <https://doi.org/10.1149/2.078212jes>.
- (185) Conway, B. E.; Sattar, M. A. Electrochemistry of the Nickel Oxide Electrode: Part VIII. Stoichiometry of Thin Film Oxide Layers. *J Electroanal Chem Interfl Electrochem* **1968**, *19* (4), 351–364. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(68\)80098-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(68)80098-1).
- (186) Dmochowska, M.; Czerwiński, A. Behavior of a Nickel Electrode in the Presence of Carbon Monoxide. *J Solid State Electrochem* **1998**, *2* (1), 16–23. <https://doi.org/10.1007/s100080050059>.
- (187) Hahn, F.; Floner, D.; Beden, B.; Lamy, C. *In Situ* Investigation of the Behaviour of a Nickel Electrode in Alkaline Solution by *Uv-Vis* and *Ir* Reflectance Spectroscopies. *Electrochim Acta* **1987**, *32* (11), 1631–1636. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)90016-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)90016-8).

- (188) Oliva, P.; Leonardi, J.; Laurent, J. F.; Delmas, C.; Braconnier, J. J.; Figlarz, M.; Fievet, F.; Guibert, A. de. Review of the Structure and the Electrochemistry of Nickel Hydroxides and Oxy-Hydroxides. *J Power Sources* **1982**, *8* (2), 229–255. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(82\)80057-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(82)80057-8).
- (189) Seyeux, A.; Maurice, V.; Klein, L. H.; Marcus, P. In Situ Scanning Tunnelling Microscopic Study of the Initial Stages of Growth and of the Structure of the Passive Film on Ni(111) in 1 mM NaOH(Aq). *J Solid State Electrochem* **2005**, *9* (5), 337–346. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0627-5>.
- (190) Snook, G. A.; Duffy, N. W.; Pandolfo, A. G. Evaluation of the Effects of Oxygen Evolution on the Capacity and Cycle Life of Nickel Hydroxide Electrode Materials. *J Power Sources* **2007**, *168* (2), 513–521. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.060>.
- (191) Li, H.; Wang, Y.; Na, H.; Liu, H.; Zhou, H. Rechargeable Ni-Li Battery Integrated Aqueous/Nonaqueous System. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (42), 15098–15099. <https://doi.org/10.1021/ja906529g>.
- (192) Tsais, P.-J.; Chan, L. I. 11 - Nickel-Based Batteries: Materials and Chemistry. In *Electricity Transmission, Distribution and Storage Systems*; Melhem, Z., Ed.; Woodhead Publishing Series in Energy; Woodhead Publishing, 2013; pp 309–397. <https://doi.org/10.1533/9780857097378.3.309>.
- (193) Young, K.; Yasuoka, S. Capacity Degradation Mechanisms in Nickel/Metal Hydride Batteries. *Batteries* **2016**, *2* (1), 3. <https://doi.org/10.3390/batteries2010003>.
- (194) Mu, X.; Du, J.; Zhang, Y.; Liang, Z.; Wang, H.; Huang, B.; Zhou, J.; Pan, X.; Zhang, Z.; Xie, E. Construction of Hierarchical CNT/rGO-Supported MnMoO<sub>4</sub> Nanosheets on Ni Foam for High-Performance Aqueous Hybrid Supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9* (41), 35775–35784. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09005>.
- (195) Zhou, W.-J.; Xu, M.-W.; Zhao, D.-D.; Xu, C.-L.; Li, H.-L. Electrodeposition and Characterization of Ordered Mesoporous Cobalt Hydroxide Films on Different Substrates for Supercapacitors. *Micropor Mesopor Mat* **2009**, *117* (1), 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.004>.
- (196) Zheng, W.; Liu, M.; Lee, L. Y. S. Best Practices in Using Foam-Type Electrodes for Electrocatalytic Performance Benchmark. *ACS Energy Lett* **2020**, *5* (10), 3260–3264. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c01958>.
- (197) Huang, C.; Chu, P. K. Recommended Practices and Benchmarking of Foam Electrodes in Water Splitting. *Trends Chem* **2022**, *4* (12), 1065–1077. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2022.09.008>.
- (198) Rakočević, L.; Štrbac, S.; Potočnik, J.; Popović, M.; Jugović, D.; Simatović, I. S. The Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> Materials Prepared by a Glycine-Nitrate Method as Advanced Cathode Materials for Aqueous Sodium-Ion Rechargeable Batteries. *Ceram Int* **2021**, *47* (4), 4595–4603. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.025>.
- (199) Wang, Q.; Wang, X.; Liu, B.; Yu, G.; Hou, X.; Chen, D.; Shen, G. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Arrays Supported on Ni Foam for High-Performance Flexible All-Solid-State Supercapacitors. *J Mater Chem A* **2013**, *1* (7), 2468–2473. <https://doi.org/10.1039/C2TA01283A>.
- (200) Nagaraju, M.; Chandra Sekhar, S.; Junied Arbaz, S.; Su Yu, J. Solvothermal-Derived Nanoscale Spinel Bimetallic Oxide Particles Rationally Bridged with Conductive Vapor-Grown Carbon Fibers for Hybrid Supercapacitors. *Appl Surf Sci* **2021**, *563*, 150223. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150223>.
- (201) Mu, X.; Zhang, Y.; Wang, H.; Huang, B.; Sun, P.; Chen, T.; Zhou, J.; Xie, E.; Zhang, Z. A High Energy Density Asymmetric Supercapacitor from Ultrathin Manganese Molybdate Nanosheets. *Electrochim Acta* **2016**, *211*, 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.072>.
- (202) Yan, H.; Li, T.; Qiu, K.; Lu, Y.; Cheng, J.; Liu, Y.; Xu, J.; Luo, Y. Growth and Electrochemical Performance of Porous NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanosheets with High Specific Surface Areas. *J Solid State Electrochem* **2015**, *19* (10), 3169–3175. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2946-0>.



- (203) Xu, P.; Liu, J.; Yan, P.; Miao, C.; Ye, K.; Cheng, K.; Yin, J.; Cao, D.; Li, K.; Wang, G. Preparation of Porous Cadmium Sulphide on Nickel Foam: A Novel Electrode Material with Excellent Supercapacitor Performance. *J Mater Chem A* **2016**, *4* (13), 4920–4928. <https://doi.org/10.1039/C5TA09740A>.
- (204) Bu, X.; Wei, R.; Cai, Z.; Quan, Q.; Zhang, H.; Wang, W.; Li, F.; Yip, S. P.; Meng, Y.; Chan, K. S.; Wang, X.; Ho, J. C. More than Physical Support: The Effect of Nickel Foam Corrosion on Electrocatalytic Performance. *Appl Surf Sci* **2021**, *538*, 147977. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147977>.
- (205) Zhang, X.; Wang, X.; Jiang, L.; Wu, H.; Wu, C.; Su, J. Effect of Aqueous Electrolytes on the Electrochemical Behaviors of Supercapacitors Based on Hierarchically Porous Carbons. *J Power Sources* **2012**, *216*, 290–296. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.090>.
- (206) Dinesh, M.; Haldorai, Y.; Rajendra Kumar, R. T. Mn–Ni Binary Metal Oxide for High-Performance Supercapacitor and Electro-Catalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Ceram Int* **2020**, *46* (18, Part A), 28006–28012. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.295>.
- (207) Yi, Q.; Zhang, J.; Huang, W.; Liu, X. Electrocatalytic Oxidation of Cyclohexanol on a Nickel Oxyhydroxide Modified Nickel Electrode in Alkaline Solutions. *Catal Commun* **2007**, *8* (7), 1017–1022. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.10.009>.
- (208) Su, D.; McDonagh, A.; Qiao, S.-Z.; Wang, G. High-Capacity Aqueous Potassium-Ion Batteries for Large-Scale Energy Storage. *Adv Mater* **2017**, *29* (1), 1604007. <https://doi.org/10.1002/adma.201604007>.
- (209) Sandhiya, M.; Subramani, K.; Sathish, M. Augmenting the Electrochemical Performance of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by Doping of Transition Metal Ions and Compositing with rGO. *J Colloid Interface Sci* **2021**, *598*, 409–418. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.04.023>.
- (210) Gurav, S. R.; Sawant, S. A.; Chodankar, G. R.; Shembade, U. V.; Moholkar, A. V.; Sonkawade, R. G. Exploration of Aqueous Electrolyte on the Interconnected Petal-like Structure of Co-MOFs for High-Performance Paper-Soaked Supercapacitors. *Electrochim Acta* **2023**, *467*, 143027. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143027>.
- (211) Choudhary, N.; Li, C.; Moore, J.; Nagaiah, N.; Zhai, L.; Jung, Y.; Thomas, J. Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. *Adv Mater* **2017**, *29* (21), 1605336. <https://doi.org/10.1002/adma.201605336>.
- (212) Chen, A.; Yu, Y.; Xing, T.; Wang, R.; Zhang, Y.; Li, Q. Synthesis of Graphitic Carbon Spheres for Enhanced Supercapacitor Performance. *J Mater Sci* **2015**, *50* (16), 5578–5582. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9106-x>.
- (213) Ouyang, J.; Wang, X.; Wang, L.; Xiong, W.; Li, M.; Hua, Z.; Zhao, L.; Zhou, C.; Liu, X.; Chen, H.; Luo, Y. Construction of a Porous Carbon Skeleton in Wood Tracheids to Enhance Charge Storage for High-Performance Supercapacitors. *Carbon* **2022**, *196*, 532–539. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.05.011>.
- (214) Li, Z.; Lv, W.; Zhang, C.; Li, B.; Kang, F.; Yang, Q.-H. A Sheet-like Porous Carbon for High-Rate Supercapacitors Produced by the Carbonization of an Eggplant. *Carbon* **2015**, *92*, 11–14. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.054>.
- (215) Karamanova, B.; Shipochka, M.; Georgiev, M.; Stankulov, T.; Stoyanova, A.; Stoyanova, R. Biomass-Derived Carbonaceous Materials to Achieve High-Energy-Density Supercapacitors. *Front Mater* **2021**, *8*. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.654841>.
- (216) Zhai, Z.; Wang, S.; Xu, Y.; Zhang, L.; Yan, M.; Liu, Z. Carbon Aerogels with Modified Pore Structures as Electrode Materials for Supercapacitors. *J Solid State Electrochem* **2017**, *21* (12), 3545–3555. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3699-8>.
- (217) Demarconnay, L.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. A Symmetric Carbon/Carbon Supercapacitor Operating at 1.6 V by Using a Neutral Aqueous Solution. *Electrochem Commun* **2010**, *12* (10), 1275–1278. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.06.036>.

- (218) Liu, B.; Yang, M.; Chen, H.; Liu, Y.; Yang, D.; Li, H. Graphene-like Porous Carbon Nanosheets Derived from *Salvia Splendens* for High-Rate Performance Supercapacitors. *J Power Sources* **2018**, *397*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.100>.
- (219) Bichat, M. P.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. High Voltage Supercapacitor Built with Seaweed Carbons in Neutral Aqueous Electrolyte. *Carbon* **2010**, *48* (15), 4351–4361. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.07.049>.
- (220) Jayaramulu, K.; Dubal, D. P.; Nagar, B.; Ranc, V.; Tomanec, O.; Petr, M.; Datta, K. K. R.; Zboril, R.; Gómez-Romero, P.; Fischer, R. A. Ultrathin Hierarchical Porous Carbon Nanosheets for High-Performance Supercapacitors and Redox Electrolyte Energy Storage. *Adv Mater* **2018**, *30* (15), 1705789. <https://doi.org/10.1002/adma.201705789>.
- (221) Sahu, V.; Grover, S.; Singh, G.; Sharma, R. K. Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets for High-Performance Liquid as Well as Solid State Supercapacitor Cells. *RSC Adv.* **2016**, *6* (41), 35014–35023. <https://doi.org/10.1039/C6RA00068A>.
- (222) Pal, A.; Ghosh, S.; Singha, D.; Nandi, M. Morphology Controlled Synthesis of Heteroatom-Doped Spherical Porous Carbon Particles Retaining High Specific Capacitance at High Current Density. *ACS Appl Energy Mater* **2021**, *4* (10), 10810–10825. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01786>.
- (223) Ma, L.; Liu, R.; Niu, H.; Xing, L.; Liu, L.; Huang, Y. Flexible and Freestanding Supercapacitor Electrodes Based on Nitrogen-Doped Carbon Networks/Graphene/Bacterial Cellulose with Ultrahigh Areal Capacitance. *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8* (49), 33608–33618. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01786>.
- (224) Kim, M.; Kim, J. Development of High Power and Energy Density Microsphere Silicon Carbide–MnO<sub>2</sub> Nanoneedles and Thermally Oxidized Activated Carbon Asymmetric Electrochemical Supercapacitors. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16* (23), 11323–11336. <https://doi.org/10.1039/C4CP01141D>.
- (225) Yang, J.; Li, H.; He, S.; Du, H.; Liu, K.; Zhang, C.; Jiang, S. Facile Electrodeposition of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanosheets on Porous Carbonized Wood for Wood-Derived Asymmetric Supercapacitors. *Polymers* **2022**, *14* (13), 2521. <https://doi.org/10.3390/polym14132521>.
- (226) Barmi, M. J.; Sundaram, M. M. Role of Polymeric Surfactant in the Synthesis of Cobalt Molybdate Nanospheres for Hybrid Capacitor Applications. *RSC Adv.* **2016**, *6* (42), 36152–36162. <https://doi.org/10.1039/C6RA02628A>.
- (227) He, X.; Liu, Q.; Liu, J.; Li, R.; Zhang, H.; Chen, R.; Wang, J. High-Performance All-Solid-State Asymmetrical Supercapacitors Based on Petal-like NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/Polyaniline Nanosheets. *J Chem Eng* **2017**, *325*, 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.043>.
- (228) He, X.; Li, R.; Liu, J.; Liu, Q.; chen, R.; Song, D.; Wang, J. Hierarchical FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NiCo Layered Double Hydroxide Core/Shell Nanowires for High Performance Flexible All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors. *J Chem Eng* **2018**, *334*, 1573–1583. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.089>.
- (229) Zhao, Y.; He, X.; Chen, R.; Liu, Q.; Liu, J.; Yu, J.; Li, J.; Zhang, H.; Dong, H.; Zhang, M.; Wang, J. A Flexible All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors Based on Hierarchical Carbon cloth@CoMoO<sub>4</sub>@NiCo Layered Double Hydroxide Core-Shell Heterostructures. *J Chem Eng* **2018**, *352*, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.181>.
- (230) Zhao, Y.; He, X.; Chen, R.; Liu, Q.; Liu, J.; Song, D.; Zhang, H.; Dong, H.; Li, R.; Zhang, M.; Wang, J. Hierarchical NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@CoMoO<sub>4</sub> Core-Shell Heterostructures Nanowire Arrays as Advanced Electrodes for Flexible All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors. *Appl Surf Sci* **2018**, *453*, 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.159>.
- (231) Su, Y.-Z.; Xiao, K.; Li, N.; Liu, Z.-Q.; Qiao, S.-Z. Amorphous Ni(OH)<sub>2</sub> @ Three-Dimensional Ni Core–Shell Nanostructures for High Capacitance Pseudocapacitors and Asymmetric Supercapacitors. *J Mater Chem A* **2014**, *2* (34), 13845–13853. <https://doi.org/10.1039/C4TA02486A>.

(232) Li, H. B.; Yu, M. H.; Wang, F. X.; Liu, P.; Liang, Y.; Xiao, J.; Wang, C. X.; Tong, Y. X.; Yang, G. W. Amorphous Nickel Hydroxide Nanospheres with Ultrahigh Capacitance and Energy Density as Electrochemical Pseudocapacitor Materials. *Nat Commun* **2013**, *4* (1), 1894. <https://doi.org/10.1038/ncomms2932>.

(233) Mangishetti, S. R.; Jang, D.; Choi, J.; Rajeshkhanna, G.; Pittala, S.; Kang, S. K.; Ji, J.; Kim, M.; Jung, S. G.; Ha, J.; Kim, J.; Maeng, J.; Park, G. H.; Bae, J.; Kim, W. B. N-Doped Graphene Leaves on Carbon Nanotubes and NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Graphene Hybrid Nanocomposites with Ionogel Film for Flexible Symmetric and Asymmetric Supercapacitors. *J Chem Eng* **2023**, *472*, 144863. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144863>.

(234) Sun, Y.; Du, X.; Zhang, J.; Huang, N.; Yang, L.; Sun, X. Microwave-Assisted Preparation and Improvement Mechanism of Carbon nanotube@NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Core-Shell Nanocomposite for High Performance Asymmetric Supercapacitors. *J Power Sources* **2020**, *473*, 228609. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228609>.

(235) Tan, Y.; Yang, C.; Qian, W.; Teng, C. Flower-like MnO<sub>2</sub> on Layered Carbon Derived from Sisal Hemp for Asymmetric Supercapacitor with Enhanced Energy Density. *J Alloys Compds* **2020**, *826*, 154133. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154133>.

(236) Chen, W.; Xia, C.; Alshareef, H. N. One-Step Electrodeposited Nickel Cobalt Sulfide Nanosheet Arrays for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *ACS Nano* **2014**, *8* (9), 9531–9541. <https://doi.org/10.1021/nn503814y>.

(237) Wu, P.; Wang, K.; Yu, S.; Feng, M.; Liu, S.; Fu, J. Sandwich-like Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanosheet/MnO<sub>2</sub> Nanosheet Composites for Asymmetric Supercapacitors. *ACS Appl Nano Mater* **2021**, *4* (12), 13896–13907. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03223>.

## 7. Биографија и библиографија аутора

Милена Дојчиновић рођена је 1994. године у Београду. Завршила је основну школу „Љупче Николић“ у Алексинцу 2009. године и Прву београдску гимназију 2013. године. Основне студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписала је 2013. године а завршила их је 2017. године са просеком 9,03. Одбранила је дипломски рад на тему „Физичкохемијска карактеризација преисторијске керамике-Кличевачки идол“ са оценом 10. Мастер студије је уписала и завршила на истом факултету 2018. године са просечном оценом 9,5. Одбранила је мастер рад на тему „Физичкохемијска и електрохемијска својства цинк оксида синтетисаног сол-гел поступком“ са оценом 10. Током основних и мастер студија учествовала је у међународној размени студената у IAESTE организацији, у раду студентског парламента као и у Савету Факултета за физичку хемију. Докторске студије на истом факултету уписала је 11.10.2018. године. Изабрана је у звање истраживач приправник 18.10.2018. године. Запослила се на Одсеку за науку о материјалима на Институту за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду 1. новембра 2018. године. У звање истраживач сарадник изабрана је 23. новембра 2021. године. До краја пројектног финансирања 2019. године радила је на пројектима „Развој литијум-јонских батерија“ и „Синтеза и карактеризација 0-3Д наноматеријала“ финансираних од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије. Истраживачки рад кандидата обухвата иновативне методе синтезе металних оксида, њихову карактеризацију и примену у температурским сензорима, фотокатализи, складиштењу електричне енергије и друго. Учествовала је у међународним научним конференцијама излажући резултате својих истраживања.

Аутор је следећих научних радова који су произашли из докторске дисертације:

- Dojčinović, M., Vasiljević, Z., Krstić, J. B., Vujančević, J. D., Marković, S., Tadić, N. B., Nikolić, M. V. Electrospun Nickel Manganite ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ) Nanocrystalline Fibers for Humidity and Temperature Sensing. *Sensors*, 21(13), 4357–4357. <https://doi.org/10.3390/s21134357>, **2021**.
- Dojčinović, M., Vasiljević, Z., Kovac, J., Tadić, N. B., Nikolić, M. V. Nickel Manganite-Sodium Alginate Nano-Biocomposite for Temperature Sensing. *Chemosensors*, 9(9), 241–241, **2021**. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9090241>.
- Dojčinović, M.P., Stojković Simatović, I., Nikolić, M.V. Supercapacitor Electrodes: Is Nickel Foam the Right Substrate for Active Materials?, *Materials*, 17, 1292. <https://doi.org/10.3390/ma17061292>, **2024**.

Учествовала је на међународним конференцијама са резултатима који су произашли из докторске дисертације:

- Dojčinović, M., Vasiljević, Z. Ž., Tadić, N. B., Krstić, J. B., Marković, S., Spreitzer, M., Kovač, J., Nikolić, M. V. *Synthesis, structure and electrochemical performance of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$* . Publication: Programme and Book of Abstracts. Publisher: Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia. Conference: 14th ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics (CYSC-2021), in Novi Sad, October 20-23, **2021**.
- Dojčinović, M., Vasiljević, Z. Z., Tadić, N., Krstić, J., Nikolić, M. V. *Alginate-derived activated carbon hybridized with  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  for use in supercapacitors*. Publication: Abstract Book, Publisher: Agencja Reklamowa EURO GRAPHIC, Conference: Ceramics in Europe, Krakow, Poland, 10-14 July, **2022**.
- Dojčinović, M., Vasiljević, Z. Z., Tadić, N., Spreitzer, M., Rakočević, L., Nikolić, M. V. *Nickel manganite-carbonized alginate composite for use as energy storage electrodes*. Publication: Program and Book of Abstracts, Publisher: Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, Serbia.

Conference: Second International Conference on Electron Microscopy of Nanostructures (Elmina2022), Belgrade, Serbia, 22-26 August, **2022**.

Други радови на којима је кандидат аутор или коаутор:

- Nikolić, M. V., Dojčinović, M., Vasiljević, Z. Ž., Luković, M. D., Labus, N. Nanocomposite  $Zn_2SnO_4/SnO_2$  Thick films as a Humidity Sensing Material IEEE International Conference on Flexible and Printable Sensors and Systems (IEEE FLEPS 2019) **2019**. <https://doi.org/10.1109/FLEPS.2019.8792304>,
- Nikolić, M. V., Luković, M., Dojčinović, M., Vasiljević, Z., Labus, N. J. Application of Iron Manganite Thick Films for Humidity Sensing. 42<sup>nd</sup> International Spring Seminar on Electronics Technology (IEEE ISSE 2019), **2019**. <https://doi.org/10.1109/ISSE.2019.8810291>.
- Nikolić, M. V., Dojčinović, M., Vasiljević, Z. Ž., Luković, M. D., Labus, N. Nanocomposite  $Zn_2SnO_4/SnO_2$  Thick Films as a Humidity Sensing Material, *IEEE Sensors Journal*, 20(14), 7509–7516, **2020**. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.2983135>.
- Nikolić, M. V., Krstić, J., Labus, N., Luković, M., Dojčinović, M., Radovanović, M., Tadić, N. B. Structural, morphological and textural properties of iron manganite ( $FeMnO_3$ ) thick films applied for humidity sensing, *Mater Sci Eng B: Solid-State Mater Adv. Technol*, 257, 114547–114547, **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114547>.
- Vasiljević, Z. Ž., Dojčinović, M., Vujančević, J., Janković-Častvan, I., Ognjanović, M., Tadić, N., Stojadinović, S., Branković, G., Nikolić, M. V. Photocatalytic degradation of methylene blue under natural sunlight using iron titanate nanoparticles prepared by a modified sol-gel method, *R Soc Open Sci*, 7(9), 200708–200708, **2020**. <https://doi.org/10.1098/rsos.200708>.
- Vasiljević, Z. Ž., Dojčinović, M. P., Krstić, J. B., Ribić, V., Tadić, N. B., Ognjanović, M., Auger, S., Vidić, J., Nikolić, M. V. Synthesis and antibacterial activity of iron manganite ( $FeMnO_3$ ) particles against the environmental bacterium *Bacillus subtilis*. *RSC Advances*, 10(23), 13879–13888, **2020**. <https://doi.org/10.1039/D0RA01809K>.
- Vasiljević, Z. Ž., Dojčinović, M. P., Vujančević, J. D., Spreitzer, M., Kovač, J., Bartolić, D., Marković, S., Janković-Častvan, I., Tadić, N. B., Nikolić, M. V. Exploring the impact of calcination parameters on the crystal structure, morphology, and optical properties of electrospun  $Fe_2TiO_5$  nanofibers *RSC Advances*, 11(51), 32358–32368, **2021**. <https://doi.org/10.1039/D1RA05748K>.
- Dojčinović, M., Vasiljević, Z., Pavlović, V. P., Barisic, D., Pajic, D., Tadić, N. B., Nikolić, M. V. Mixed Mg-Co spinel ferrites: Structure, morphology, magnetic and photocatalytic properties *J Alloys Compd*, 855, 157429–157429, **2021**. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157429>.
- Rizzotto, F., Vasiljević, Z. Ž., Stanojević, G., Dojčinović, M. P., Janković-Častvan, I., Vujančević, J., Tadić, N. B., Branković, G., Magniez, A., Vidić, J., Nikolić, M. V. Antioxidant and cell-friendly  $Fe_2TiO_5$  nanoparticles for food packaging application. *Food Chemistry*, 390, 133198–133198, **2022**. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133198>.
- Dojčinović, M. P., Vasiljević, Z. Ž., Rakočević, L., Pavlović, V. P., Ammar-Merah, S., Vujančević, J. D., Nikolić, M. V. Humidity and Temperature Sensing of Mixed Nickel–Magnesium Spinel Ferrites *Chemosensors*, 11(1), 34–34, **2023**. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010034>.
- Nikolić, M. V., Ammar, S., Ilić, N., Singh, C., Dojčinović, M., Jotania, R. B. Ferroelectric, magnetic and dielectric properties of  $SrCo_{0.2}Zn_{0.2}Fe_{11.6}O_{18.8}$  hexaferrite obtained by “one-pot” green sol-gel synthesis utilizing citrus reticulata peel extract *Crystals* 13(10), 1452–1452, **2023**. <https://doi.org/10.3390/cryst13101452>.
- Vasiljevic, Z. Z., Vunduk J., Dojcinovic, M.P., Miskovic, G., Tadic, N.B., Vidic, J., Nikolic, M.V.  $ZnO$  and  $Fe_2TiO_5$  nanoparticles obtained by green synthesis as active components of

alginate food packaging films *Food Packag Shelf Life* 43, 101280, **2024**.  
<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2024.101280>.

Учешће на другим међународним конференцијама :

- Dojčinović, M., Marković, S., Stojadinović, S., Rac, V., Janković Častvan, I., Stojković Simatović, I. *Synthesis and characterisation of ZnO synthesized by glycine-nitrate combustion process*. Publication: Program and the Book of Abstracts. Publisher: Institute of Technical Sciences of SASA. Conference: 17<sup>th</sup> Young Researchers' Conference Materials Sciences and Engineering (17YRC), Belgrade, Serbia, December 5-7, **2018**.

- Dojčinović, M., Stojković Simatović, I., Marković, S., Janković Častvan, I., Bajuk Bogdanović, D., Stojadinović, S., Rac, V., Nikolić, M. V. *Structural, photocatalytic and photoelectrochemical characteristics of ZnO nanoparticles synthesized by a glycine-nitrate process*. Publication: Abstracts. Conference: International Workshop on Woman in Ceramic Science (WoCeram2019), Budapest, Hungary, April 7-9, **2019**.

- Nikolić, M. V., Luković, M. D., Vasiljević, Z. Ž., Dojčinović, M., Labus, N. *Humidity sensing potential of iron manganite (FeMnO<sub>3</sub>)*. Publication: Abstracts. Conference: International Workshop on Woman in Ceramic Science (WoCeram2019), Budapest, Hungary, April 7-9, **2019**.

- Vasiljević, Z. Ž., Dojčinović, M., Vujančević, J., Tadić, N. B., Nikolić, M. V. *Nanocrystalline iron-manganite (FeMnO<sub>3</sub>) applied for humidity sensing*. Publication: Programme and the Book of Abstracts. Publisher: Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Belgrade, Serbia. Conference: 5<sup>th</sup> Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials (5CSCS-2019), Belgrade, Serbia, June 11-13 **2019**.

- Vasiljević, Z. Ž., Dojčinović, M., Pavlović, V. P., Vujančević, J., Marković, S., Tadić, N. B., Nikolić, M. V. *Influence of Co<sup>2+</sup> ions on photocatalytic properties of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites*. Publication: Programme and the Book of Abstracts. Publisher: Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Belgrade, Serbia. Conference: 5<sup>th</sup> Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials (5CSCS-2019), Belgrade, Serbia, June 11-13, **2019**.

- Nikolić, M. V., Luković, M. D., Dojčinović, M., Vasiljević, Z. Ž. *Nanocrystalline SnO<sub>2</sub>-Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> composite thick films applied as humidity sensors*. Publication: Programme and the Book of Abstracts. Publisher: Institute for Multidisciplinary Research Conference, University of Belgrade, Belgrade, Serbia. Conference: 5<sup>th</sup> Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials (5CSCS-2019), Belgrade, Serbia, June 11-13, **2019**.

- Vasiljević, Z. Ž., Dojčinović, M., Pavlović, V. P., Vujančević, J., Tadić, N. B., Nikolić, M. V. *Structure, Morphology and photocatalytic properties of Co<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0<x<1) spinel ferrites obtained by sol-gel synthesis*. Publication: Programme and the Book of Abstracts. Publisher: Materials Research Society of Serbia, Belgrade, Serbia. Conference: 21<sup>st</sup> YUCOMAT 2019 & Eleventh World Round Table Conference on Sintering WRTCS 2019, Herceg Novi, Montenegro, September 2-6, **2019**.

- Vasiljević, Z. Ž., Dojčinović, M., Vujančević, J., Tadić, N. B., Nikolić, M. V. *The effect of pH on visible-light photocatalytic properties of pseudobrookite nanoparticles*. Publication: Programme and the Book of Abstracts. Publisher: Materials Research Society of Serbia, Belgrade, Serbia. Conference: 21<sup>st</sup> Annual Conference YUCOMAT 2019 & Eleventh World Round Table Conference on Sintering WRTCS 2019, Herceg Novi, Montenegro, September 2-6, **2019**.

- Vasiljević, Z. Ž., Dojčinović, M., Janković Častvan, I., Vujančević, J., Tadić, N. B., Nikolić, M. V. *Structure and photocatalytic properties of sol-gel synthesized pseudobrookite*. Publication: Programme and Book of Abstracts. Publisher: Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia, Conference: 13<sup>th</sup> Conference for Young Scientists in Ceramics (CYSC-2019), Novi Sad, Serbia, October 16-19, **2019**.

- Dojčinović, M., Vasiljević, Z. Ž., Vujančević, J., Pavlović, V. P., Marković, S., Tadić, N. B., Nikolić, M. V. *Visible light photocatalytic activity of nanocrystalline  $Co_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x=0-1$ )*. Publication: Programme and Book of Abstracts. Publisher: Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia. Conference: 13<sup>th</sup> Conference for Young Scientists in Ceramics (CYSC-2017), Novi Sad, Serbia, October 16-19, **2019**.
- Dojčinović, M., Vasiljević, Z. Ž., Tadić, N. B., Pavlović, V. P., Barišić, D., Pajić, D., Nikolić, M. V. *Finding optimal conditions and investigating the structure & morphology of cobalt/magnesium ferrite based cubic spinels ( $Co_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ) as photocatalysts*. Publication: Program and the Book of Abstracts. Publisher: Institute of Technical Sciences of SASA, Belgrade, Serbia. Conference: 18<sup>th</sup> Young Researchers' Conference Materials Sciences and Engineering (18YRC) Belgrade, Serbia. December 4-6, **2019**.
- Vasiljević, Z. Ž., Dojčinović, M., Janković Častvan, I., Vujančević, J., Tadić, N. B., Nikolić, M. V. *Photocatalytic degradation of methylene blue and oxytetracycline via sol-gel synthesized pseudobrookite*. Publication: Program and the Book of Abstracts. Publisher: Institute of Technical Sciences of SASA, Belgrade, Serbia, Conference: 18<sup>th</sup> Young Researchers' Conference Materials Sciences and Engineering (18YRC), Belgrade, Serbia, December 4-6, **2019**.
- Dojčinović, M. P., Vasiljević, Z. Ž., Ribić, V., Mravik, Ž., Stojković Simatović, I. B., Nikolić, M. V. *Use of  $FeMnO_3$  as a Catalyst in the Water Splitting Reaction*. Conference: 71<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, **2020**.
- Vasiljević, Z. Ž., Dojčinović, M. P., Vujančević, J., Spreitzer, M., Kovač, J., Janković-Častvan, I., Bartolić, D., Marković, S., Tadić, N., Nikolić, M. V. *Influence of calcination temperature on the structure, morphology and optical properties of electrospun pseudobrookite nanofibers*. Publication: Programme and Book of Abstracts. Publisher: Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia. Conference: 14<sup>th</sup> ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics (CYSC-2021), Novi Sad, Serbia, October 20-23, **2021**.
- Dojčinović, M. P., Vasiljević, Z. Ž., Pavlović, V. P., Vujančević, J., Tadić, N., Nikolić, M. V. *Mixed Ni-Mg spinel ferrites used as materials for charge storage electrodes*. Publication: Program and Book of Abstracts. Publisher: University of Belgrade, Faculty of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia. Conference: Contemporary Batteries and Supercapacitors (COIN2022) International Symposium Belgrade, June 1-2, **2022**.
- Ilić, N., Dojcinovic, M., Vijatovic Petrovic, M., Bobić, J., Džunuzović, A., Radojkovic, A. *Nature of photocatalysis in  $BiFeO_3$  suspensions – heterogeneous, homogeneous or dye-sensitized?* Publisher: Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Belgrade, Serbia. Conference: 6<sup>th</sup> Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials (6CSCS), Belgrade, Serbia, 28-29 June, **2022**.
- Vasiljević, Z. Z., Vunduk, J., Dojčinović, M., Bartolić, D., Ognjanović, M., Mišković, G., Nikolić, M. V. *Green biosynthesis of ZnO nanoparticles using agro-waste and their antibacterial and antioxidant activity*. Publisher: University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia, Publication: Abstract Book. Conference: 2<sup>nd</sup> International Conference on Advanced Production and Processing ICAPP 2022, Novi Sad, October 20-22, **2022**.
- Dojčinović, M., Vasiljević, Z., Rakočević, L., Pavlović, V. P., Ammar-Merah, S., Vujančević, J., Nikolić, M. V. *Magnesium substitution with nickel and its influence on the sensing properties of  $MgFe_2O_4$* . Publication: Programme and Book of Abstracts. Publisher: Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia. Conference: 15<sup>th</sup> EcerS Conference for Young Scientists in Ceramics (CYSC-2023), October 11-14, **2023**.



- Vasiljević, Z. Ž., Dojčinović, M. P., Ilić, N., Vujančević, J., Nikolić, M. V. *Investigating NTC thermistor, ferroelectric and electric properties of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>*. Publication: Programme and the Book of Abstracts. Publisher: Institute for Multidisciplinary Research, University of belgrade, Belgrade, Serbia. Conference: 7<sup>th</sup> Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials (7CSCS-2023), June 14-16, **2023**.

- Vasiljevic, Z. Z., Vunduk, J., Dojcinovic, M., Bartolić, D., Ognjanović, M., Tadic, N., Mišković, G., Nikolic, M. V. *Biosynthesis of ZnO nanoparticles using agro-waste with antibacterial and antioxidant activity*. Publication: Program and the Book of Abstracts. Publisher: Serbian Ceramic Society. Conference: Advanced ceramics and application XI, September 18-20, **2023**.



## 8. Прилози

### Изјава о ауторству

Име и презиме аутора

Милена Дојчиновић

Број индекса

2018/0311

Изјављујем

- да је докторска дисертација под насловом Синтеза, карактеризација и примена  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  у суперкондензаторима и сензорима температуре и влаге резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

У Београду, \_\_\_\_\_

Потпис аутора

\_\_\_\_\_

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора      Милена Дојчиновић  
Број индекса                2018/0311  
Студијски програм  
Наслов рада                 Синтеза, карактеризација и примена никл-манганита у суперкондензаторима и сензорима температуре и влаге  
Ментор                        Др Марија Весна Николић, научни саветник, Институт за мултидисциплинарна истраживања, Универзитет у Београду  
                                      Др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор, Факултет за Физичку хемију, Универзитет у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду.

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

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

У Београду, \_\_\_\_\_

Потпис аутора

\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

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

Синтеза, карактеризација и примена никл-манганита у суперкондензаторима и сензорима температуре и влаге

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, \_\_\_\_\_

Потпис аутора

\_\_\_\_\_

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 прерада. 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 прерада. 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.