

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Тамара Г. Петровић

**Утицај услова синтезе на кулонски
капацитет метаванадата CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и
 ZnV_2O_6 у воденим електролитичким
растворима**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА
Београд, 2026.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Tamara G. Petrović

**Influence of synthesis conditions on the
coulombic capacity of metavanadates
 CaV_2O_6 , MgV_2O_6 and ZnV_2O_6 in aqueous
electrolytic solutions**

DOCTORAL DISSERTATION
Belgrade, 2026

Ментори

др Милица Вујковић, научни саветник
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

Чланови комисије

др Славко Ментус, редовни члан САНУ и редовни професор у пензији
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Милош Миловић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“,
Институт од националног значаја за Републику Србију

Датум одбране

Сажетак

У овој докторској дисертацији испитивани су оксиди ванадијума типа MV_2O_6 ($M = Ca, Mg, Zn$), као потенцијални катодни материјали за водене мултивалентне системе за складиштење енергије. CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 синтетисани су методом синтезе сагоревања гела из раствора уз примену малонске киселине као комплексирајућег средства. Узорци су добијени калцинацијом на $400\text{ }^\circ\text{C}$ и $700\text{ }^\circ\text{C}$ (MVO400 и MVO700), а припремљени су и њихови композитни материјали мешањем са сахарозом (MVO400/C). Физичкохемијска карактеризација показала је да MVO400 узорци, као и ZnVO700, поред главних MV_2O_6 фаза садрже и секундарне ванадатне фазе, док MVO400/C имају нешто већи удео MV_2O_6 фазе. Насупрот томе, CaVO700 и MgVO700 узорци садрже чисте MV_2O_6 фазе.

Електрохемијска испитивања у воденим електролитичим растворима који садрже Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} јоне показала су да MVO400/C узорци испољавају значајно бољу електрохемијску активност у односу на остале узорке, услед убрзаног транспорта јона и електрона, омогућеног смањеном величином честица. CaVO400/C се издвојио као најперспективнији узорак услед повољних структурних и електрохемијских особина. Добијени специфични капацитети CaVO400/C износе око 97 и 70 mAh g^{-1} (20 mV s^{-1}) у $3\text{ M Zn(NO}_3)_2$ и $5\text{ M Ca(NO}_3)_2$ електролитима, редом.

Механизам складиштења Ca^{2+} и Zn^{2+} јона испитан је комбиновањем *ex situ* структурних и електрохемијских метода. Показано је да током почетног циклирања долази до формирања електрохемијски активне протонване калцијум-ванадатне фазе, која даље омогућава реверзибилно складиштење Ca^{2+} и Zn^{2+} јона уз ко-уградњу протонских врста. Практични потенцијал материјала потврђен је у двоелектродном хибридном систему са CaVO400/C као катодом и активним угљеником као анодом у $5\text{ M Ca(NO}_3)_2$ електролиту, где је постигнут специфични капацитет од око 90 mAh g^{-1} при напону до $1,5\text{ V}$ и густини струје од 100 mA g^{-1} .

Кључне речи: оксиди ванадијума са уграђеним двовалентним катјоном, синтеза, карактеризација, катодни материјали, складиштење мултивалентних јона, водени електролити, хибридни водени системи за складиштење енергије

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија–Материјали, Физичка хемија–Електрохемија

UDK

Abstract

In this doctoral dissertation MV_2O_6 (M= Ca, Mg, Zn) oxides were investigated as potential cathode materials for aqueous multivalent energy storage systems. CaV_2O_6 , MgV_2O_6 and ZnV_2O_6 were synthesized by solution combustion synthesis using malonic acid as a complexing agent. The samples were annealed at 400 °C and 700 °C (MVO400 and MVO700), while their composite materials were also prepared by mixing with sucrose (MVO400/C). Physicochemical characterization showed that MVO400 samples, as well as ZnVO700, besides the MV_2O_6 phase also contain secondary vanadate phases, while MVO400/C composites have a higher content of the MV_2O_6 phase. In contrast, CaVO700 and MgVO700 samples contain pure MV_2O_6 phases.

Electrochemical tests in aqueous electrolytes containing Ca^{2+} , Mg^{2+} and Zn^{2+} ions showed that the MVO400/C exhibit significantly better electrochemical activity than the other samples due to the accelerated ion and electron transport enabled by the reduced particle size. CaVO400/C emerged as the most promising sample due to its favorable structural and electrochemical properties. The obtained specific capacities of CaVO400/C are about 97 and 70 mAh g^{-1} (20 mV s^{-1}) in 3 M $Zn(NO_3)_2$ and 5 M $Ca(NO_3)_2$ electrolytes, respectively.

The storage mechanism of Ca^{2+} and Zn^{2+} ions was investigated by combining *ex situ* structural and electrochemical methods. During initial cycling, an electrochemically active protonated calcium-vanadate phase is formed, which further enables reversible storage of Ca^{2+} and Zn^{2+} ions accompanied by protonic species co-insertion. The practical potential of the material was confirmed in a two-electrode hybrid system with CaVO400/C as the cathode and activated carbon as the anode in 5 M $Ca(NO_3)_2$ electrolyte, delivering about 90 mAh g^{-1} at a voltage up to 1.5 V and a current density of 100 mA g^{-1} .

Keywords: vanadium oxides with incorporated divalent cation, synthesis, characterization, cathode materials, multivalent ion storage, aqueous electrolytes, hybrid aqueous energy storage systems

Scientific field: Physical Chemistry

Specialized scientific fields: Physical Chemistry–Materials, Physical Chemistry–Electrochemistry

UDC number

Захвалница

Ова дисертација одрађена је на Факултету за Физичку хемију Универзитета у Београду.

За успешну израду ове докторске дисертације највећу захвалност дугујем својој менторки др Милици Вујковић, научном саветнику Факултету за Физичку хемију Универзитета у Београду. Др Вујковић је допринела концептуализацији истраживања, развоју идеја, реализацији експерименталног рада, као и анализи и тумачењу добијених резултата. Допринела је и у припреми, рецензији и објављивању научних радова проистеклих из ове докторске дисертације. Овом приликом јој се посебно захваљујем на пренетом знању, бројним консултацијама, корисним саветима и подршци.

Захваљујем се др Милошу Миловићу, вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду, за снимање дифрактограма испитиваних узорака. Такође захваљујем се за помоћ при експерименталном раду, теоријским прорачунима, рецензијама, корисним саветима, сугестијама и помоћи приликом израде научних радова.

Захваљујем се др Милици Васић, научном сараднику Факултету за Физичку хемију Универзитета у Београду, за помоћ у експерименталном раду, односно при електрохемијским мерењима, анализи резултата, писању, прегледању, објављивању и рецензирању научних радова. Такође јој се захваљујем за многобројне консултације и савете, као и на подршци током израде ове дисертације.

Захваљујем се проф. др Славку Ментусу, редовном члану САНУ и редовном професору у пензији Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, за снимање термогравиметријских и диференцијално термијских кривих испитиваних узорака. Такође захваљујем се на корисним саветима и сугестијама приликом објављивања и рецензирања научних радова.

Захваљујем се проф. др Ивани Стојковић Симатовић, ванредном професору Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, на корисним саветима, сугестијама и огромној помоћи приликом израде коначне верзије специјалног курса.

На помоћи захваљујем се и:

- др Даници Бајук-Богдановић, научном саветнику Факултету за Физичку хемију Универзитета у Београду, за снимање инфрацрвених и раманских спектра испитиваних узорака, као и за помоћ приликом рецензирања научних радова.

- др Владимиру Рајићу, научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду, за снимање микрографија испитиваних узорака помоћу скенирајуће електронске микроскопије.

- др Јани Мишуровић, стручном сараднику Технолошког факултета Универзитета Црне Горе, и др Александри Гезовић-Миљанић, сараднику у настави Технолошког факултета Универзитета Црне Горе, за синтезу активног угљеника добијеног од изданака винове лозе, који је коришћен приликом склапања двоелектродне ћелије.

- др Милени Дојчиновић, научном сараднику Института за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду, на многобројним консултацијама, саветима, залагању, подршци и разумевању, како у научном раду, тако и као пријатељу.

Садржај

1.	Теоријски увод	1
1.1.	Батерије – механизам, карактеристике, значај и примена	2
1.2.	Остали електрохемијски системи за складиштење енергије	5
1.3.	Мултивалентни системи за складиштење енергије	11
1.3.1.	Електролити	13
1.3.1.1.	Опште карактеристике електролита	13
1.3.1.2.	Електролити у мултивалентним системима	14
1.3.1.2.1.	Улога растварача – неводени и водени електролити	14
1.3.1.2.2.	Улога катјона у електролиту	16
1.3.1.2.3.	Улога анјона у електролиту	17
1.3.1.2.4.	Избор електролита за даља електрохемијска испитивања	18
1.3.2.	Електродни материјали	19
1.3.2.1.	Анодни материјали	19
1.3.2.2.	Катодни материјали	21
1.3.2.2.1.	Катодни материјали на бази ванадијума	22
1.3.2.2.2.	Слојевити оксиди ванадијума	22
1.4.	Ванадати типа $M^{II}V_2O_6$	25
1.4.1.	Структура, синтеза и примена	25
1.4.2.	$M^{II}V_2O_6$ као катодни материјали у пуњивим батеријама	26
1.5.	Механизам складиштења Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} јона из водених раствора	31
1.6.	Научне методе коришћене у испитивању физичкохемијских и електрохемијских својстава метаванадата	33
1.6.1.	Физичкохемијска карактеризација	33
1.6.2.	Електрохемијска карактеризација	34
1.6.2.1.	Електрохемијски профил материјала различитог типа складиштења и разликовање површинско- и дифузионо-контролисаних процеса унутар материјала ..	35
1.6.2.2.	Електрохемијски профил електрохемијских система	38
2.	Циљ истраживања	40
3.	Експериментални део	41
3.1.	Синтеза одабраних MVO материјала	41
3.2.	Физичкохемијска карактеризација материјала	42
3.3.	Електрохемијска карактеризација материјала	43
4.	Резултати и дискусија	45
4.1.	Оптимизација услова синтезе	45
4.2.	Физичкохемијска карактеризација оптимизованих CaVO узорака	46
4.3.	Електрохемијска карактеризација оптимизованих CaVO узорака	52
4.3.1.	Водени 5 M $Ca(NO_3)_2$ електролит	52

4.3.2.	Водени 3 М $Mg(NO_3)_2$ електролит.....	56
4.3.3.	Водени 3 М $Zn(NO_3)_2$ електролит.....	58
4.3.4.	Поређење специфичних капацитета $CaVO$ узорака у три испитивана електролита.....	60
4.3.5.	Водени 6 М $LiNO_3$ електролит	63
4.4.	Синтеза CaV_2O_6 из чврстог стања.....	64
4.5.	Физичкохемијска карактеризација оптимизованих $MgVO$ узорака.....	66
4.6.	Електрохемијска карактеризација оптимизованих $MgVO_{400}/C$ узорка.....	69
4.7.	Физичкохемијска карактеризација изабраних $ZnVO$ узорака	72
4.8.	Електрохемијска карактеризација оптимизованих $ZnVO_{400}/C$ узорка.....	75
4.9.	Специфични капацитети MVO_{400}/C узорака у испитиваним електролитима.....	77
4.10.	Композит $CaVO_{400}/C$: Механизам складиштења Ca^{2+} и Zn^{2+} јона из водених електролитичких раствора и електрохемијске перформансе.....	79
4.10.1.	Механизам складиштења Ca^{2+} и Zn^{2+} јона	79
4.10.1.1.	Водени 5 М $Ca(NO_3)_2$ електролит	79
4.10.1.1.1.	<i>Ex-situ</i> XRD.....	80
4.10.1.1.2.	<i>Ex-situ</i> спектроскопска анализа.....	83
4.10.1.2.	Водени 3 М $Zn(NO_3)_2$ електролит	87
4.10.1.2.1.	<i>Ex-situ</i> FTIR анализа.....	88
4.10.2.	Електрохемијске перформансе $CaVO_{400}/C$ током складиштења калцијумових и цинкових јона	90
4.10.2.1.	Водени 5 М $Ca(NO_3)_2$ електролит	90
4.10.2.2.	Водени 3 М $Zn(NO_3)_2$ електролит	95
4.11.	Двоелектродни $AC_{vs}/5$ М $Ca(NO_3)_2//CaVO_{400}/C$ хибридни батеријски систем.....	98
5.	Закључци	103
6.	Литература.....	105
7.	Библиографија и библиографија аутора	120

1. Теоријски увод

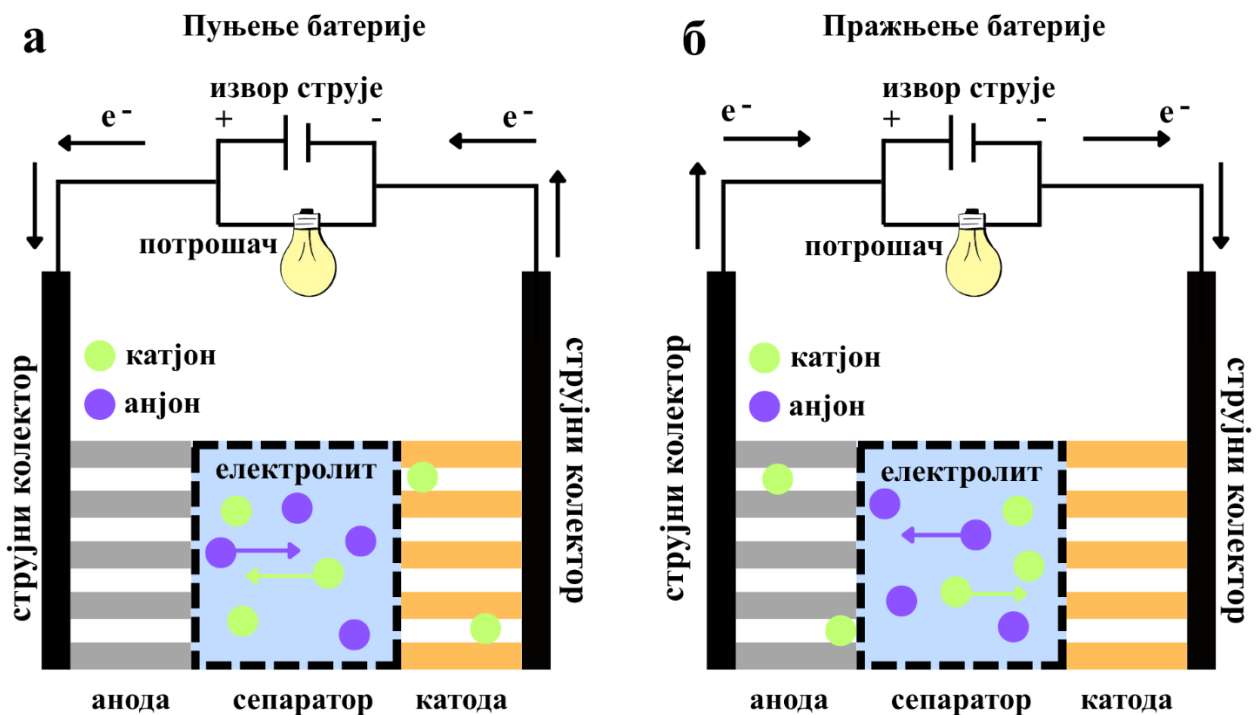
Услед све веће потребе човечанства за енергијом, и последично растуће употребе фосилних горива, као необновљивих извора енергије, који имају штетан утицај на животну средину и изазивају потенцијално неповратне климатске промене, неопходно је пронаћи нове, обновљиве и еколошки „чисте“ изворе енергије. Како би се обновљиви извори енергије ефикасно користили у виду електричне енергије, неопходан је развој поузданих система за складиштење енергије. Развој електрохемијских система за складиштење електричне енергије добијене из обновљивих извора решење је за смањење потрошње фосилних горива, као и за смањење штетног утицаја на животну средину [1]. Вишегодишње истраживања показала су да су пуњиве батерије и суперкондензатори најперспективнији електрохемијски системи за складиштење електричне енергије. Суперкондензатори се издвајају због велике специфичне снаге, способности брзе испоруке наелектрисања, дугог животног века и одличне стабилности током пуњења/пражњења различитим густинама струје [2]. Са друге стране, батерије имају предност у погледу високе специфичне енергије, високе енергетске ефикасности и могућности дуготрајне, континуиране испоруке енергије. Литијум-јонске батерије су најсавременија технологија за складиштење електричне енергије због великог специфичног капацитета, високе специфичне енергије и снаге, високог напона ћелије и многих других предности. Широко се примењују у преносним електронским уређајима, електричним возилима, војним системима, итд., где представљају комерцијални стандард. Међутим, електроде ових система садрже литијум, никл, манган и кобалт. Ови метали су веома мало заступљени у природи и њихова експлоатација и прерада захтева високе цене. Такође, коришћење ових метала утиче негативно на животну средину, а органски електролити коришћени у склопу литијум-јонских батерија су токсични и запаљиви. Саме литијум-јонске батерије такође одликује нестабилност и небезбедност, а постоји и проблем са одлагањем искоришћених батерија [1].

Све веће потребе за јефтинијим, сигурнијим и еколошки прихватљивим електрохемијским системима за складиштење енергије, без употребе литијума, доводе до интензивног истраживања алтернативних батеријских система. Пуњиве батерије засноване на природно заступљеним и мање токсичним металима, као што су Mg, Ca и Zn, представљају потенцијалну замену за литијум-јонске батерије. С обзиром на то да су њихови јони мултивалентни, одговарајуће метал-јонске батерије могу да обезбеде већи теоријски капацитет складиштења, као и потенцијално већу специфичну енергију у поређењу са литијум-јонским батеријама. Додатна предност ових мултивалентних система је могућност коришћена водених електролита, који обезбеђују већу безбедност, нижу цену и еколошку прихватљивост. Због наведених предности, интересовање за мултивалентне метал-јонске системе последњих година значајно је порасло. Велики напори усмерени су на развој електродних материјала који могу да уграде велики број мултивалентних јона при одговарајућој брзини дифузије, а да при томе обезбеде високу специфичну енергију и снагу, као и добру стабилност током пуњења и пражњења при различитим густинама струја [3]. Међу материјалима који су се истакли као перспективне електроде за мултивалентне водене системе налазе се и материјали на бази оксида ванадијума са уграђеним двовалентним катјоном у својој структури.

Последњих година предложени су хибридни електрохемијски системи за складиштење енергије, који комбинацијом батеријских и капацитивних електрода настоје да превазиђу ограничења појединачних батеријских и суперкапацитивних система. Ови хибридни системи привукли су значајну истраживачку пажњу због веће специфичне енергије у односу на суперкондензаторе и веће специфичне снаге у односу на батерије, па се сматрају перспективним за различите примене, а посебно у области електричних возила [2].

1.1. Батерије – механизам, карактеристике, значај и примена

Батерије су затворени електрохемијски системи за складиштење енергије у којима се хемијска енергија, добијена из оксидо-редукционих реакција, директно претвара и складишти као електрична енергија [4]. Батерија представља скуп једне или више електрично повезаних електрохемијских ћелија, која се састоји од две електроде, позитивне електроде (катода у току процеса пражњења) и негативне електроде (анода у току пражњења), које су раздвојене сепаратором натопљеним електролитом (слика 1). Оксидо-редукционе реакције одигравају се на међуфазној граници електродни материјал/електролит и омогућавају кретање јона од једне до друге електроде кроз електролит, односно унутрашњи ток струје. У батеријским системима јони из електролита могу да дифундују кроз структуру електродног материјала до редокс-активних места, тако да се реакције не одвијају само на површини, већ и у унутрашњости, односно запремини („булк“) материјала. Електрони настали овим реакцијама крећу се спољашњим колом од једне до друге електроде, кроз уређај који батерија напаја, чиме се остварује кружни ток електричне струје. У зависности да ли батерије након одавања електричне енергије могу поново да се користе, деле се на примарне, односно непуњиве, и секундарне, односно пуњиве батерије. Пуњиве батерије пролазе кроз процесе пуњења, када електрична енергија улази у систем, и пражњења, када електрична енергија излази из система. Током пуњења, позитивни јони, односно катјони, крећу се од катоде ка аноди, а негативни јони, односно анјони, од аноде ка катоде, док се електрони крећу спољашњим колом од катоде ка аноди (слика 1а). Током пражњења смер протока наелектрисања је обрнут, при чему се катјони крећу од аноде ка катоде, анјони од катоде ка аноди, док се електрони крећу од аноде ка катоде (Слика 1б) [4]. Кретање јона и електрона током процеса пуњења и пражњења унутар батеријског система приказан је на слици 1.



Слика 1. Шематски приказ батеријске ћелије и кретање јона и електрона током процеса пуњења, а), и пражњења, б).

Најважнији параметри који карактеришу неку батерију и омогућавају њено поређење са другим системима су: радни напон батерије, специфични капацитет, специфична енергија и снага, као и животни век батерије [4].

Електроде се налазе на својим равнотежним потенцијалима када кроз ћелију не тече струја, односно када се систем налази у стању равнотеже, а електрохемијске реакције на електродама се одвијају бесконачно споро [4]. Разлика ових равнотежних потенцијала електрода, односно катоде и аноде, представља електромоторну силу тј. *напон отвореног кола* електрохемијске ћелије (енгл. *Open Circuit Voltage – OCV*), E° , мерен при стандардним условима, где температура износи 273,15 K, а притисак 1 bar. Максимална вредност хемијске енергије која се може претворити у електричну енергију при изотермским и изобарским условима одговара максималној промени Гибсове слободне енергије, која је повезана са напоном отвореног кола електрохемијске ћелије преко једначине 1:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (1)$$

, где је n број електрона који се размењује у електрохемијској реакцији, а F је Фарадејева константа, која одговара количини наелектрисања коју носи 1 mol електрона и износи 96458 C mol^{-1} [4]. Међутим, максималну промену Гибсове слободне енергије хемијске реакције није могуће у потпуности превести у електричну енергију услед губитака који потичу од унутрашњег отпора ћелије, r . Унутрашњи отпор ћелије настаје као последица поларизационих губитака, који су резултата спорог преноса електрона, омских губитака, који потичу од отпора електролита, електрода и других компонената ћелије, као и концентрационих губитака, који су последица ограниченог преноса масе. Услед унутрашњег отпора ћелије, r , разлика потенцијала између електрода када је коло затворено више не одговара електромоторној сили ћелије, E° , већ је умањена и одговара *радном напону ћелије*, U , израженим у V (једначина 2):

$$U = E^\circ - Ir \quad (2)$$

У стању равнотеже, када кроз електрохемијски систем не тече струја, радни напон ћелије, U , приближава се електромоторној сили ћелије, E° [4].

Капацитет батерије одговара укупној количини наелектрисања, израженој у mAh, која може да се ускладишти у батерији током процеса пуњења (капацитет пуњења) или количина наелектрисања која може да испоручи током процеса пражњења (капацитет пражњења). Капацитет одговара времену током ког батерија може да даје струју ако се празни при одређеној струји пражњења (једначине 3) [4]:

$$C = \int_0^t I(t) dt \quad (3)$$

Капацитет батерије зависи од вредности струје пражњења (биће објашњено даље у тексту) па се у сврхе поређења различитих електроодних материјала и батеријских система обично користи капацитет при константној струји пражњења изражен по јединици масе, односно специфични капацитет пражњења, изражен у mAh g^{-1} (једначина 4):

$$C = I\Delta t / m \quad (4)$$

, где је Δt време потребно да се батерија испразни при задатој константној струји пражњења, I , а m маса коришћеног електродног материјала или маса батерије у целини. Поред струје пражњења, на специфични капацитет утиче и температура при којој се батерија празни. један је од битних параметара који треба да се држи константним. Такође, сваки електродни материјал поседује свој теоријски специфични капацитет, који одговара максималном искоришћењу активног материјала током електрохемијских реакција и може се израчунати из једначине 5 [4]:

$$Q = nF / M \quad (5)$$

, где је n број електрона који се размењује у електрохемијској реакцији, F је Фарадејева константа, а M је моларна маса електродног материјала. У пракси се реални специфични капацитет разликује од теоријског. Пошто сваки електродни материјал у батерији има свој теоријски, односно реални специфични капацитет, укупан капацитет батерије ограничен је електродним материјалом који има нижи специфични капацитет. Однос капацитета пуњења и пражњења, изражен у %, одговара фарадејској, односно кулонској ефикасности [4].

Специфична енергија, односно *гравиметријска густина енергије*, представља укупну енергију, изражену у Wh kg^{-1} , коју батерија може да ускладишти по јединици масе. Специфична енергија добија се када се специфични капацитет батерије помножи са радним напоном батерије. Уколико се енергија коју батерија може да ускладишти изрази по јединици запремине батерије, Wh L^{-1} , добија се *волуметријска густина енергије*, односно енергетска густина [4].

Снага батерије, изражена у W , одговара производу напона и струје коју батерија може да испоручи. Снага изражена по јединици масе или по јединици запремине назива се *специфична снага*, $W \text{ kg}^{-1}$, односно *густина снаге*, $W \text{ L}^{-1}$. Специфична снага се често дефинише и као густина енергије коју батерија може да испоручи у јединици времена. На основу тога, системи са високом густином снаге могу у кратком временском интервалу ослободити велике количине енергије. Батеријски системи који се одликују високом специфичном енергијом често имају нижу густину снаге, услед спорог ослобађања енергије, што представља један од главних изазова у развоју батерија [4].

Јачина струје пражњења изражава се у mA или у јединицама капацитета C (енгл. *C-rate*). Струја од $1C$ представља ону јачину струје која ће у потпуности испразнити батерију капацитета C у року од једног сата. Јачина струје пражњења изражена по јединици површине електроде, mA cm^{-2} , или по јединици масе електродног материјала, mA g^{-1} , назива се *густина струје*. Као што је већ наведено, специфични капацитет, а самим тим и специфична енергија и специфична снага, зависе од вредности густине струје. Високе густине струје доводе до нижих вредности специфичног капацитета и специфичне енергије него при пуњењу нижим густинама струје. Током рада батерије одвијају се процеси преноса електрона и кретање, односно дифузија јона, који су временски зависни. Коришћењем високих густина струје не оставља се довољно времена да све наелектрисане врсте стигну до редокс-активних места у електродном материјалу, па ефикасност електрохемијских процеса опада, што доводи до смањења специфичног капацитета и специфичне енергије. Ово је још један разлог због чега се приликом поређања специфичних капацитета увек наводи густина струје при којој је та вредност добијена [4].

Животни век батерије представља број циклуса пуњења и пражњења након којег капацитет батерије неповратно падне испод 80% почетне вредности. Такође, под животним веком може се сматрати и временски период, односно број година, након којег долази до видног смањења перформанси батерије [4].

У зависности од сврхе коришћења батерије неки су параметри важнији од других. Данас се батерије користе у најразличитијим сферама живота, налазе се у преносим електричним уређајима, медицинским и војним уређајима, електричним возилима, итд. Батерије које су се пробиле на тржиште и које се комерцијално користе су: литијум-јонске, никл-метал хидридне, натријум сумпорне, ванадијум проточне батерије и оловни акумулатор (табела 1) [5].

Међу наведеним батеријама из табеле 1, литијум-јонске батерије имају велики значај у преносивој електроници (мобилни телефони, лаптоп рачунари, сатови), електричним возилима и другим системима за складиштење енергије, захваљујући високој густини енергије, високој ефикасности и задовољавајућој густини снаге [5]. Међутим, као што је већ наведено, њихову примену ограничава висока цена производње, нестабилност и употреба токсичних и запаљивих органских електролита, што доводи у питање безбедност система [1]. Велики

истраживачки napopu ycмepени cy кa pазвоју алтepнaтивних батepијских cистeмa зaснoвaних нa пpиpoднo зaстyплјеним eлeмeнтимa, кoји би истoвpeмeнo пoнyдили вeћy гyстинy eнepгијe и виши нивo бeзбeднoсти [3]. Кaо пepспeктивни кaндидaти издвaјaју сe мyлтивaлeнтнe мeтaл-јoнскe батepијe нa бaзи пpиpoднo зaстyплјених eлeмeнтa, o кoјимa ћe сe писaти дeтaљнијe дaљe y тeкcтy.

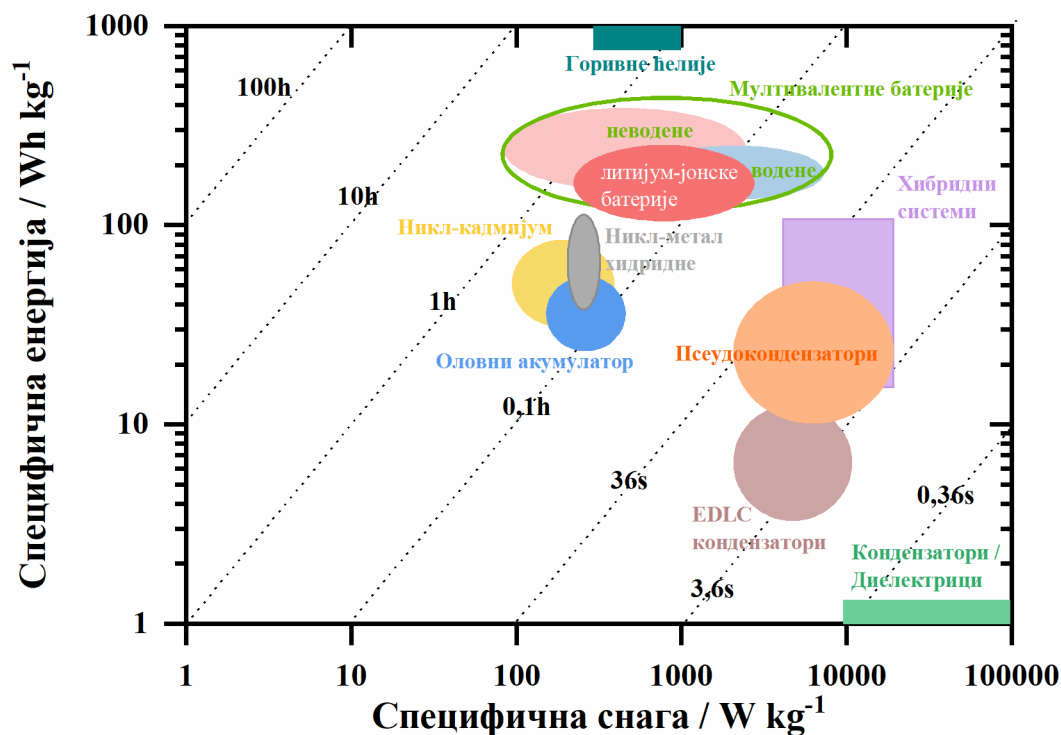
Табeлa 1. Упoрeднe кaрaктepистикe рaзличитих типoвa сeкyндaрних батepијa, пpузeтo из [5], и њихoвa пpимeнa.

Врстa батepијe	Рaдни нaпoн / V	Спeцифичнa eнepгијa / Wh kg ⁻¹	Спeцифичнa снaгa / W kg ⁻¹	Живoтни вeк	Пpимeнa
Литијyм-јoнскa	2,5–5,0	80–270	200–2400	100–10000	пpенoсни yрeђaји, eлeктpичнa вoзилa, кyћни yрeђaји, пpимeнa кoд eлeктpoенepгeтских мpeжних cистeмa [6]
Никл-кaдмијyм	1,2–1,3	30–80	80–300	1000–5000	тpaдициoнaлни eлeктpични aлaти, cистeми зa хитнo oсвeтљaвaњe, индyстријски, вaздyхoплoвни и жeлeзнички cистeми [7]
Никл-мeтaл хидpиднa	1,2–1,3	40–110	200–300	300–1800	пyћивe AA/AAA батepијe, хибpиднa eлeктpичнa вoзилa, мaли УПС cистeми [8]
Нaтpијyм-сyмпoрнa	1,8–2,7	150–240	90–230	2500–40000	eлeктpoенepгeтски мpeжни cистeми зa склaдиштeњe eнepгијe вeликoх кaпaцитeтa [9]
Вaнaдијyм пpотoчни cистeм	1,2–1,4	10–130	50–150	10000–16000	стaциoнaрни cистeми зa склaдиштeњe eнepгијa вeликoх кaпaцитeтa из oбнoвљивих извoрa [10]
Oлoвни aкyмyлaтoр	2,0–2,1	25–50	150–400	250–2000	aтoмoбилски aкyмyлaтoри, вилyшкaри, УПС cистeми [8]

1.2. Oстaли eлeктpoхeмијски cистeми зa склaдиштeњe eнepгијe

Кaо штo је вeћ нaвeдeнo, eлeктpичнa eнepгијa имa нeзaмeнљивy yлoгy y фyнкциoнисaњу сaврeмeнoг дpyштвa. Сaдaшњa eнepгeтскa eкoнoмијa, зaснoвaнa пpе свeгa нa нeoбнoвљивим фoсилним гoривимa, сyчaвa сe сa oгpoмним изaзoвимa, кaо штo сy рaстyћa пoтpажњa зa eнepгијoм, исцpпљивaњe рeсyрсa и гeoпoлитички изaзoви зeмaљa пpoизвoђaчa. Пoрeд тoгa, yпoтpeбa фoсилних гoривa дoвoди дo зaгaђeњa живoтнe сpeдинe и кoнтинуиpaнoг пoрaстa eмисијe CO₂, штo дoпpинoси пoрaстy глoбaлнe тeмпepaтyрe и yбрзaвa климaтскe пpoмeнe. Кaо oдрживијa алтepнaтивa нaмeћe сe пpелaзaк сa нeoбнoвљивих и „пpљaвих“ извoрa eнepгијe, кaо штo сy yгaљ и нaфтa, нa oбнoвљивe извoрe eнepгијe, пoпyт eнepгијe вeтpа, вoдe и биoмaсe. Дa би сe oвa врстa eнepгијe eфикаcнo склaдиштилa, a дa пpocec склaдиштeњa бyдe yјeднo и eкoлoшки пpихвaтљив, нeoпoднo је рaзвити oдгoвaрaјућe cистeмe зa склaдиштeњe eлeктpичнe eнepгијe [1]. Јeдaн oд нaјpаспoстpaњeнијих eлeктpoхeмијских cистeмa зa склaдиштeњe eнepгијe јeсy батepијe. Ипaк, батepијe нисy јeдини eлeктpoхeмијски извoр стpyјe. Пoрeд

батерија, као електрохемијски извори струје користе се и диелектрични кондензатори, суперкондензатори и горивне ћелије, Слика 2.



Слика 2. Рагонов дијаграм за различите електрохемијске системе за складиштење енергије. Вредности специфичне енергије и специфичне снаге одговарају доступним комерцијалним електрохемијским системима. Илустровано уз помоћ [3,11,12].

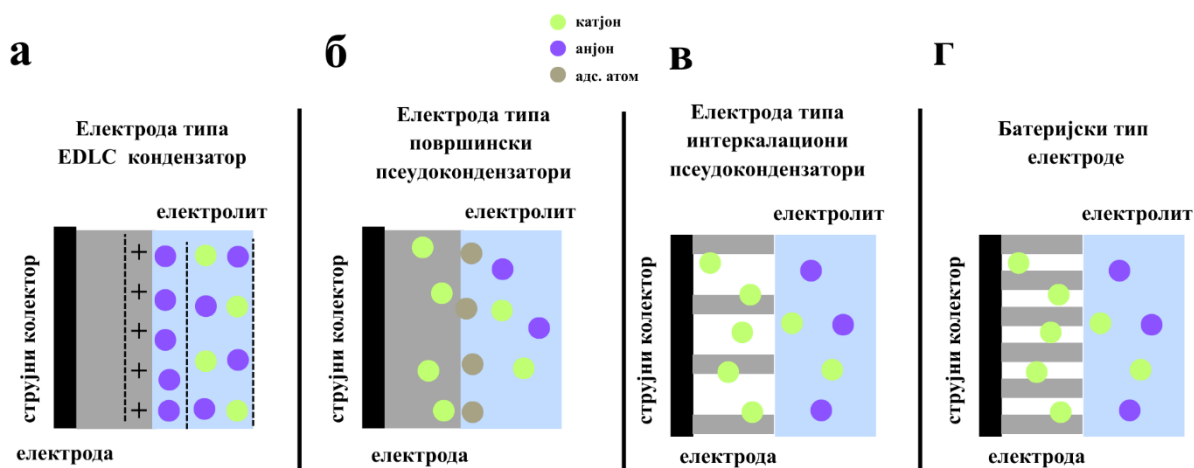
Батерије су електрохемијски уређаји у којима се хемијска енергија, настала услед оксидо-редукционих процеса на међуфазној граници електродни материјал/електролит, претвара у електричну енергију. Оксидо-редукциони процеси у батеријским системима другачије се називају фарадејским процесима. Фарадејски процеси одигравају се у запремини електродног материјала, како на његовој површини тако и у унутрашњости, запремини („булк“) материјала, при чему јони из електролита дифундују кроз канале и празнине присутне у структури материјала до редокс-активних места, где долази до реакције и преноса наелектрисања (слика 3г). Због тога перформансе батерија могу бити ограничене кинетиком процеса, пре свега брзином дифузије јона и преноса наелектрисања кроз електродни материјал. Батеријске материјале такође одликује и фазна трансформација електродног материјала током процеса пуњења и пражњења [2,12,13]. Упоредивањем вредности специфичне енергије и специфичне снаге (слика 2), батеријски системи су позиционирани између суперкондензатора и горивних ћелија, што их чини практичним и широко примењивим решењем са складиштење енергије [12]. Захваљујући релативно високој специфичној енергији, батерије се налазе у разним областима, нарочито где је потребно дуготрајно и стабилно снабдевање електричном енергијом. Међутим, услед релативно умерене специфичне снаге, њихова примена је ограничена у системима који захтевају веома брзу испоруку електричне енергије. Најперспективнији пуњиви батеријски системи данас јесу литијум-јонске батерије, које одликује висока густина енергије и задовољавајућа густина снаге (слика 2 и табела 1). Литијум-јонске батерије доступне на тржишту имају специфичну енергију до око 270 Wh kg^{-1} и специфичну снагу до приближно 2400 W kg^{-1} [14]. Међутим, поред бројних предности, литијум-јонске батерије имају значајне недостатке, укључујући економске и еколошке аспекте, као и кинетичка и безбедносна ограничења, која могу негативно утицати на дугорочну

ефикасност и перформансе батерија [1]. Због тога се интензивно истражују алтернативни батеријски системи, као и други алтернативни електрохемијски системи за складиштење енергије. Мултивалентне батерије представљају једну од алтернатива литијум-јонским батеријама услед њихове ниже цене производње и веће природне заступљености мултивалентних метала (Zn, Mg, Ca и Al) које садрже, у поређењу са ограниченим и скупим ресурсима литијума [3,11]. Ови системи обећавају већу специфичну енергију од литијум-јонских система услед већих волуметријских капацитета (биће показано касније), а такође обећавају и повећану безбедност захваљујући коришћењу мање реактивних анодних материјала наспрам литијума. Мултивалентни системи омогућавају и потенцијално коришћење водених и чврстих електролита, који су мање запаљиви и токсични у поређењу са органским електролитима који се користе у литијум-јонским батеријама. При употреби неводених електролита, нека истраживања показала су да мултивалентни системи могу да достигну специфичне енергије и до $440\text{--}502 \text{ Wh kg}^{-1}$ [11,15,16], уз сличне или нешто ниже вредности специфичне снаге у поређењу са литијум-јонским батеријама. Са друге стране, истраживања водених мултивалентних система показала су да могу да испоруче високе специфичне снаге и до 8000 W kg^{-1} [17], уз сличне или нешто ниже вредности специфичне енергије у поређењу са литијум-јонским батеријама (слика 2). Међутим, мултивалентни системи суочавају се са бројним изазовима, као што су јаке електростатичке интеракције мултивалентних јона, отежана дифузија јона кроз електродне материјале, структурна нестабилност електродних материјала током процеса складиштења, и многи други проблеми [3], што и даље онемогућава њихову практичну примену. Упркос овим изазовима, мултивалентне батерије представљају перспективне системе и заслужују детаљна истраживања и будући индустријски развој у циљу делимичне замене литијум-јонске технологије.

Најперспективнији затворени електрохемијски системи за складиштење енергије поред батерија су суперкондензатори. Суперкондензатори се одликују већом специфичном снагом, типично у опсегу $2000\text{--}15000 \text{ W kg}^{-1}$, у поређењу са батеријама, типично до $2000\text{--}2400 \text{ W kg}^{-1}$, али имају значајно нижу специфичну енергију, типично у опсегу $5\text{--}10 \text{ Wh kg}^{-1}$, док литијум-јонске батерије достижу вредност од око $200\text{--}270 \text{ Wh kg}^{-1}$ (слика 2) [2]. Управо висока специфична снага омогућава суперкондензаторима да испоруче велику количину енергије у кратком временском периоду ($< 10 \text{ s}$), што их чини погодним за примене које захтевају брзо пуњење и пражњење [13]. Поред тога, суперкондензатори имају знатно дужи век трајања (> 100000 циклуса) у односу на батерије (литијум-јонске типично $2000\text{--}5000$ циклуса (табела 1), као и знатно краће време пуњења [12]. Захваљујући овим карактеристикама, нашли су примену у различитим преносивим уређајима, електричним и хибридним возилима, авио-индустрији, телекомуникационим системима и електроенергетским мрежама. Суперкондензатори се у зависности од механизма складиштења јона могу поделити на суперкондензаторе са двојним електричним слојем (EDLC енгл. *Electrical Double Layer Capacitance*) и псеудо кондензаторе [2].

Код EDLC кондензатора наелектрисање се складишти формирањем двојног електричног слоја на међуфазној граници електродни материјал/електролит, физичком адсорпцијом јона из електролита, при чему су интеракције електростатичке природе, односно процеси који се одигравају су нефарадејски (слика 3б). С обзиром на то да се процеси одвијају на површини материјала, без спорих дифузионих и фарадејских процеса у унутрашњости материјала, EDLC кондензатори одликују великом специфичном снагом, могућношћу веома брзог пуњења и пражњења, као и изузетно дугим животним веком од преко 1000000 циклуса [2,12,13]. Материјали који користе као EDLC електроде пре свега треба да поседују високу електричну проводљивост, високу специфичну површину и одговарајућу величину и архитектуру пора, како би се обезбедило њихово добро квашење електролитом и брз транспорт јона [2]. Према величини, поре се деле на микропоре ($< 2 \text{ nm}$), мезопоре ($2\text{--}50 \text{ nm}$) и макропоре ($> 50 \text{ nm}$) [18]. Показано је да мезопоре представљају најоптималнија величину, јер

омогућавају ефикасно квашење електролитом и несметано кретање јона [19]. Такође јако је битно да мезопоре буду равномерно распоређене и међусобно добро повезане, како би се избегло формирање слабо доступних или „слепих“ пора и ограничење кретања јона [19]. Због тога се као најперспективнији EDLC електродни материјали издвајају угљенични материјали са високом специфичном површином и добро развијеном мезопорозном структуром [19]. Материјали на бази угљеника који се данас широко користе као EDLC електродни материјали јесу активни угљеници, угљеничне нанотубе, угљенична нановлакна и графен [2,19]. Комерцијални EDLC кондензатори састоје се од две симетричне електроде активног угљеника између којих се налази електролит, који се састоји од органских растварача (ацетонитрил, ACN, и/или пропилен карбонат, PC) и соли, попут тетраетил амонијум тетрафлуоробората, Et₄NBF₄. Оваква конфигурација има радни напон од око 2,7–2,9 V, специфичну енергију од 5–8 Wh kg⁻¹ и специфичну снагу до 10000 W kg⁻¹ [20].



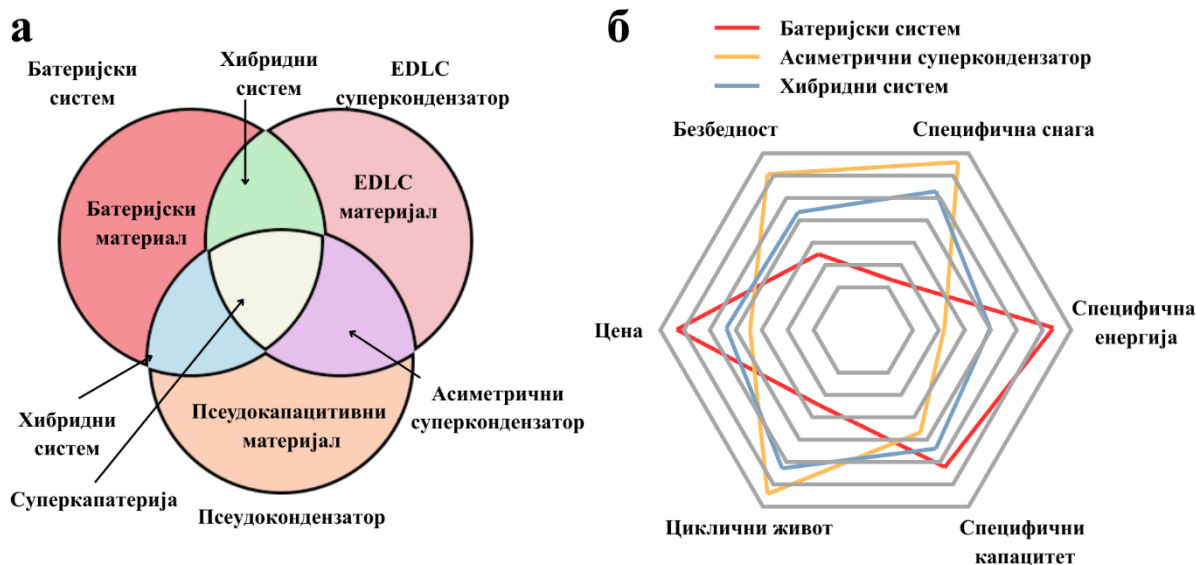
Слика 3. Шематски приказ механизма складиштења наелектрисања код материјала типа EDLC кондензатора, а), површинских псевдокондензатора, б), интеркалационих псевдокондензатора, в), и батеријских материјала, г). Илустровано уз помоћ [2].

Насупрот EDLC кондензаторима, код псевдокондензатора складиштење наелектрисања укључује и брзе, реверзибилне оксидо-редукционе процесе, односно фарадејске процесе, који могу да се одвијају на површини и у непосредној близини површине електродног материјала (слика 3в) [2,12,13]. Ови процеси укључују површинске процесе попут хемијске адсорпције и брзе, ограничене дифузије јона у слојеве материјала блиских површини где се затим одвијају редокс реакције. Псевдокапацитивни материјали који складиште наелектрисање путем наведених процеса називају се површински псевдокондензатори, а често и „својствени“ псевдокондензатори (енгл. *intrinsic pseudocapacitive*) [2]. Пошто се складиштење наелектрисања одвија претежно на површини или у танком површинском слоју, без дубоке дифузије јона у унутрашњост тј. „булк“ материјала, кинетичка ограничена су значајно мања. Као последица тога, псевдокондензатори могу достићи високе вредности специфичне снаге, чак до 15000 W kg⁻¹, у поређењу са батеријским системима. Међутим, ограничена дифузија јона у „булк“ материјала, њихова специфична енергија (3–10 Wh kg⁻¹) остаје нижа у односу на батеријске системе, али је виша у поређењу са EDLC кондензаторима због присуства фарадејских процеса [19]. Материјали код којих долази до уградње/интеркалације јона електролита у унутрашњост материјала без промене њиховог фазног састава називају се псевдокондензатори засновани на уградњи јона (енгл. *intercalation pseudocapacitors*) [2]. Специфична енергија интеркалационих псевдокондензатора је слична или релативно већа од површинских псевдокондензатора (10–15 Wh kg⁻¹) [19]. Материјали попут оксида прелазних метала (нпр. RuO₂, MnO₂, V₂O₅, MoO₃, Nb₂O₅), халкогенида (нпр. SnTe, NiSe), проводних полимера (нпр. полоанилина) и MXen материјала (нпр. Ti₃C₂T_x) су типични представници псевдокапацитивних материјала [2,19,21]. Најефикаснији псевдокапацитивни материјал је рутенијум-оксид, RuO₂, захваљујући високој

специфичној капацитивности и доброј електрохемијској стабилности. Ипак, његову практичну примену ограничава низ недостатака у погледу цене, токсичности, као и агломерисана морфологија, која утиче негативно да електричну и јонску проводљивост [2,12,22]. Како би се превазишли наведени недостаци, RuO₂ често се комбинује са угљеничним материјалима високе специфичне површине, чиме се добијају композити побољшаних електрохемијских перформанси. На пример, симетрични суперкондензатор заснован на композиту RuO₂ и графенских нанолистова и угљеничних нанотуба, у воденом 2 M H₂SO₄ електролиту, показује специфичну енергију од 30,9 Wh kg⁻¹ и специфичну снагу од 14000 W kg⁻¹, уз задржавање 92,7% почетне специфичне капацитивности након 10000 циклуса [22]. Радни напон овог система износи 1,4 V, што је ограничено електрохемијским прозором стабилности воденог електролита [22]. Треба напоменути да се одређени батеријски материјали, у зависности од морфологије и величине честица, могу понашати и као псеудо кондензатори и називају се другачије и „спољни“ псеудо кондензатори (енгл. *extrinsic pseudocapacitors*) [2]. Конкретно, у случају батеријског материјала LiCoO₂, смањењем величине честица испод 10 nm долази до значајног повећања специфичне површине материјала, што у великој мери ограничава фазну трансформацију карактеристичну за овај батеријски материјал ($\text{LiCoO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$). Уместо карактеристичног батеријског процеса у коме учествују две фазе, процес складиштења постаје површински-контролисан, што омогућава брзе редокс реакције без детектоване промене фаза ($\text{LiCoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{LiCoO}_2$). Оваква наночестична структура LiCoO₂ доводи до појаве нових редокс-активних места на површини, скраћује дифузионе путеве, убрзава електрохемијске процесе и доводи до псеудокапацитивног понашања [2]. Слично понашање примећено је и код ванадијум оксида, V₂O₅ [2,12,23], који у зависности од величине честица, степена кристалности и присуства дефеката може да буде батеријски или псеудокапацитивни материјал.

Суперкондензатори се, према конфигурацији, односно саставу електрода, могу поделити на симетричне и асиметричне системе. Симетрични суперкондензатори састоје се од две електроде истог састава, док се асиметрични састоје од две електроде различитог састава (слика 4а) [2,12,19]. Последњих година све већа пажња посвећена је унапређењу перформанси суперкондензатора, пре свега у погледу повећања специфичне енергије. Услед тога, започето је истраживање посебног облика асиметричних система, код којих се осим састава електрода, разликује и механизам складиштења наелектрисања. У таквим системима једна електрода складишти наелектрисање преко нефарадејских површинских процеса (EDLC електрода), док друга електрода складишти наелектрисање преко брзих фарадејских процеса (псеудокапацитивна електрода) (слика 4а) [2,12,19]. Овакав асиметрични суперкондензатор може да обезбеди шири напон, повећану специфичну енергију при високим брзинама пуњења и пражњења, као и добру цикличну стабилност [2]. Даљим развојем оваквих конфигурација настао је хибридни суперкондензатор, прелазни облик између класичних суперкондензатора и батерија. Ови суперкапацитивни системи комбинују суперкапацитивне и батеријске материјале, а њихове електрохемијске особине налазе се између карактеристика типичних за суперкондензаторе и батерије (слика 4б) [2,12,19]. Посебан тип хибридних система је такозвана „суперкапатиерија“ (слика 4а), код које је једна електрода суперкондензаторског, а друга батеријског типа, при чему укупне електрохемијске перформансе система у већој мери одржавају карактер батеријске електроде [19]. Хибридни суперкондензатори складиште наелектрисање истовремено нефарадејским и фарадејским процесима, што омогућава постизање веће специфичне енергије уз задржавање високе специфичне снаге (слика 4б). Први испитивани хибридни систем појавио се 1990их година и састојао се од NiO катоде, у коју јони улазе и складиште се у запремини електродног материјала (батеријска електрода), и аноде од активiranог угљеника, где се наелектрисање складишти адсорпцијом и десорпцијом јона (EDLC електрода) [2]. Међутим, комбинација чисто батеријске електроде, коју карактерише спорија кинетика пуњења, са електродом суперкондензаторског типа, која има знатно бржу кинетику, може довести до неусклађености у брзини процеса на електродама. То за последицу

има недостижање очекиване вредности специфичне енергије и скраћен век трајања система. Споменути проблем може се превазићи комбиновањем EDLC електрода са псеудокапацитивним електродама, односно употребом композитних електрода у којима се батеријски електродни материјал комбинује са суперкапацитивним материјалом, као што су проводни угљенични материјали, чиме се у једној електроди обезбеђују оба механизма складиштења наелектрисања [2,12,19].

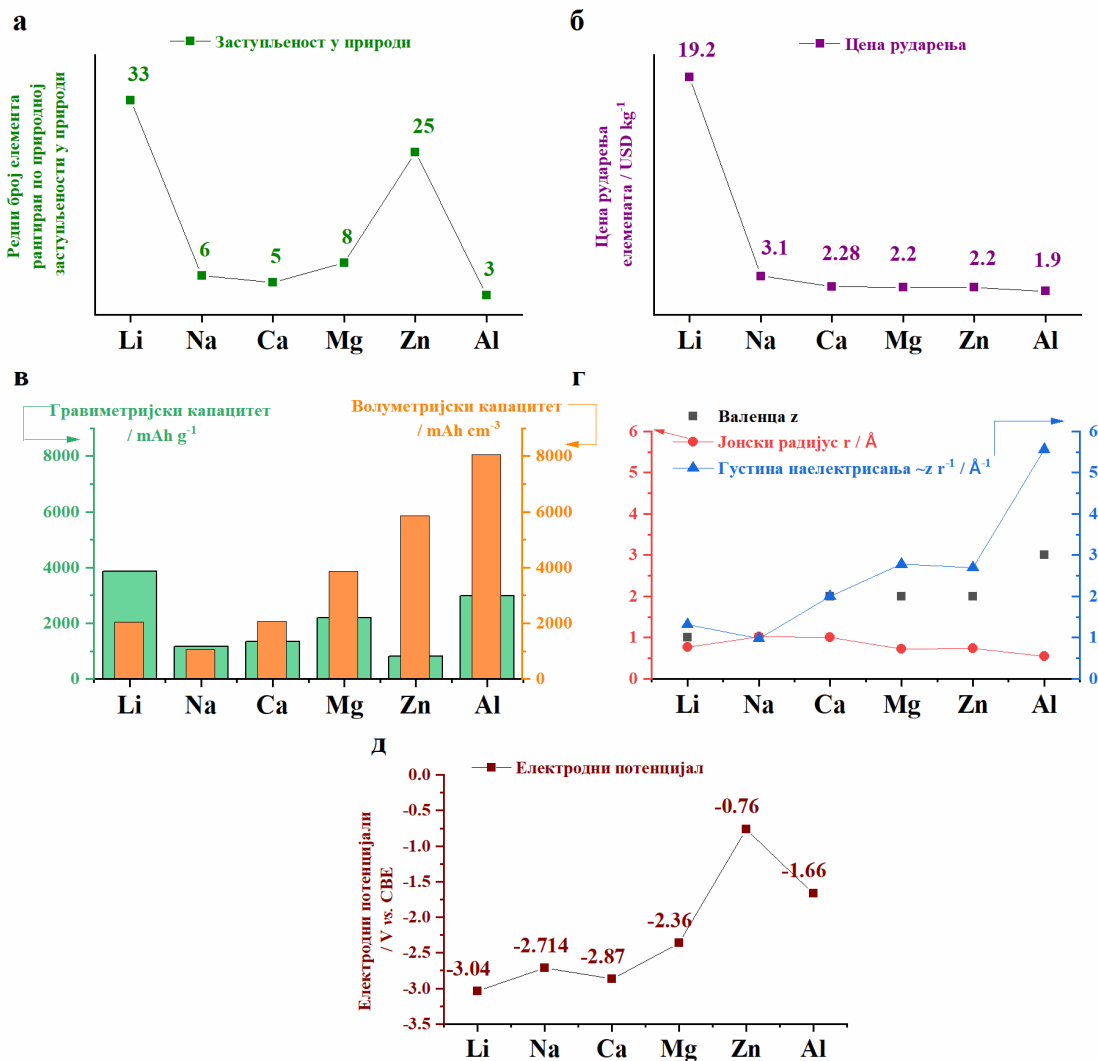


Слика 4. Комбиновање материјала различитих механизма складиштења и одговарајући електрохемијски системи, а). Упоредне особине суперкондензатора, батеријских и хибридних система, б). Илустровано уз помоћ [19,24].

У овој дисертацији биће испитан хибридни суперкондензатор сачињен од аноде од активног угљеника, способне да складишти наелектрисање путем површинских (претежно нефарадејских) и псеудокапацитивних електрохемијских процеса, и катоде од оксида ванадијума са уграђеним двовалетним катјоном, код које се складиштење енергије одвија путем реверзибилних фарадејских редокс процеса (брзих површинских и дифузионо-контролисаних редокс процеса).

1.3. Мултивалентни системи за складиштење енергије

Пуњиве батерије на бази природно заступљених, мање токсичних метала и њихових јона, као што су Mg, Ca и Zn могу постати добра замена за литијум-јонске батерије. Ови елементи су широко распрострањени у Земљиној кори (слика 5а), што повољно утиче на цену њихове експлоатације (слика 5б). Конкретно, Mg и Ca су осми и пети елемент по заступљености у Земљиној кори, а тренутна цена њиховог добијања износи око 2.2 USD kg⁻¹. Иако је Zn двадесет пети по заступљености, његова тренутна цена добијања је такође око 2.2 USD kg⁻¹, што је скоро 9 пута мање него цена добијања Li метала. Поред наведених аспеката, предност ових система јавља се услед тога што су њихови јони мултивалентни. Наиме, метал-јонске батерије састоје се од мултивалентних јона, који могу да размене количину наелектрисања од nF (n=2, 3; F=96485 C mol⁻¹), за разлику од моновалентних јона код којих је максимална размена 1F. Већа размена количине наелектрисања доприноси већем кулонском капацитету и потенцијално већој специфичној енергији од литијум-јонских система доступних на тржишту. Поред тога, мултивалентни метали (слика 5в) поседују значајно веће волуметријске капацитете у односу на Li метал, због већег броја електрона по атому и веће густине наелектрисања [3,25].



Слика 5. Заступљеност елемената у природи и њихова цена експлоатације, а) и б), гравиметријски и волуметријски капацитет метала, в), јонски радијус и густина наелектрисања метала, г), и електродни потенцијал метала у односу на стандардну водоничну електроду. Илустровано уз помоћ [25].

За разлику од литијум-јонских батерија које углавном користе запаљиве органске електролите, мултивалентни системи могу да садрже и водене електролите, што их чини безбеднијим и еколошки прихватљивијим. Мултивалентне водене батерије показују високу цикличну стабилност, али је њихов радни напон ограничен уским електрохемијским прозором стабилности воде (1,23 V) [3,25]. Са друге стране, неводени електролити дозвољавају знатно већи радни напон, али је покретљивост мултивалентних јона у њима често ограничена услед њихове веће густине наелектрисања (Слика 5г), односно јачих интеракција мултивалентних јона са компонентама електролита. Ове интеракције отежавају њихову ефикасну миграцију кроз електролит и уградњу јона у структуре електродног материјала, што може ограничити њихов специфични капацитет и енергију система [3].

Поред електролита, избор одговарајућих електродних материјала један је од главних изазова у развоју мултивалентних система. Аноде које се најчешће користе у мултивалентним системима јесу управо чисти метали мултивалентних јона. Како би ови метали учествовали у редокс реакцијама, радни потенцијал мора да буде једнак или негативнији од њиховог стандардног редокс потенцијала (слика 5д) израженог у односу на стандардну водоничну електроду (СВЕ). Mg (-2,36 V) и Ca (-2,87 V) имају знатно негативан редокс потенцијал, блиске редокс потенцијалу литијума (-3,04 V), док Zn има релативно позитивнији редокс потенцијал (-0,76 V), што омогућава његову стабилну примену у воденим електролитима [3]. Редокс процеси који се одигравају на аноди током електрохемијских мерења јесу делимично растварање и поновно таложење метала. Металне аноде могу бити изложене првенствено неравномерном таложењу метала, што може довести до формирања игличастих структура, односно дендрита и потенцијалног кратког споја услед пробијања сепаратора и додиривања катодног материјала. Треба споменути да је формирање дендрита на споменутим металним анодама мање заступљено него у случају металног литијума [3]. Додатни проблем металних анода представља формирање пасивизирајућег нерастворног површинског слоја, који је у случају мултивалентних јона често механички нестабилан и слаб јонски проводник, што отежава реверзибилно растварање и таложење метала [3]. Ипак, употреба мање реактивних метала (Mg, Ca и Zn) и безбеднијих електролита, попут водених или електролита у чврстом стању, доприноси већој термичкој стабилности ових система и смањује ризик од неконтролисаног термичког загревања (енгл. *thermal runaway*), карактеристичног за литијум-јонске батерије [3]. Сви наведени проблеми директно утичу на стабилан рад аноде, а такође је и избор катодног материјала компатибилног са изабраном анодом од кључног значаја. Поред тога, катодни материјал мора да омогући уградњу већег броја мултивалентних јона одговарајућом брзином дифузије, као и да обезбеди високу специфичну енергију и снагу, дуг циклични живот и структурну стабилност материјала током циклирања при високим густинама струје [3]. Међутим, веће густина наелектрисања и често већи јонски пречник мултивалентних јона (слика 5г) у односу на Li^+ јон отежавају њихову дифузију кроз структуру катодних материјала, што може довести до смањених перформанси при већим густина струје [3].

Упркос наведеним изазовима, истраживање и развој мултивалентних система су последњих година интензивирани. Анодни материјали који су истраживани за мултивалентне системе поред чистих метала јесу и различите легуре, угљенични и органски материјали и хибридне структуре, док се за катодне бирају се различити материјали, укључујући оксиде и сулфиде различитих прелазних метала, полианјонске материјале као и различите органске материјале [3]. Такође, механизам складиштења мултивалентних јона је сложен и зависи од више параметрима, попут јонског радијуса, густине наелектрисања јона, солаватационе структуре јона у електролиту, природе интеракције на међуфазној граници електрода/електролит и структурне стабилности електродних материјала током уградње мултивалентних јона [3]. Даље у тексту биће детаљније анализирани компоненте

мултивалентних система, са посебним освртом на катодне материјале у воденим електролитима на бази Mg, Ca и Zn соли, као и механизам складиштења њихових мултивалентних јона, што представља и предмет ове докторске дисертације.

1.3.1. Електролити

1.3.1.1. Опште карактеристике електролита

Електролит је супстанца која се састоји од поларног растварача који раствара и идеално потпуно дисосује присутне соли, киселине или базе. На тај начин обезбеђује се добра јонска проводљивост и омогућава се транспорт јона од позитивне ка негативној електроди и обрнуто уз одигравање електрохемијских реакција на електродама [26].

Да би један растварач могао да се користи у системима за складиштење енергије мора да има задовољавајућу поларност и солватну моћ. Особине које дефинишу поларност неког растварача јесу диелектрична константа и диполни моменат, док солватна моћ зависи од природе самог растварача [26–28]. Када су испуњени претходни услови тј. када је успостављена проводљивост раствора, јонима је омогућено кретање кроз раствор. Брзина кретања јона кроз раствор, v_i , зависи како од јачине електричног поља, E , тако и од силе трења, f , која је последица интеракција молекула растварача са јонима, као и међусобне интеракције јона:

$$v_i = \frac{z_i e E}{f} = \frac{z_i e E}{6\pi\eta r_i} \quad (6)$$

, где је z_i валенца јона, e елементарно наелектрисање, E јачина електричног поља, η вискозност растварача и r_i кристалографски радијус јона. Сила трења је према Стоксовом закону директно повезана са кристалографским радијусом јона и вискозношћу растварача. Дељењем брзине кретања јона, v_i , јачином електричног поља, E , добија се јонска покретљивост, u_i :

$$u_i = \frac{z_i e}{6\pi\eta r_i} \quad (7)$$

, која је директно повезана са моларном проводљивошћу електролита, λ ,

$$\lambda = \sum_i \lambda_i = \sum_i |z_i| u_i F \quad (8)$$

, где је λ_i моларна проводљивост појединачног јона у раствору и F Фарадејева константа која износи 96485 C mol^{-1} [26–28]. На основу изложеног, може се закључити да висока јонска проводљивост доприноси брзој миграцији јона кроз електролит, док ниска вискозност електролита доприноси олакшаном кретању јона кроз електролит [28]. Поред избора растварача, следећи пресудан параметар при избору електролита је избор соли. Неопходно је да одређена со буде добро растворна у датом растварачу, како би се обезбедила висока концентрација носилаца наелектрисања, односно мултивалентних јона кроз електролит и самим тим омогућио њихов ефикасан транспорт кроз електролит [26–28]. Даље, битно је да електролит има широк електрохемијски прозор стабилности, како би омогућио коришћење великог броја различитих електродних материјала. Такође, битно је да током електрохемијских реакција не долази до разградње и трошења електролита, што директно смањује кулонску ефикасност система. Електролит треба да буде и хемијски и електрохемијски стабилан са коришћеним електродама, како би се смањиле споредне редокс реакције и формирала стабилна међуфаза на граници електрода/електролит [26–28]. Поред електрохемијских аспеката, електролит треба да буде еколошки прихватљив, безбедан за коришћење и да цена његовог добијања не буде превисока.

1.3.1.2. Електролити у мултивалентним системима

Мултивалентни системи за складиштење енергије могу да користе различите типове електролита, укључујући течне електролите, гел-електролите, као и електролите у чврстом стању. Најчешће проучавани електролити су електролити на бази неводених и водених растварача [3,26]. Поред природе растварача, електрохемијске карактеристике електролита одређене су и избором соли, односно катјона и анјона и њиховом интеракцијом са молекулима растварача. Током даљег текста биће објашњења улога растварача, катјона и анјона, како приликом формирања солватне структуре јона, тако и њихов утицај на кинетику електрохемијског процеса складиштења.

1.3.1.2.1. Улога растварача – неводени и водени електролити

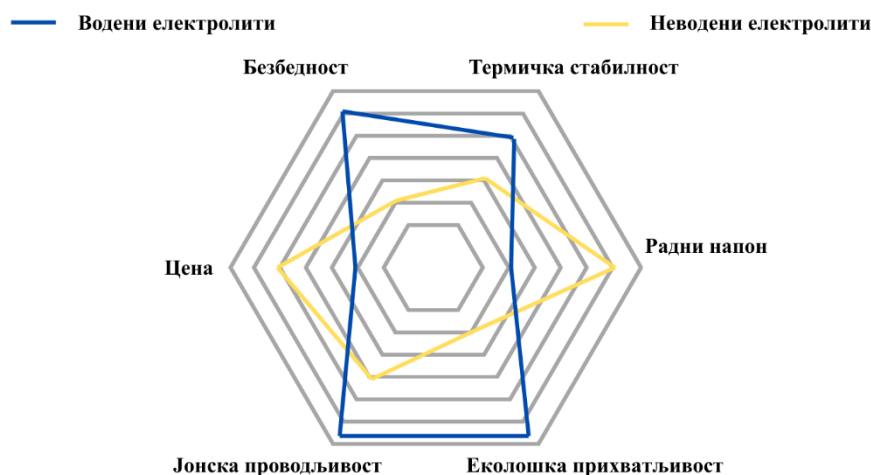
Неводени електролити који се користе у мултивалентним системима обухватају органске и неорганске течне раствараче, растопе соли, јонске течности, растворе на бази течног гаса, као и полимерне и чврсте раствараче [3,26]. Најважнији и високоришћени неводени растварачи у оквиру мултивалентних система јесу поларни апротични органски растварачи, попут растварача на бази карбоната (ЕС, РС, ЕМС, ДМС), етри (ТНФ, ДМЕ, ТЕГДМЕ), нитрили (АСН), сулфоксиди (DMSO) и амиди (DMF). У поређењу са воденим растварачима, органски растварачи имају ниже вредности диелектричне константе и више вредности вискозности (табела 2) [28]. У присуству мултивалентних јона, који имају високу густину наелектрисања, долази до израженијих јон-растварач и јон-јон интеракција. Као последица ових јачих интеракција, мултивалентни јони имају већи солватне радијус и мању јонску проводљивост у односу на моновалентне јоне у неводеним системима, али и у поређењу са системима који користе водене раствараче [29]. Поред тога, услед јачих јон-растварач интеракција и веће стабилности солватисаних јона, процес десолватације јона на граници електрода/електролит је отежан, што додатно ограничава дифузију ових јона у структуру електродних материјала. Температурни опсег стабилности неводених електролита је такође релативно узак, што представља додатно ограничење њихове примене (слика 6) [26]. Често се у практичне сврхе користе и смеше органских растварача како би се постигао оптималан однос између диелектричне константе и вискозности [26]. На овај начин могуће је контролисати солватну структуру мултивалентних јона, побољшати дисоцијацију соли и транспорт јона кроз електролит, стабилизovati међуфазну границу електрода/електролит, проширити температурни опсег стабилности и самим тим унапредити укупну електрохемијску стабилност система. Неке од коришћених смеша растварача у мултивалентним системима укључују карбонатне смеше ЕС/РС/ДМС/ЕМС код Са-јонских системима [30], смешу ТНФ/ДМЕ код Mg-јонских система [31], као и смешу ДМС/ЕС код Zn-јонских система [32]. Међутим, употреба органских растварача праћена је бројним изазовима, као што су висока цена органских растварача, њихова запаљивост и ограничена еколошка прихватљивост (слика 6) [3,26]. Са друге стране, предност органских у односу на водене раствараче огледа се у ширем електрохемијском прозору стабилности (слика 6), који у зависности од природе растварача и соли може достићи вредност и до приближно 3,5 V [25]. Неводени електролити такође могу да омогуће и формирање стабилније и униформније међуфазне границе електрода/електролит, као и мању склоност електрода ка корозији [3].

Водени електролити састоје од воде као растварача. и од соли које су добро растворне и дисосоване у воденој средини. Коришћењем воде као растварача повећава се безбедност и еколошка прихватљивост система (слика 6), док се цена производње смањује и омогућава се једноставнија индустријска примена ових система. Вода има високу диелектричну константу ($\epsilon_r \sim 78,3$ на 25 °C [33]), што је чини веома добрим растварачем за поларна и јонска једињења (табела 2). Висока диелектрична константа воде омогућава ефикасну дисоцијацију соли и стабилну солватацију јона молекулима воде, док ниска вредност вискозности воде доприноси високој јонској проводљивости (табела 2). Могућност ефикасне дисоцијације јона у воденим

системима показала се као важан параметар јер одређује концентрацију јона доступних за процесе складиштења и тиме директно утиче на специфични капацитет и друге електрохемијске перформансе електродних материјала. Ипак, као и у случају неводених растварача, мултивалентни јони због високе густине наелектрисања остварују јаче јон-растварач интеракције, што отежава њихову десолватацију, а самим тим ограничава и уградњу и дифузију јона у структуру електродних материјала [3,26]. Услед споре уградње мултивалентних јона у електродне материјале, често долази до конкурентне уградње протона (H^+ јона), који због малог радијуса и брзог транспорта лако улазе у структуре електродних материјала. У разблаженим, а нарочито киселим електролитима, уградња протона постаје доминантна [26]. У неким системима, као што су водени Zn^{2+} -јонски системи, ко-уградња протона може довести до формирања споредних производа на површини електродних материјала, што негативно утиче на електрохемијске перформансе [3]. Такође, водени електролити често доводе до формирања мање стабилних и неуниформних међуфазних граница метална анода/електролит и повећавају склоност електрода ка корозији. Једна од главних мана водених растварача представља релативно узак електрохемијски прозор стабилности воде (1,23 V), који је дефинисан електрохемијским реакцијама разлагања воде на електродама, односно реакцијом издвајања кисеоника (OER) и реакцијом издвајања водоника (HER) [3]. Механизам, термодинамика и кинетика ових процеса зависе од природе и структуре електроде, рН вредности електролита, концентрације јона у електролиту и примењеног потенцијала [3]. Прилагођавањем ових параметара могуће је проширити електрохемијски прозор воде, контролисати карактеристике међуфазне границе електрода/електролит, као и побољшати електрохемијске перформансе мултивалентних водених система. Обећавајући резултати добијени су применом високо концентрованих водених електролита (енф. *water-in-salt electrolytes*), код којих електрохемијски прозор стабилности може бити проширен и до приближно ~ 3 V [26,33]. Коришћењем концентрованих водених електролита повећава се редукација анјона соли праћена формирањем стабилне и јонски проводне међуфазне границе електрода/електролит, смањује се активност слободне воде и протона у електрохемијским реакцијама и долази до повољнијих електростатичких интеракција катјон-анјон-вода. Као резултат тога повећава се активност мултивалентних катјона у слободном и делимично солватисаном облику, што може допринети побољшању структурне стабилности електродних материјала и повећању специфичног капацитета система [26,34,35].

Табела 2. Диелектрична константа и вискозност апротичних органских растварача најчешће коришћених у мултивалентним неводеним системима и воде.

Растварач	Диелектрична константа (25 °C)	Вискозност / mPa s	Реф.
EC	90,36	1,90	[28]
PC	64,95	2,51	
DMC	3,10	0,59	[36]
EMC	2,96	0,65	
DME	7,07	0,41	[28]
TEGDME	7,71	3,40	[37]
ACN	35,95	0,34	[28]
DMSO	46,68	1,99	[37]
DMF	36,7	0,79	[28]
H ₂ O	78,39	0,89	[33]



Слика 6. Упоредне карактеристике неводених и водених електролита. Илустровано уз помоћ [26].

1.3.1.2.2. Улога катјона у електролиту

Као што је већ споменуто, катјони се у раствору налазе се у свом солватисаном облику, односно окружени су молекулима растварача који формирају њихову солватну љуску. Под утицајем електричног поља, солватисани катјони мигрирају ка одговарајућој електроди, где се на међуфазној граници електода/електролит потпуно или делимично десолватишу и као такви се уграђују у структуру електродног материјала [26]. Да би дошло до десолватације, катјони морају да поседују довољно енергије како би се превазишла енергетска баријера повезана са Гибсовом слободном енергијом солватације, која представља меру стабилности јона у раствору. Мултивалентни катјони поседују већу густину наелектрисања у односу на Li^+ и Na^+ , што доводи до јачих катјон-растварач интеракција и већих вредности енталпија, али и укупне Гибсове слободне енергије солватације, [38,39]. Због тога је десолватација мултивалентних катјона енергетски захтевнија и често представља кинетички ограничавајући ступањ у процесу складиштења. У табели 3 приказане су енталпије хидратације катјона у води [39], а бројна истраживања указују на отежану десолватацију мултивалентних у поређењу са моновалентним катјонима, како у воденим тако и у неводеним електролитима [38,40–42].

Табела 3. Упоредивање одређених параметара мултивалентних катјона у води, преузето из [39].

Јон	Јонски радијус / Å	Хидратисани радијус / Å	Параметар електростатичке интеракције $\sim Z^2 r^{-1}$ / Å ⁻¹	Енталпија хидратације / kJ mol ⁻¹
Li^+	0,76	3,82	1,32	-515,00
Na^+	1,02	3,58	0,98	-405,00
Mg^{2+}	0,72	4,28	4,00	-1922,00
Ca^{2+}	1,00	4,12	5,56	-1592,00
Zn^{2+}	0,74	4,30	5,41	-2044,00
Al^{3+}	0,53	4,80	16,67	-4665,00

У неводеним електролитима пут катјона укључује њихову миграцију, десолватацију и коначно уградњу у структуру електродног материјала. У таквим неводеним мултивалентним системима, предуслов за уградњу катјона у структуру електродног материјала је потпуна или делимична десолватација катјона. Енергија солватације катјона често представља ограничавајући кинетички фактор у неводеним срединама са ниском диелектричном константом, посебно за Mg^{2+} и Zn^{2+} јоне са високом густином наелектрисања [43,44]. То је пре свега последица јаче солватације и спорије динамике размене молекула растварача у солватној љусци [43,44]. Такође, у неводеним срединама често долази до формирања јонских парова, који додатно отежавају десолватацију на међуфазној граници електрода/електролит [44]. Додавање моле количине воде у органске електролите показало се као ефективна стратегија за олакшану десолватацију катјона и њихову бржу уградњу у структуру електродног материјала [45,46]. Насупрот томе, водени електролити пружају бржу размену молекула растварача у солватној љусци, што генерално олакшава процес десолватације и уградњу катјона [44]. Поређењем енталпија хидратације може се закључити да од двовалентних катјона, Ca^{2+} поседује релативно нижу енергију хидратације у поређењу са Mg^{2+} и Zn^{2+} , што омогућава лакшу десолватацију у воденим електролитима. Иако већи јонски пречник Ca^{2+} јона може отежати његову дифузију кроз структуре електродних материјала, његова нижа густина наелектрисања доводи до слабијих електростатичких интеракција са молекулима воде и структуром електродних материјала [26]. То резултује мањом поларизацијом и повољнијом кинетиком транспорта јона у растворима и одређеним електродним материјалима. Са друге стране, Mg^{2+} и Zn^{2+} катјони имају мањи јонски пречник и већу густину наелектрисања, што доводи до релативно снажнијих електростатичких интеракција како са молекулима растварача тако и са структуром електродног материјала у поређењу са Ca^{2+} јонима [26]. Више вредности енталпије солватације додатно енергетски отежавају десолватацију, па је уградња ових јона у структуре електродних материјала често спора, посебно у случају Mg^{2+} јона. Mg^{2+} јони услед јаких електростатичких интеракција како са молекулима растварача, тако и са самом структуром електрода, могу да доведу до повећане поларизације и ограничене реверзибилности процеса [26,45]. У воденим срединама мултивалентни катјони често не губе потпуно своју солватну љуску, па у структуре електродних материјала улазе делимично солватисани, уз ко-уградњу молекула воде и других врста из воденог електролита, као што су H_3O^+/H^+ јони [3]. Захваљујући високој деиелектричној константни воде и могућности снажног екранирања наелектрисања катјона, ко-уградњу катјона и молекула воде може да доведе до смањења ефективне густине наелектрисања катјона и да ублажи електростатичке интеракције са структуром електродног материјала [26]. Као резултат тога смањује се поларизација и побољшава се кинетиком процеса складиштења. Најизраженији пример ко-уградње H_3O^+/H^+ јона јавља се у воденим Zn^{2+} -јонским системима, где у појединим случајевима овај механизам доприноси релативно бржој и реверзибилној уградњи јона у структуру електродног материјала, ублажавајући ограничења повезана са двовалентним карактером Zn^{2+} јона [3,26,44]. Међутим, у зависности од коришћене електролитичке соли и природе електродног материјала, овај процес може да доведе и до неповољних споредних реакција и формирања секундарних фаза, што често утиче негативно на електрохемијске перформансе система [3,26].

1.3.1.2.3. Улога ањона у електролиту

Иако су катјони електрохемијски носиоци наелектрисања у мултивалентним системима, избор ањона соли такође утиче на електрохемијске перформансе мултивалентних система. Главна улога поларних растварача јесте да обезбеди ефикасну дисоцијацију коришћених проводних соли, али степен дисоцијације не зависи само од поларности растварача већ и од природе ањона. Уколико су ањони слабо координишући, интеракција између катјона и ањона је слабија, јонско упаривање је смањено, а дисоцијација соли је олакшана. Тиме долази до олакшаног формирања потпуно солватисаних катјона, што директно побољшава јонску проводљивост и транспорт јона кроз електролит. Поред утицаја на солватну

структуру и кинетику редокс процеса, анјони одређују и стабилност међуфазне границе електрода/електролит, јер могу да учествују у формирању заштитних слојева на површини анодних и катодних материјала [26,29]. Такође избор анјона може допринети смањењу или престанку споредних редокс реакција [26,29]. Анјони могу да буду неорганске природе, као што су SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^- , ClO_4^- , и органске природе, као што су OTf^- , TFSI^- , CH_3COO^- . У неводеним електролитима често се бирају слабо координишући и електрохемијски стабилни анјони, као што су бис(трифлуорометансулфонил)имидат (TFSI^- , $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$) и трифлуорометансулфонат (OTf^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$). Ови анјони омогућавају бољу дисоцијацију соли, смањују катјон-анјон интеракције и јонско упаривања, а такође стабилизују међуфазну границу електрода/електролит, што доводи до побољшања цикличне стабилности мултивалентног система [38,41,44]. У воденим системима, анјони се по природи интеракције са водом могу поделити на хидрофобне („не воле“ воду, OTf^- , TFSI^-) и хидрофилни („воле“ воду, SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) [26]. Поред тога, у зависности да ли анјони појачавају или нарушавају структуру воде у електролиту, могу се поделити на космохропе (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) или хаотропе (OTf^- , TFSI^-), редом [26]. Услед тога избор анјона директно утиче на структуру солватне љуске катјона и активност молекула воде, а самим тим и на дифузију јона, кинетику уградње и склоност ка споредним реакцијама [26,29].

С обзиром на то да је утицај анјона у воденим електролитичким срединама Mg^{2+} и Ca^{2+} -јонских система мање истраживан, у наставку текста дат је краћи осврт на избор анјона код Zn^{2+} -јонских система. Код ових система избор анјона треба да буде усмерен на смањење активност воде и потискивању споредних реакција, као што је реакција издвајања водоника. У Zn^{2+} -јонским системима повећана активност слободне воде олакшава одигравање споредних реакција, пре свега реакција издвајања водоника, што доводи до промене рН вредности електролита на међуфазној граници електрода/електролит и формирања споредних производа [3,44]. Ови процеси доводе до смањења кулонске ефикасности и скраћеног цикличног живота. При ниским концентрацијама било ког електролита активност воде је доминантна у Zn^{2+} -јонским система [47]. При нешто већим концентрацијама, као у случају 4 М електролита, SO_4^{2-} анјон снажно интерагује са молекулима воде и делимично учествује у координацији Zn^{2+} јона, при чему се одржава релативно организована мрежа водоничних веза и активност воде је релативно висока [48]. Са друге стране, слабо координишући TFSI^- анјон при истој концентрацији (4 М) слабије интерагује са молекулима воде и ремети водоничну мрежу, што доводи до смањења активности воде у електролиту, потискивања споредних реакција и побољшања кинетике складиштења Zn^{2+} јона, као и проширења електрохемијског прозора стабилности [48]. У литератури се често користе смеше соли, попут ZnSO_4 и $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, како би балансирани ефекти солватације, активности воде и брзине транспорта катјона и постигле оптималне перформансе Zn^{2+} -јонских система [47]. Још једна стратегија за смањење активности воде је коришћење електролита високих концентрација било ког типа анјона. На овај начин смањује се активност слободне воде услед формирања јонских комплекса. То доводи до измене солватне љуске катјона и чешће ко-уградње делимично солватисаних комплекса, што потискује споредне реакције, стабилизује се структура електроде и проширује радни напон система [26,49]. Међутим, услед јачих катјон-анјон-вода интеракција и повећане вискозности електролита често долази до успореног транспорта јона и смањења проводљивости [38].

1.3.1.2.4. Избор електролита за даља електрохемијска испитивања

Са- и Mg -јонски системи претежно се заснивају на неводеним електролитима услед значајних проблема које имају у воденим срединама. У воденим Ca^{2+} -јонским системима проблем представља ограничена растворљивост појединих калцијумових соли (попут $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$), као и неповратно таложње калцијума и његових оксида на површини електрода [26]. Наведени проблеми могу да доведу до ограничавања реверзибилности процеса складиштења и смањења кулонске ефикасности. У воденим Mg^{2+} -јонским системима додатни проблем представља недостатак јонски проводних магнезијумових електролита и формирање

јонско непроводних слојева на површини металне аноде, нпр. у присуству $Mg(ClO_4)_2$ или $Mg(BF_4)_2$ соли, што значајно смањује реверзибилност процеса [26]. За разлику од њих, Zn^{2+} -јонски системи заснивају се и на неводеним и на воденим електролитима, јер цинк показује релативно добру електрохемијску реверзибилност у обе средине. Примена водених електролита је веома значајна у економском и безбедоносном аспекту (слика 6), међутим недостатак који одликује све мултивалентне водене системе јесте узак радни напон, који обично креће између 0,5 и 1,8 V [26]. Главни правци оптимизације електролита, поред избора растварача и соли, јесу подешавање концентрације соли, подешавање рН вредности електролита, додавање адитива и употребу хибридних растварача или соли [33]. Ове стратегије, као што је већ објашњено, омогућавају контролу солватне структуре јона, контролисани раст или престанак раста дендрита, стабилизацију међуфазне границе електрода/електролит, смањења споредних реакција и побољшање транспорта јона, што може довести до боље реверзибилности процеса складиштења, дужег цикличног живота и проширење радног напона система, често и до 2,0 V [26].

На основу наведених предности, у овој докторској дисертацији за електрохемијска испитивања биће коришћени водени електролити. Као електролитичке соли користиће се одговарајуће метал-нитратне соли, високо растворне соли у воденим растварачима. Такође, нитратни анјон показује умерену хидрофилност и релативно слабо утичу на структуру воде у електролиту. Очекује се да овакве особине анјона обезбеде баланс између стабилности солватне љуске катјона и релативно брзе размене молекула воде у раствору, односно релативно лаке десолватације катјона, што може допринети повољном транспорту и кинетици уградње катјона у структуре електродних материјала. Такође, метал-нитратне соли су економски повољне и еколошки прихватљиве. Водени електролити на бази метал-нитратних соли показали су се перспективним, посебно у случају Ca^{2+} и Mg^{2+} -јонских система [50–52], док се у случају Zn^{2+} -јонских система ове соли користе као адитив за заштиту металне аноде од директног контакта са водом [53].

1.3.2. Електродни материјали

1.3.2.1. Анодни материјали

Анодни материјали који се најчешће користе у мултивалентним системима су чисти метали у облику фолија. Металне аноде, као што је већ истакнуто, поред економских и еколошких предности, имају веома висок теоријски капацитет и низак редокс потенцијал, што их чини атрактивним за примену у батеријским системима. Међутим, чак и поред свих предности, коришћење металних анода доноси бројне изазове. Један од најважнијих проблема који може да доведе до кратког споја и отказа батерије, јесте неуједначено таложење метала током процеса растварања и поновног таложења, што доводи до настанка игличастих структура, односно дендрита [3]. Додатни проблем представља некомпатибилност метала са појединим електролитима, што доводи до формирања пасивизирајућег слоја на међуфазној граници анода/електролит. Пасивизирајући слој је у неводеним системима често изолатор, односно није јонски проводан за мултивалентне катјоне, посебно за Ca^{2+} и Mg^{2+} . То спречава директно учешће метала у електрохемијским реакцијама и доводи до смањења специфичног капацитета, реверзибилности процеса и кулонске ефикасности [3]. У воденим системима металне аноде могу бити изложене и споредним „паразитским“ реакцијама, пре свега реакцији издвајања водоника, која је термодинамички и кинетички олакшана на ниским потенцијалима. У воденим срединама Са и Mg метали су термодинамички нестабилни у контакту са водом, што значајно ограничава њихову примену као анодних материјала [3]. Због тога оптимизација металних анода или развијање алтернативних анода, које би замениле чисте Са и Mg метале, неопходно је како би се обезбедило стабилно и реверзибилно складиштење мултивалентних јона. Насупрот томе, процеси растварања и поновног таложења Zn метала у неводеним и

воденим срединама показују релативно добру реверзибилност, па је потреба за тражењем замене цинкове металне аноде мање изражена и поред свих наведених проблема. Споменуте стратегије за оптимизацију и стабилизацију металних анода укључујући примену проводних носача, заштитних површинских превлака, легирања метала, синтезу наноструктурних материјала и композитних система, као и оптимизацију структуре и састава електролита [3]. Једна од ефикасних стратегија побољшања неуједначеног таложења метала, а самим тим и смањење ризика од раста дендрита, јесте коришћење проводних тродимензионалних угљеничних носача. Као носачи могу се користити различити угљенични материјали, као што су угљеничне нанотубе, графенске пене, низова нановлакна и угљеничне структуре допирани хетероатомима [3,54]. Ови материјали одликују се високом специфичном површином и добром електричном проводљивошћу, што омогућава брз и уједначен транспорт наелектрисања током таложења метала, чиме се осигурава равномерније и хомогеније таложење метала на површини аноде.

У том контексту, угљенични материјали сматрају се обећавајућим помоћним стратегијама, али и као сами анодни материјали у мултивалентним системима. Материјали као што је тврди („*hard*“) угљеник, активни угљеник, порозне угљеничне структуре, угљеничне нанотубе и графен одликују се великом специфичном површином, добром електричном проводљивошћу, као и високом механичком, хемијском и електрохемијском стабилношћу [55]. Додатна предност угљеничних материјала је могућност подешавања њихове архитектуре. Оптимизацијом међураванског растојања, увођењем дефеката, функционалних група или хетероатомским допирање могуће је унапредити њихове електрохемијске перформансе [56]. Наиме, финим подешавањем архитектуре угљеничних материјала може се усмерити и механизам складиштења мултивалентних јона ка интеркалационом или псеудокапацитивном механизму складиштења наелектрисања.

Код интеркалационих угљеничних материјала посебно је значајно смањење дифузионих баријера за транспорт катјона како би се избегла кинетичка ограничења услед јаких електростатичких интеракција мултивалентних јона са угљеничном структуром [57]. У случају Ca^{2+} -јонских батерија, графит [58,59] и графит допиран хетероатомима [60] показали су се као перспективни материјали за уградњу Ca^{2+} јона из неводених електролита. Уградња Ca^{2+} јона у структуру графита, потврђена је структурним и електрохемијским анализама у различитим неводеним електролитима, укључујући системе на бази карбоната [58] и тетраглим (енгл. *tetraglyme*) електролита [59]. У случају тетраглим електролита потврђена је и ко-уградња молекула растварача заједно са Ca^{2+} јонима у графитну структуру. Овај процес смањује електростатичке интеракције Ca^{2+} катјона са структуром графита, чиме се олакшава уградња јона и побољшава реверзибилност електрохемијских процеса. У случају Mg^{2+} -јонским системима, уградња Mg^{2+} јона у графит је значајно отежана због јаких електростатичких интеракција са графитном структуром и спорије кинетике дифузије [61].

Са друге стране, псеудокапацитивни угљенични материјали омогућавају брзо и површински-контролисано складиштење мултивалентних јона. Дефектни или хетероатомски допирани графен представља пример угљеничног материјала који, захваљујући својој високој електричној проводљивости, великој специфичној површини и стабилној структури, показује значајан потенцијал за псеудокапацитивно складиштење наелектрисања. Оптимизација графенског материјала, увођењем дефеката, допирањем различитим хетероатомима (В-Sb-G или О-Sb-G) и варијацијом концентрације хетероатома, доводи до модификације електронске структуре материјала и повећања површински редокс-активних места за складиштење катјона [62]. Ова стратегија доводи до повећања псеудокапацитивног доприноса и побољшања специфичног капацитета и снаге Ca^{2+} -јонског система. Слични приступи показали су се ефикасним и у случају Mg^{2+} -јонских система, где је показано да оптимизација концентрације дефеката у графену или локално преуређење угљеничних прстенова може значајно унапредити електрохемијске перформансе током складиштења Mg^{2+} јона [61]. Допирањем графена азотом

такође се показала као значајна стратегија за повећање псеудокапацитивног доприноса и унапређење електрохемијских перформанси током складиштења Mg^{2+} јона [63]. Коришћење ових оптимизованих угљеничних анода, посебно у случају Ca^{2+} и Mg^{2+} воденим системима [59], где метална анода није термодинамички стабилна, представља једну од главних стратегија у дизајну мултивалентних система за складиштење наелектрисања.

У склопу ове докторске дисертације, приликом склапања мултивалентног система у конфигурацији двоелектродне електрохемијске ћелије, као анодни материјал за складиштење мултивалентних јона биће испитан активни угљеник добијен из биомасе, односно из изданака винове лозе [64]. Угљенични материјали, посебно активни угљеници добијени из биомасе, представљају једне од најчешће коришћених материјала за негативне електроде тј. аноде у воденим хибридни електрохемијским системима и суперкондензаторима [65]. Ови материјали су имају све значајнију улогу у савременим системима за складиштење енергије [64] због могућности добијања из биомасе, једноставне синтезе, ниске цене, велике специфичне површине, високе порозности, као и добре хемијске и електрохемијске стабилности у воденим електролитима [66]. Механизам складиштења наелектрисања код активних угљеника заснива се углавном на површинско-контролисаним процесима, што омогућава високе брзине складиштења наелектрисања и стабилно електрохемијско понашање током дугорочног цикларања [64,65]. Иако је количина ускладиштеног наелектрисања активног угљеника нижа у поређењу са количином ускладиштеног наелектрисања батеријских материјала, у склопу хибридних системима он значајно доприноси већој специфичној енергији у поређењу са суперкондензаторима, већој специфичној снази у поређењу са батеријским системима, бржем и стабилнијем складиштењу наелектрисања, бољој цикличној стабилности и дужем радну веку електрохемијског система [67,68]. Активни угљеници посебно су се показали погодним за њихову примену као електроде у системима са мултивалентним јонима, укључујући Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и Al^{3+} [64,65,67–69]. Конкретно, активни угљеник добијен из изданака винове лозе, показао се као перспективан материјал за складиштење Al^{3+} јона [64], због чега ће испитивање његових особина складиштења у оквиру ове дисертације бити проширено на складиштење и других мултивалентних јона. Имајући у виду све наведене предности, у оквиру ове докторске дисертације активни угљеник добијен из винове лозе [64] изабран је као анодна компонента двоелектродног електрохемијског система.

1.3.2.2. Катодни материјали

Избор катодног материјала у мултивалентним системима има кључну улогу при одређивању напона отвореног кола и радног напона, а самим тим и других електрохемијских карактеристика система, као што су специфична снага, специфична енергија и животни век система [3]. Поред редокс активности, катодни материјал треба да буде и добар јонски и електронски проводник, као и да има добру структурну стабилност током процеса складиштења. Избор катодног материјала у мултивалентним системима представља додатни изазов, јер мултивалентни јони имају већу густину наелектрисања у односу на моновалентне јоне, што доводи до јачих електростатичких интеракција са структуром електродног материјала [3,25]. Поред тога, ови јони често имају већи јонски и солватни пречник, што може довести до кинетичких ограничења које укључују процесе десолватације, преноса електрона и дифузије кроз структуре материјала. Последице тога могу бити спорија кинетика складиштења и структурна нестабилности катодног материјала током циклуса пуњења и пражњења [3,25]. Додатни изазови приликом избора катодног материјала је његова компатибилност са електролитом [3]. Како се у мултивалентним системима користе и неводени и водени електролити, неопходно је да редокс потенцијали катодних материјала буду усклађени са електрохемијским прозором стабилности изабраног електролита, као и да катодни материјал буде хемијски и електрохемијски стабилан у датом електролиту. До сада је велики број материјала испитиван као катода у мултивалентним системима, укључујући металне оксиде попут оксида мангана, ванадијума, MoO_3 , Fe_3O_4 , WO_3 , ZnO , SnO_2 , пруско-плаве

аналоге, РВА, халкогениде, S, Se, Te, као и халиде и многи други материјали [3]. Метални оксиди на бази мангана и ванадијума интензивно су проучавани због броја доступних оксидационих стања метала, релативно високих специфичних капацитета и добре стабилности у воденим системима. Међутим, ови материјали често показују ограничену дифузију мултивалентних јона, растварање металних врста у електролиту и неповратне фазне трансформације које се дешавају током процеса складиштења [3,25]. Због тога је неопходно даље истраживање и оптимизација ових катодних система са циљем побољшања јонске проводљивости, реверзибилности, животног века и укупних електрохемијских перформанси. Унапређење карактеристика могуће је помоћу оптимизације кристалне структуре, повећања међураванских растојања, контрола наноструктуре, увођењем дефеката или формирањем композита са проводним материјалима, попут угљеничних [3].

У овој докторској дисертацији као катодни материјал биће испитивани материјали на бази ванадијума, односно материјали на бази оксида ванадијума са уграђеним двовалентним катјоном.

1.3.2.2.1. Катодни материјали на бази ванадијума

Количина ванадијума у природи нешто је већа од количине често коришћених метала у електроодним материјалима попут кобалта, литијума и никла [1,70]. Већа природна заступљеност ванадијума уско је повезана са потенцијално нижим материјалним трошковима његовог добијања [70]. Синтеза материјала на бази ванадијума је релативно једноставна и економична, а због широког опсега оксидационих стања ванадијума (од +2 до +5), материјале одликује разнолика кристална структура [71,72]. Захваљујући овим својствима, једињења ванадијума имају широку примену у различитим областима, укључујући индустрију (катализатори, гасни сензори, итд.) [70], медицину (лекови) [73], и енергетске технологије [71,72,74]. Последњих година материјали на бази ванадијума постали су перспективни електроодни материјали за различите моновалентно и мултивалентне јонске батерије, пре свега због високог капацитета складиштења и разноврсних кристалних структура (слојевите, тунелне, спинелне, итд.) [71,72]. Посебно значајна побољшања електрохемијских карактеристика (већа јонска проводљивост, реверзибилнија кинетика складиштења, већи специфични капацитет, итд.) постигнута су комбинацијом слојевитих оксида ванадијума са различитим металима (алкални, земноалкални, прелазни, и други). Уградња металних катјона између слојева доводи до повећања растојања између слојева, што олакшава дифузију јона током процеса складиштења. Поред тога, присуство металних јона чини кристалну решетку флексибилнијом и стабилнијом током електрохемијских процеса. Због тога су слојевити метални оксиди ванадијума предмет испитивања великог броја истраживача. Њихова тежња је усмерена ка унапређењу електрохемијских перформанси ових система ради потенцијалне комерцијалне примене у новој генерацији система за складиштење енергије [71,74].

1.3.2.2.2. Слојевити оксиди ванадијума

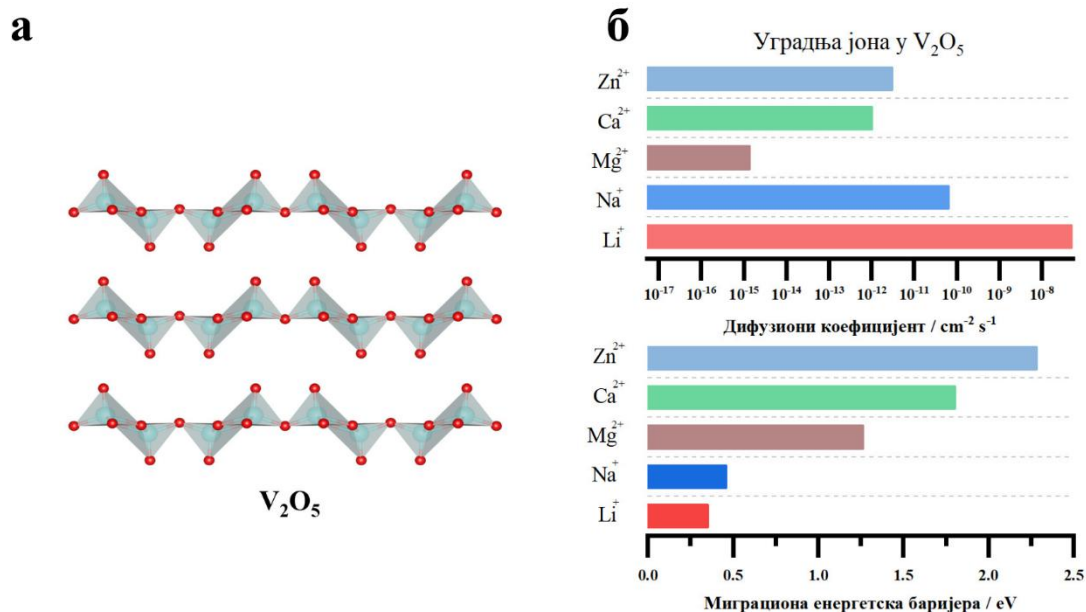
Посебну групу материјала на бази ванадијума чине слојевити ванадијум-оксиди, чији су слојеви међусобно повезани релативно слабим Ван дер Валсовим интеракцијама [74]. Ове структуре садрже дугачке отворене канале за дифузију јона кроз материјал и на тај начин омогућавају ефикасну уградњу и ослобађање јона из кристалне решетке материјала током процеса складиштења [72]. Најпознатији представник ове групе материјала је слојевити ванадијум-оксид, V_2O_5 , који је првобитно био интензивно проучаван као катодни материјал за литијум-јонске батерије, а касније и за мултивалентне системе. V_2O_5 има отворену слојевиту кристалну структуру са доступним интерстицијама између слојева (слика 7а), што омогућава уградњу јона у његову структуру. Овај материјал одликује се високим теоријским капацитетом од 147 mA h g^{-1} по једном уграђеном Li^+ јону (односно 294 и 442 mA h g^{-1} за уграђена два и три Li^+ јона), релативно ниском токсичношћу и великом природном заступљеношћу [72,74].

Међутим, чак и поред добијеног високог практичног капацитета складиштења Li^+ јона (303 mA h g^{-1} при густини струје 50 mA g^{-1}) [75] овај материјал није могао да буде комерцијализован због ограничене стабилности при високим густинама струје и релативно брзог пада специфичног капацитета током дуготрајног циклирања [71]. Додатни проблеми настају приликом уградње мултивалентних јона у V_2O_5 структуру. Због њихове високе густине наелектрисања долази до јачих електростатичких интеракција са V_2O_5 решетком, што отежава дифузију јона кроз V_2O_5 структуру (слика 76), као и до повећане поларизације електроде [3,25,76–78]. Поред тога, током складиштења мултивалентних јона могу се јавити и значајне промене запремине електродних материјала. У случају примене водених електролита често долази и до ирверзибилног растварања ванадијума у електролиту или ирверзибилног формирања споредних фаза, што доводи до смањења ефикасности складиштења и пада специфичног капацитета [3,77,78]. Како би се превазишли споменути изазови истраживано је неколико стратегија, као што су допирање ванадијум-оксидних структура металима или уградња молекула воде између слојева, оптимизација морфологије до наночестичних димензија, као и мешање са проводним угљеничним материјалима и формирање композита [46,71,77–79].

Допирањем ванадијум-оксидних материјала са различитим металима, као и уграђивањем молекула воде повећава се растојање између слојева ванадијум-оксида и долази до ширења постојећих и стварања нових дифузионих путева за уградњу јона [72,74,80,81]. На тај начин олакшава се дифузија јона кроз материјал током складиштења чиме се побољшавају електрохемијске перформансе ванадијум-оксидних материјала. Додатно ове „гостујуће“ врсте умањују електростатичке интеракције између јона и ванадијум-оксидне структуре, чиме се додатно олакшавају процеси дифузије. Уграђени катјони и/или молекули воде чини кристалну решетку V_2O_5 стабилнијом и флексибилнијом током циклуса пуњења и пражњења. На тај начин се спречавају ирверзибилне структурне промене током процеса складиштења како Li^+ јона, тако и мултивалентних јона [77,80,82]. Многи аутори показали су да слојевите ванадијум-оксиде допирани металима и са уграђеном структурном водом одликује висок капацитет складиштења и реверзибилна кинетика складиштења мултивалентних јона [83–87]. Маи и сарадници добили су високе и реверзибилне капацитете складиштења магнезијумових и калцијумових јона из неводених електролиза за $\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, као и њихову добру стабилност током великог броја циклуса [83,84]. Структурна вода омогућила је да $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,63\text{H}_2\text{O}$ у воденом електролиту ускладишти велики број калцијумових јона (204 mA h g^{-1} при густини струје $0,1\text{C}$) и да одржи 86% капацитета након 350 циклуса [85]. $\text{Zn}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ током складиштења Zn^{2+} јона из воденог електролита показује висок специфични капацитет складиштења и стабилне вредности при високим густинама струје, 214 mA h g^{-1} после 20000 циклуса при густини струје од 1000 mA g^{-1} [86].

Оптимизација морфологије материјала до наночестичних димензија такође може да допринесе побољшању дифузије јона кроз ванадијум-оксидну структуру, како моновалентних [88] тако и мултивалентних јона [89–91]. Материјал са наночестичном морфологијом одликује се већом специфичном површином, већим бројем редокс-активних места и краћим путевима за транспорт јона и електрона до њих. Оваква оптимизација V_2O_5 , као и других оксида ванадијума, поред побољшања кинетике електрохемијских процеса, односно дифузије јона и транспорта јона и електрона, побољшава стабилност материјала током процеса складиштења и доводи до повећања специфичног капацитета и његове веће стабилности при већим густинама струје [89,91]. Међутим, већина ванадијум-оксидних структура, па и V_2O_5 имају релативно ниску електричну проводљивост. Због тога често неопходно мешати их са високо проводним материјалима, као што су угљенични материјали, попут графена или графен-оксида, или материјала чији је извор угљеник, попут лимунске киселине, полимера, полисахарида, итд. [81,92–95]. На овај начин формира се композит ванадијум-оксидни материјал/угљеник, који се одликује побољшаном електронском и јонском проводљивошћу,

бољим транспортом јона и већом структурном стабилношћу током процеса складиштења [81,95].



Слика 7. Структура слојевитог ванадијум-оксида, V₂O₅, преузето из [96] и процењени коефицијент дифузије и енергетска баријера миграције различитих моновалентних и дивалентних катјона унутар V₂O₅ помоћу методе Nudged elastic band (NEB), преузето из [76].

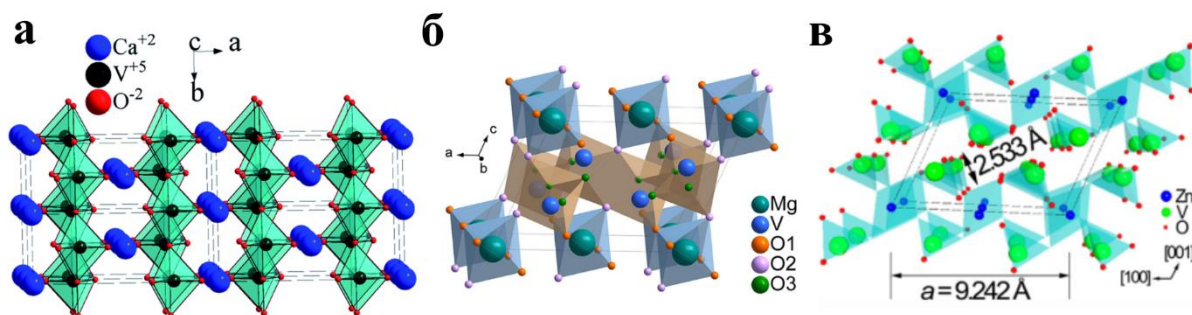
Ванадати су материјали који садрже ванадијум у највишем оксидационом стању (+5) у облику оксианјона, (V_xO_y)^{z-}, док је у структури присутан и метални катјон, M^{m+} који обезбеђује електроненутралност структуре. Ванадати могу имати различите кристалне структуре у зависности од типа металног катјона и начина повезивања са оксианјона, а најпогодније структуре за складиштење јона су слојевите структуре [71]. Бројни метални катјони, попут Li⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, NH₄⁺, могу се наћи у слојевитим ванадатним структурама и као и код ванадијум-оксида, слојевити ванадати се могу класификовати као алкални и земноалкални ванадати, прелазни ванадати, и други ванадати [71,72]. Слојевити ванадати су се показали као перспективни катодни материјали за мултивалентне неводене [97–99] и водене [100–103] системе и често показују боље електрохемијске карактеристике од ванадијум-оксида, што се приписује присуству металног катјона у структури слојевитог ванадата, који делују као структурни стубови између слојева. Присуство унапред уграђених катјона доводи до повећања растојања између слојева и стабилизацији структуре, а такође делимично ублажавају јаке електростатичке интеракције између мултивалентних јона и ванадијум оксидне решетке, што олакшава дифузију јона, побољшава кинетику процеса складиштења и смањује вероватноћу структурног урушавања током циклуса пуњења и пражњења. Као резултат тога, слојевити ванадати често показују бољу реверзибилност процеса складиштења јона, дужи циклични живот и стабилније електрохемијске перформансе. Поред металних катјона, између слојева ванадата могу се уградити и молекули воде. Структурна вода може додатно повећати растојање између слојева и додатно ублажити електростатичке интеракције између мултивалентних јона и ванадатне структуре. Ово може довести до побољшане кинетике складиштења, као и до повећања специфичног капацитета и додатне стабилизације структуре [99]. Неки од слојевитих ванадата пријављених као катодни материјали високих перформанси су: CaV₆O₁₆·2,8 H₂O (Ca(TFSI)₂ / G₂ електролит, 134,7 mAh g⁻¹ при 0,1 A g⁻¹ [97]), NH₄V₄O₁₀ (Ca(TFSI)₂/PC, 78,0 mAh g⁻¹ при 0,05 A g⁻¹ [98]), NaV₈O₂₀·nH₂O (хибридни Mg(ClO₄)₂ / TEGDME–вода електролит, 351,0 mAh g⁻¹ при 0,3 A g⁻¹

[99]), $K_2V_6O_{16} \cdot 2,7 H_2O$ ($Ca(NO_3)_2$ / вода електролит, $114,0 \text{ mAh g}^{-1}$ при $0,02 \text{ A g}^{-1}$ [100]), $NH_4V_4O_{10}$ ($Zn(CF_3SO_3)_2$ – вода електролит, $298,0 \text{ mAh g}^{-1}$ при $0,1 \text{ A g}^{-1}$ [101]), LiV_3O_8 ($Zn(CF_3SO_3)_2$ – вода електролит, $400,0 \text{ mAh g}^{-1}$ при $0,1 \text{ A g}^{-1}$ [102]). Међутим, и слојевити ванадати често имају релативно ниску електричну проводљивост и могу испољити структурну нестабилност током дуготрајног циклирања. Због тога се и код ових материјала примењују различите стратегије оптимизације, као што су увођење дефеката (нпр. кисеоничних ваканција), синтезе наночестичних морфологија или формирање композита са проводним материјалима, најчешће угљеничним [81,104,105].

1.4. Ванадати типа $M^{II}V_2O_6$

1.4.1. Структура, синтеза и примена

Ванадати опште формуле MV_2O_6 (MVO) предмет су истраживања за различите примене, укључујући и примену као електродни материјали у пуњивим батеријама. MV_2O_6 структуре састоје се од двовалентног метала ($M = Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Zn$, итд.) и ванадијума у оксидационом стању +5 (слика 8) [106]. Овај подтип ванадата познат је и под називом метаванадати [106–108]. У зависности од врсте металног катјона, метаванадати могу да кристалишу у четири различите кристалне структуре и то су: бранерит, псеудобранерит, колумбит и структура N карактеристична за NiV_2O_6 [107]. Материјали који су од посебног интереса за ову докторску дисертацију јесу метаванадати CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 . CaV_2O_6 , карактерише псеудобранеритни тип кристалне решетке и моноклинични кристални систем, (слика 8а), док MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 , кристалишу у бранеритном типу структуре, такође у моноклиничном кристалном систему (Слика 8б, в) [107]. Наведени метаванадати имају слојевиту структуру [109–111]. У случају MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 , катјони ванадијума налазе се у деформисаним VO_6 октаедрима, при чему се формира једна скраћена $V=O$ веза и једна издужена $V-O$ веза услед слабије интеракције са шестим атомом кисеоника. Један слој структуре састоји се од VO_6 цик-цак ланца октаедра, који формирају два међусобно спојена ланца. Катјони метала, M^{2+} , налазе се у октаедарским позицијама између слојева и формирају ланце повезивањем MO_6 група. Ланци MO_6 група нису спојени међусобно и на тај начин се у слојевитој кристалној структури формирају канали доступни за уградњу и излазак јона (слика 8) [106–108]. Псеудобранеритни CaV_2O_6 показује мало другачију структуру у односу на MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 , што је последица већег јонског пречника Ca^{2+} катјона. У том случају једна издужена $V-O$ веза прекида се у VO_6 ланцима, координациони број ванадијума се смањује на 5 и формирају се VO_5 тригоналне бипирамиде, односно изоловани VO_5 ланци [107].



Слика 8. Слојевита кристална структура CaV_2O_6 [109] а), MgV_2O_6 , [108] б), и ZnV_2O_6 [112] в).

Синтеза метаванадата могућа је помоћу различитих метода, као што су хидротермална синтеза [110], солватотермална синтеза [113], синтеза полимерног гелирања и Пеђинијева сол-гел метода [108,109,114], синтеза у чврстом стању [111], синтеза у чврстом стању олакшана присуством воде [115], метода растопљене соли [52] као и микроталасна синтеза [112]. Избор

методе синтезе значајно утиче на величину честица, порозност, специфичну површину, степен кристалиничности и електронску проводљивост добијених метаванадата. Због тога је за сваку област примене материјала неопходно одабрати одговарајућу методу синтезе. Такође, битно је да избрани поступак синтезе буде еколошки, економски и временски прихватљив, а да истовремено омогући добијање материјала жељене стехиометрије, високог приноса и одговарајућих физичко-хемијских карактеристика материјала. У овој докторској дисертацији биће коришћена метода сагоревања гела из раствора уз употребу малонске киселине као комплексирајућег средства. Ова врста синтезе је релативно једноставан и брз поступак синтезе који омогућава добијање материјала жељене стехиометрије већ при нижим температурама калцинације, уз контролу морфологије, величине честица и порозности. Ради поређења и испитивања утицаја начина синтезе на електрохемијска својства метаванадата, биће коришћена и синтеза у чврстом стању. Ова метода представља једноставан поступак добијања кристалних материјала из чврстих прекурсора, али за добијање жељених стехиометрија неопходне су високе температуре калцинације, а добијене честице су углавном већег дијаметра у поређењу са честицама добијеним метода сагоревања из раствора.

Захваљујући повољним оптичким, електричним и каталитичким својствима, метаванадати налазе примену у различитим областима науке и индустрије. На пример, CaV_2O_6 се због своје полупроводничке природе и емисије светлости у видљивом делу спектра, показао као добар фотоактивни материјал за праћење квалитета животне средине, као и у паметним уређајима, осветљењу и дисплеј технологијама [109]. Због његових задовољавајућих термичких, механичких и диелектричних особина може се користити у електроници, микроелектроници и телекомуникацијама [116,117]. Поред тога, CaV_2O_6 показао се и као перспективни катодни материјал у воденим Ca^{2+} -јонским батеријама [52]. У комбинацији са $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$, двофазне $\text{CaV}_2\text{O}_6/\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ нанотраке показале су се као перспективан катодни материјал у Zn^{2+} -јонским воденим батеријама [118]. Слично томе, MgV_2O_6 је показао потенцијалну примену у микроелектроници [119] и оптоелектронским уређајима и фосфорима [111], као и у соларним уређајима [120]. Такође, овај материјал показао се и као перспективни материјал у системима за складиштење енергије, на пример као катодни материјал у хибридном суперкондензаторима [121] и у воденим Zn^{2+} -јонским батеријама [122]. ZnV_2O_6 налази широку примену у фотокатализи, сензорима и соларним ћелијама [123]. За разлику од CaV_2O_6 и MgV_2O_6 , полупроводник ZnV_2O_6 емитује светлост и у ултраљубичастом делу спектра, услед чега је нашао своју примену и у ултраљубичастим детекторима и уређајима за заштиту од ултраљубичастиг зрачења [124]. Поред тога, ZnV_2O_6 нашао је своју примену и у системима за складиштење водоничне енергије [125], као и у суперкондензаторима [126], литијум- [127] и натријум-јонским [112] батеријама.

1.4.2. $\text{M}^{\text{II}}\text{V}_2\text{O}_6$ као катодни материјали у пуњивим батеријама

Присуство дифузионих канала у MV_2O_6 структурама, као и широки опсег оксидационих стања ванадијума, који омогућава одвијање уградње и изласка јона у више корака, доприносе високом специфичном капацитету и густини енергије током процеса складиштења. MV_2O_6 структуре често имају и недостатке, као што су ниска електронска и јонска проводљивости, као и пад специфичног капацитета током дуготрајног циклирања. Због тога се у литератури могу наћи и композитни материјали на бази MV_2O_6 структура (MV_2O_6 + проводни материјал, често угљенични), код којих је показано побољшање електрохемијских перформанси [128,129]. Једна од стратегија за побољшање електричне проводљивости, дифузије јона и електрона, као и кинетике редокс процеса је формирање хетероструктура метаванадата [118,130]. Овакве хетероструктуре доприносе и специфичном капацитету система услед постајања више расположивих редокс-активних места [130]. Ради лакшег упоређивања експериментално добијених резултата при складиштњу Li^+ јона, као и других мултивалентних јона који ће бити разматрани даље у тексту, израчунати су теоријски капацитети MV_2O_6 према изразу nF/M , једначина 5, где је n број електрона који учествује у реакцији, F је Фарадејева

константа ($26.800 \text{ mA h mol}^{-1}$), а М моларна маса једињења MV_2O_6 . Теоријски капацитети израчунати за реакцију која укључује једна електрон по јединици масе MV_2O_6 , при чему је $M = \text{Mg, Ca, Mn, Co, Cu}$ и Zn , износе 120, 113, 106, 104, 102 и 101 mA h g^{-1} , редом.

Добре електрохемијске особине MV_2O_6 структура уочене су током складиштења Li^+ јона из органских електролита (табела 4). На пример, за MnV_2O_6 добијен је висок специфични капацитет складиштењу Li^+ јона од 800 mA h g^{-1} при густини струје од $0,2 \text{ mA cm}^{-1}$ [131]. Поред MnV_2O_6 , Сивакумар и сарадници предложили су CoV_2O_6 као анодни материјал у литијум-јонским батеријама. Почетни специфични капацитет CoV_2O_6 током интеркалације Li^+ јона износио је 600 mA h g^{-1} при густини струје од $0,05 \text{ A g}^{-1}$ [132]. Међутим, с обзиром да су Co и Mn релативно токсични метали, као и релативно мало заступљени у Земљиној кори, започета су истраживања дивалентних ванадата који садрже природно заступљене и мање токсичне елементе, као што су Mg, Ca, Zn и Cu . Андрукаитис и сарадници синтетисали су прелазне MV_2O_6 (где је $M = \text{Zn}$ и Cu) и електрохемијски их испитивали у $0,5 \text{ M LiClO}_4$ раствору пропилен-карбоната (PC) [127]. Показано је да CuV_2O_6 може реверзибилно да ускладишти највећи број Li^+ јона. Поред високог капацитета (660 mA h g^{-1} при густини струје од 1 mA cm^{-2}), CuV_2O_6 омогућава релативно висок радни напон ($2,3 \text{ V}$) и високу специфичну енергију (1260 W h kg^{-1}). Током процеса интеркалације Li^+ јона у структури CuV_2O_6 долази и до редукције Cu^{2+} до Cu^+ јона, што позитивно утиче на капацитет складиштења. Пошто Cu^+ има већи јонски радијус од Cu^{2+} јона, долази до повећања растојања између слојева ванадата, што додатно олакшава интеркалацију Li^+ јона. Међутим, током дуготрајног циклирања CuV_2O_6 долази до значајног пада капацитета [127]. Чунгонг и сарадници синтетисали су наножице CuV_2O_6 хидротермалним путем и потврдили су резултате добијене од стране Андрукаитиса и сарадника [133]. Чен и сарадници приписали су примећени пад капацитета иреверзибилним структурним променама које настају приликом измене Cu^{2+} и Li^+ у оквиру кристалне решетке CuV_2O_6 [134]. Даљим истраживањима постигнуто је знатно побољшање електрохемијских карактеристика CuV_2O_6 оптимизацијом величине и морфологије честица, као и комбиновањем са угљеничним материјом, односно графитом [128,135]. У истраживању Андрукаитиса и сарадник [127], као и Танга и сарадника [136], показано је да оптимизацијом температуре калцинације ZnV_2O_6 може довести до побољшања стабилности материјала током дуготрајног складиштења Li^+ јона. Почетни капацитет складиштења Li^+ јона за ZnV_2O_6 износио је до $347,4 \text{ mA h g}^{-1}$ при густини струје од 30 mA g^{-1} , а након 40 циклуса смањио се за $16,7 \%$ [136]. У поређењу са резултатима добијеним за CuV_2O_6 , може се закључити да ZnV_2O_6 поседује флексибилнију и стабилнију кристалну решетку, која се ефикасније одупире иреверзибилним структурним променама током интеркалације Li^+ јона. Веома високе специфичне капацитет ($1555,5 \text{ mA h g}^{-1}$ при 100 mA g^{-1}) добили су и Сун и сарадници контролисањем морфологије ZnV_2O_6 подешавањем услова хидротермалне синтезе и коришћењем механизма рекристализације раставањем, односно Оствалдовога зрења [110]. Добијени резултати указују на значајан потенцијал ZnV_2O_6 електродног материјала и остављају простор за даља истраживања ка побољшању његових електрохемијских карактеристика. У табели 4 приказани су добијени резултати споменутих метаванадата током интеркалације Li^+ јона из неводених електролита.

Метаванадати испитивани у воденим електролитичким срединама пријављени су до сада као катодни материјали за калцијум, магнезијум и цинк-јонске системе (табела 5). За све наведене системе метаванадати показују изузетне електрохемијске перформансе, што их чини перспективним катодним материјалима за примену у воденим мултивалентним системима. За Ca^{2+} -јонске системе у литератури описано је истраживање метаванадата CaV_2O_6 од стране Симона и сарадника [52]. Симон и сарадници синтетисали су CaV_2O_6 методом синтезе из растопљених соли, након чега је електрохемијски испитан у воденом раствору $4,5 \text{ M Ca(NO}_3)_2$ у троелектродној ћелији. CaV_2O_6 у облику једнодимензионих нанотрака показује специфични капацитет од 153 mAh g^{-1} при густини струје од $0,5\text{C}$ и одличну стабилност при дуготрајном циклирању. При густини струје од 5C , након 700 циклуса, материјал задржава специфични

капацитет од око 90 mAh g⁻¹ (почетни специфични капацитет износио је 105 mAh g⁻¹). Поред тога, материјал задржав релативно високу вредност специфичног капацитета и при високим густинама струје, достижући 58 mAh g⁻¹ при 50С. Овако добијена морфологија CaV₂O₆ омогућава добру електрохемијску активност услед повећане специфичне површине материјала, скраћених дифузионих путева јона и олакшаног транспорта наелектрисања током процеса складиштења [52]. За Mg²⁺-јонске системе у литератури је описано почетно електрохемијско испитивање MgV₂O₆, које су спровели Васић и сарадници. MgV₂O₆ прекурсор добијен је методом таложења, након чега је прекурсор жарен на температури од 700 °С, при чему је добијен је једнофазни MgV₂O₆ узорак [129]. Калцинацијом на 700 °С формиран су велики микроагломерати без јасно дефинисане наноструктуре. Добијени материјал испитан је електрохемијски у воденом раствору 3 М Mg(NO₃)₂ у троелектродној електрохемијској ћелији. Овако синтетисан MgV₂O₆ узорак показао је релативно слабе електрохемијске особине, што је приписано ниској електричној и јонској проводљивости материјала. У циљу побољшања перформанси, испитан је угуцај ниже температуре калцинације, 550 °С, као и формирање композита вискотемпературног узорка са угљеником. Узорци добијени на два споменута начина поред жељене MgV₂O₆ фазе, садржали су и друге MgVO фазе, али су показали бољу електрохемијску активност у односу на једнофазни вискотемпературни MgV₂O₆. Побољшање електрохемијске активности нискотемпературног узорка приписано је синергистичком ефекту више различитих MgVO фаза, као и присуству наночестичне морфологије. Са друге стране, код вискотемпературног композита побољшање је повезано са присуством угљеника, који повећава електричну проводљивост материјала и уједно катализује формирање различитих MgVO фаза са побољшаном Mg²⁺ јонском дифузијом [129].

Табела 4. Упоредни приказ теоријских капацитета дивалентних ванадата и одговарајућих практично добијених капацитета складиштења Li* јона из органских електролита.

Материјал	Електролит	Почетни практични капацитет пражњења (mA h g ⁻¹)	Практични капацитет пражњења током дужег циклорања (mA h g ⁻¹)	Густина струје	Реф.
MnV ₂ O ₆	1 M LiClO ₄ EC/DEC (1:1)	1400	800 (5 цик.)	0,2 mA cm ⁻²	[131]
CoV ₂ O ₆	1 M LiPF ₆ EC/EMC (1:1)	600	441 (40 цик.)	0,05 A g ⁻¹	[132]
CuV ₂ O ₆	0,5 M LiClO ₄ PC	660	332 (40 цик.)	1 mA cm ⁻²	[127]
CuV ₂ O ₆ /C	1 M LiPF ₆ EC/DMC/DE C 1:1:1	725	537 (200 цик.)	0,1 A g ⁻¹	[128]
ZnV ₂ O ₆	1 M LiPF ₆ EC/DMC (1:1)	347	291 (40 цик.)	0,03 A g ⁻¹	[136]
ZnV ₂ O ₆	1 M LiPF ₆ EC/DEC (1:1)	1555	973 (10 цик.)	0,1 A g ⁻¹	[110]

За Zn²⁺-јонске испитано је неколико метаванадата попут, CuV₂O₆, MgV₂O₆·1,7H₂O, CaV₂O₆, као и хетероструктурним материјала попут CaV₂O₆/NaV₆O₁₅ и ZnV₂O₆/V₂O₅ [118,122,130,137,138]. CuV₂O₆ (у облику нановлакна и нанотрака) синтетисан је

хидротермалним путем и његове електрохемијске перформансе су испитиване у воденом раствору цинкових соли [137,138]. Овај материјал даље је испитан као катода у воденој цинк-јонској батерији, где је анода била метални цинк, а електролит водени раствор 3 М $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{F}_3\text{SO}_3)_2$. За разлику од литијум-јонских батерија, замена Cu^{2+} са Zn^{2+} јонима мање је деструктивна за кристалну решетку CuV_2O_6 и чини структуру флексибилнијом. Током процеса уградње Zn^{2+} јона долази до потпуне измене Cu^{2+} са Zn^{2+} јонима, при чему поред редокс процеса ванадијума ($\text{V}^{3+} \leftrightarrow \text{V}^{4+}$ и $\text{V}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{5+}$), долази и до реверзибилног редокс процеса $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^0$. Фотоелектронском спектроскопијом X зрака (XPS) показано је да приликом уградње цинка у структуру долази и до ко-уградње молекула воде, која додатно стабилизује структуру током процеса складиштења [137]. CuV_2O_6 се у више наврата показао као катодни материјал високих перформанси за водене цинк-јонске батерија, пре свега због високог почетног специфичног капацитета (427 mAh g^{-1} при 100 mA g^{-1}), одличне стабилности капацитета чак и при високим густинама струје (без губитка капацитета након 1200 циклуса и губитак од свега 0,7% након 3000 циклуса при густини струје од 5000 mA g^{-1}) и високе специфичне енергије (317 Wh kg^{-1}) [138]. По угледу на рад Ванга и сарадника, Хи и сарадници хидротермално су синтетисали нанотраке $\text{MgV}_2\text{O}_6 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$ и испитивали су његове електрохемијске особине у воденом раствору цинкових соли [122]. Материјал је даље испитан као катода у воденој цинк-јонској батерији са металним цинком као анода и воденим електролитом 3 М $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. Почетни специфични капацитет износио је $425,7 \text{ mAh g}^{-1}$ при густини струје од 200 mA g^{-1} , а након 1500 циклуса при 4000 mA g^{-1} задржана је почетна вредност специфичног капацитета. Висока стабилност, као и висока специфична енергија/ снага ($331,6 \text{ Wh kg}^{-1}$ на 200 mA g^{-1} / 5665 Wh kg^{-1} на 10000 mA g^{-1}), вероватно су последица високо стабилне слојевите структуре $\text{MgV}_2\text{O}_6 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$ током процеса складиштења. Сматра се да стабилност слојевите структуре обезбеђују уграђени молекули воде који делују као „стубови“ у кристалној решетки. Молекули воде додатно повећавају растојање између слојева и на тај начин олакшавају кинетику дифузије јона. Такође је потврђено да током уградње Zn^{2+} јона долази и до ко-уградње протона из електролита, који вероватно доприносе додатној стабилизацији кристалне решетке [122].

Табела 5. Упоредни приказ теоријских капацитета метаванадата и одговарајућих практично добијених капацитета складиштења Zn^{2+} јона из водених електролитичких раствора.

Материјал	Електролит	Почетни практични капацитет пражњења (mA h g^{-1})	Практични капацитет пражњења током дужег циклирања (mA h g^{-1})	Густина струје	Реф.
CaV₂O₆	4.5 М Ca(NO ₃) ₂	105	90 (700 цик.)	5С	[52]
CuV₂O₆	3 М Zn(CH ₃ F ₃ SO ₃) ₂	427	427 (1200 цик.)	0,1 A g ⁻¹	[138]
MgV₂O₆ ·1,7 H₂O	3 М Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	426	413 (50 цик.)	0,03 A g ⁻¹	[122]
CaV₂O₆	3 М Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	78	175 (2000 цик.)	5 A g ⁻¹	[118]
CaV₂O₆/ NaV₆O₁₅	3 М Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	284	312 (2000 цик.)	5 A g ⁻¹	
ZnV₂O₆/ V₂O₅	3 М Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	105	168.5 (6000 цик.)	10 A g ⁻¹	[130]

Хетероструктурни материјали представљају ефикасну стратегију за побољшање електричне проводљивости и укупних електрохемијских перформанси катодних материјала. Они се одликују добро дефинисаним фазним границама између различитих компоненти, што обезбеђује формирање нових дифузионих канала за катјоне, као и већи број редокс-активних места у поређењу са једнофазним материјалима [118,130]. Лиу и сарадници синтетисали су један такав хетероструктурни материјал на бази CaV_2O_6 и $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$, означен као $\text{CaV}_2\text{O}_6/\text{NaV}_6\text{O}_{15}$, чија морфологија одговара нанотракама [118]. Синтеза је извршена хидротермалном методом. Овај материјал даље је испитан као катода у воденој цинк-јонској батерији, где је анода била метални цинк, а електролит водени раствор 3 М $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. Управо оваква $\text{CaV}_2\text{O}_6/\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ хетероструктура поседује знатно већи број дифузионих канала и редокс-активних места, што доводи до значајног повећања почетног специфичног капацитета система са 78 mAh g^{-1} за CaV_2O_6 на 284 mAh g^{-1} за $\text{CaV}_2\text{O}_6/\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ при густини струје од 5 A g^{-1} . Током процеса складиштења потврђени су редокс процеси ванадијума $\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{4+}$ и $\text{V}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{3+}$. Материјал такође показује високу стабилност током дуготрајног циклирања, задржавајући специфични капацитет од $312,0 \text{ mAh g}^{-1}$ након 2000 циклуса при густини струје од 5 A g^{-1} . Кулонска ефикасност износи око 100 %, што указују на високу структурну стабилност $\text{CaV}_2\text{O}_6/\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ хетероструктуре током процеса складиштења. Лиу и сарадници су такође испитали механизам складиштења Zn^{2+} јона из воденог раствора помоћу методе дифракције рендгенског зрачења, XRD. XRD анализа након дуготрајног циклирања показује да материјал задржава почетну $\text{CaV}_2\text{O}_6/\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ хетероструктуру, уз појаву нове фазе $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, која није електрохемијски активна [118]. Чен и сарадници синтетисали су још један хетероструктурни материјал на бази ZnV_2O_6 и V_2O_5 , $\text{ZnV}_2\text{O}_6/\text{V}_2\text{O}_5$, чија морфологија одговара нанолистићима [130]. Као прекурсор коришћен је цинк бензен дикарбоксилат, Zn-BDC, односно Zn-MOF (метало органски оквир), који је добијен механохемијском синтезом. Након мешања са NH_4VO_3 и накнадне калцинације добијен је нано-хетероструктурни $\text{ZnV}_2\text{O}_6/\text{V}_2\text{O}_5$ материјал. Овај материјал даље је испитан као катода у воденој цинк-јонској батерији са металним цинком као анодом и воденим 3 М $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ електролитом. Захваљујући сингеристичком ефекту између ZnV_2O_6 и V_2O_5 фаза постигнуте су значајно побољшане електрохемијске перформансе. Хетероструктурна катода показује релативно висок специфични капацитет од $278,4 \text{ mAh g}^{-1}$ при густини струје од 1 A g^{-1} , као и високу реверзибилност процеса складиштења. Материјал такође показује високу стабилност током дуготрајног циклирања, задржавајући капацитет од $168,5 \text{ mAh g}^{-1}$ након 6000 циклуса при густини струје од 10 A g^{-1} . Током процеса складиштења потврђени су редокс процеси ванадијума $\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{4+}$ и $\text{V}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{3+}$. Механизам складиштења Zn^{2+} јона испитан је помоћу XRD методе и рендгенске фотоелектронске спектроскопије, XPS. Резултати су показали да током процеса складиштења долази до потпуне иреверзибилне фазне трансформације почетног катодног материјала у нову фазу $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ фазе, која потпуно преузима електрохемијску активност и постаје главна редокс-активна фаза током даљих процеса складиштења ($\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} + x\text{Zn}^{2+} + 2\text{xe}^- \leftrightarrow \text{Zn}_{3+x}(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [130]. У табели 5 приказани су добијени резултати споменутих метаванадата током процеса складиштења мултивалентних јона из водених електролита.

Због свих наведених предности, како структурних, тако и електрохемијских, метаванадати, конкретно CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 , су перспективни материјали за даља испитивања у склопу система за складиштење енергије. Како споменути метаванадати нису испитивани као катодни материјали у калцијум-, магнезијум- и цинк-јонским системима на бази нитратних соли, истраживање у оквиру ове докторске дисертације пружиће новитете у области складиштења мултивалентних јона из водених система. Наиме, почетно електрохемијско истраживање CaV_2O_6 у 4,5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ започето од стране Симона и сарадника [52] дало је перспективне резултате за његово детаљније испитивање, конкретно у смеру разумевања механизма складиштења Ca^{2+} јона и тестирања као катодног материјала у двоелектродним Ca^{2+} воденим системима.

1.5. Механизам складиштења Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} јона из водених раствора

На основу изложених литературних резултата, ово поглавље је посвећено механизму складиштења мултивалентних јона из водених електролитичких раствора код катодних материјала на бази ванадијума.

У литератури је доступан релативно мали број радова који се баве механизмом складиштења Ca^{2+} и Mg^{2+} јона из водених електролита у оксидима ванадијума. У воденим системима складиштење мултивалентних јона најчешће се одвија путем уградње катјона у структуру материјала, што је често праћено ко-уградњом молекула воде и протона. Ови процеси могу допринети стабилизацији кристалне структуре и побољшању дифузије јона. Током испитивања складиштења Ca^{2+} јона из 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ електролита у систему $\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$ потврђена је реверзибилна уградња Ca^{2+} јона у ванадатну структуру, праћена редокс процесом ванадијума и повећањем растојања између слојева [100]. Током процеса пуњења Ca^{2+} јони излазе из структуре, при чему се почетна слојевита структура задржава. Показано је да се током складиштења Ca^{2+} и Mg^{2+} јона у слојевитом $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}/\text{NaV}_6\text{O}_{15}/\text{C}$ композиту, у присуству воденог 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 3 М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ електролита, ко-уграђују и молекули воде, као и хидроксилне врсте [103]. Присуство ко-уграђене воде и хидроксилних група у слојевитим ванадатима може заштити ванадијумске регионе од структурних промена током електрохемијских процеса, чиме се побољшава стабилност специфичног капацитета у воденим електролитима [103]. Симон и сарадници такође су потврдили ко-уградњу протона заједно са Ca^{2+} јонима из киселог воденог 4,5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ електролита током процеса пражњења $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ катодног материјала [52]. У случају складиштења Mg^{2+} јона из водених раствора такође је примећена ко-уградња молекула воде и протона. Ко-уградња је првобитно откривена код V_2O_5 материјала, где је показано да се уградњом воде из раствора олакшава уградња Mg^{2+} јона [77]. Показано је такође да се уградња протона, због њиховог малог радијуса и брзог транспорта, одиграва непосредно пре уградње Mg^{2+} јона. На овај начин, снижава се дифузиона баријера за уградњу Mg^{2+} јона, убрзава се кинетика дифузије јона и побољшава се специфични капацитет материјала [77,78]. Током уградње Mg^{2+} јона из воденог 4,5 М MgCl_2 електролита у VO_x нанолистовима потврђена је истовремена ко-уградња протона, што доприноси повећаном специфичном капацитету и његовој стабилности током циклирања [139]. Услед ограниченог броја доступних истраживања, неопходно је даље испитивање нових материјала на бази оксида ванадијума као катода у воденим Ca^{2+} и Mg^{2+} -јонским системима како би се подстакао њихов даљи развој.

За разлику од Ca^{2+} и Mg^{2+} система, механизам складиштења Zn^{2+} јона у ванадатним катодним материјалима из водених електролита често може да буде сложен и може укључивати више истовремених електрохемијских процеса. У овим системима често је потврђена интензивна ко-уградња молекула H_2O и протона заједно са Zn^{2+} јонима. У воденим електролитима Zn^{2+} јони налазе се у свом солватисаном облику $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [3,140]. Због умерених електростатичких интеракција катјон-вода, десолватација на међуфазној граници ванадат/електролит представља мањи енергетски изазов у поређењу са Mg^{2+} -јонским системима [3,140]. У близини међуфазне границе, поред потпуно или делимично десолватисаних Zn^{2+} јона, могу се наћи и H^+ и OH^- јони, настали дисоцијацијом молекула H_2O и локалним променама рН вредности електролита. У системима као што је CuV_2O_6 складиштење Zn^{2+} јона одвија се путем реакција јонске измене. У том случају Zn^{2+} јони се уграђују у структуру материјала и измеђују са Cu^{2+} јонима, при чему се они даље редукују до металног Cu^0 . Током процеса пражњења и ове јонске измене долази и до ко-уградње молекула воде, као и фазне трансформације из CuV_2O_6 у $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ фазу [138]. Током процеса пуњења $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ фаза се делимично трансформише назад у полазну CuV_2O_6 структуру. Многи аутори потврдили су ко-уградњу Zn^{2+} и H^+ јона у структуру ванадатних материјала, што додатно усложњава електрохемијски механизам. Истовремено, OH^- јони често учествују у одржавању електронеутралности система и уграђују се у ванадатну структуру, при чему се

често формирају различите хидроксидне и хидроксиванадатне фаза. Ове фазе настају реакцијом Zn^{2+} јона са ванадатном структуром и/или компонената електролита [3,140]. Природа и стабилност ових хидроксидних фаза у великој мери зависе од структуре ванадатног материјала, састава воденог електролита и типа анјона присутног у електролиту. Такође, њихово формирање и задржавање на међуфазној граници ванадат/електролит зависе од рН вредности електролита, концентрације соли у електролиту и присуства различитих адитива. На пример, у случају $MgV_2O_6 \cdot 1,7H_2O$ катоде у присуству $Zn(CF_3SO_3)_2$ електролита током реакција пражњења долази до реверзибилног формирања хидроксидне фазе $Zn_x(OTf)_y(OH)_{2x-y} \cdot nH_2O$, која нестаје током процеса пуњења [122]. Почетно пражњење праћено је и делимичном јонском изменом Mg^{2+} и Zn^{2+} јона, као и ко-уградње протона ($H_{(2ax-1.13)}Mg_{0.3}Zn_{(3.27-ax)}V_2O_6 \cdot 1.7H_2O$), након чега се након пуњења формира нова $Mg_{0.3}Zn_{0.71}V_2O_6 \cdot 1.7H_2O$ фаза која преузима електрохемијску активност током даљег циклирања. У овом случају формирана хидроксидна фаза не утиче негативно на електрохемијске перформансе $MgV_2O_6 \cdot 1,7H_2O$ система. Са друге стране, током процеса складиштења CaV_2O_6/NaV_6O_{15} хетероструктуре у присуству $Zn(CF_3SO_3)_2$ воденог електролита долази до иреверзибилног формирања хидроксидне $Zn(OH)_2 \cdot 0.5H_2O$ фазе током пражњења [118]. Ова фаза остаје присутна на површини електроде током дуготрајног циклирања, али ни у овом случају не утиче негативно на електрохемијске перформансе система. Сам материјал пролази кроз реверзибилну уградњу Zn^{2+} и H^+ јона ($H_yZn_z-CaV_2O_6/NaV_6O_{15}$) током пражњења и поновну трансформацију у почетну фазу током пуњења. Хидроксидна $Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot nH_2O$ фаза често је детектована на површини електроде током циклирања у воденим растворима $ZnSO_4$. У литератури назначено је да ова фаза може имати двоструку улогу. У зависности од морфологије, може или отежати пренос наелектрисања или, ако је формирана довољно компактно и равномерно, може олакшати уградњу и дифузију Zn^{2+}/H^+ јона и стабилизovati ванадатну структуру [141,142]. У електролитима као што су $ZnCl_2$ и $Zn(CF_3SO_3)_2$ такође је примећено формирање $Zn_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$ (ZVH) фазе и иреверзибилна трансформација ванадатне структуре у стабилну ZVH фазу. Ова фаза је често електрохемијски неактивна [143,144] и може да утиче негативно на перформансе испитиваног система услед губитка активног материјала. Међутим, у неким случајевима, попут истраживања Чена и сарадника, њено иреверзибилно формирање испраћено је преузимањем електрохемијске активности и стабилног рада система, као што је показано за ZnV_2O_6/V_2O_5 хетероструктуру [130]. У јако киселим електролитима, попут $Zn(NO_3)_2$ раствора, ZVH фаза није стабилна [145] и не задржава се на површини електроде након пуњења. Ипак, њено пролазно формирање током пражњења и растварање током пуњења није искључено и уколико се дешава може делимично допринети губитку активног ванадатног материјала и постепеном смањењу специфичног капацитета током дуготрајног циклирања.

1.6. Научне методе коришћене у испитивању физичкохемијских и електрохемијских својстава метаванадата

1.6.1. Физичкохемијска карактеризација

Дифракција рендгенског зрачења на праху (XRPD, енг. *X-ray powder diffraction*) је недеструктивна физичкохемијска метода која се користи у сврхе карактеризације чврстих кристалних материјала. Метода се заснива на дифракцији X-зрака, електромагнетног зрачења таласне дужине 0,1 Å–100 Å, под различитим угловима θ , када X-зрак наиђе на кристалну решетку материјала. Дифрактовани X-зраци се затим детектују, мери се њихов интензитет и одређује положај дифракције по читавом просторном углу, 2θ . Представљањем интензитета дифракције у функцији од 2θ добија се јединствена дифракциона слика, односно дифрактограм, карактеристичан за одређени кристални материјал. Даљом анализом дифрактограма могу се идентификовати кристалне фазе, одредити кристална структура прашкастих материјала и израчунати њихови кристални параметри [146,147].

Термогравиметријска и диференцијална термичка анализа (TGA/DTA, енг. *Thermogravimetric and differential thermal analysis*) је физичкохемијска метода помоћу које се одређују термичке особине материјала. Основни принцип термогравиметријске анализе заснива се на постепеном загревању узорка у одређеном температурном опсегу и праћењу промене масе узорка током загревања. Промена масе може бити последица испаравања, оксидације, разлагања или неких других физичких или хемијских процеса у испитиваном материјалу. Диференцијалном термичком анализом током загревања материјала детектује се разлика у температури између испитиваног материјала и инертног референтног материјала. На основу те промене може се утврдити да ли је процес у датом температурном опсегу егзотерман (кристализација, оксидација) или ендотерман (испаравање, топљење, разлагање, фазна трансформација) [148].

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM, енг. *scanning electron microscopy*) је једна од софистициранијих физичкохемијских метода карактеризације површине материјала. Основни принцип SEM методе заснива се на интеракцији усмереног и фокусираног електронског снопа, убрзаног напоном 100–300 kV, са површину материјала. Интеракцијом електронског снопа и површине материјала долази до емисије различитих врста сигнала који потичу од електрона (секундарних, одбијених, дифрактованих, Аугерових, итд), фотона (X-зрака, видљиве светлости) или топлоте. У циљу добијања SEM слике, односно микрографије, детектују се секундарни и одбијени електрони. Детекцијом секундарних електрона добијају се топографске и морфолошке информације о површини узорка, док сигнал добијен детекцијом одбијених електрона директно доприноси композиционом контрасту слике, који омогућава уочавање разлика у атомском броју елемената. Резолуција SEM микроскопије може достићи и 1 nm. Детаљном анализом SEM микрографије могуће је одредити величину и облик честица, проценити порозност узорка и друге површинске карактеристике. Такође, SEM методом постоји могућност одређивања и елементарног састава материјала детекцијом карактеристичних X-зрака (SEM-EDX, енг. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) [148,149].

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR, енг. *Fourier-transform infrared spectroscopy*) је једна од најчешћих и широко коришћених спектроскопских техника за одређивање структуре и идентификацију једињења. Ова метода заснива се на интеракцији инфрацрвеног зрачења, најчешће таласне дужине 2,5–15 μm (400–4000 cm^{-1}) са електричним диполним моментима хемијских веза у молекулима испитиваног материјала. Апсорпција инфрацрвеног зрачења доводи до прелаза између вибрационих (код гасне фазе и ротационих) енергетских нивоа у молекула. Детекцијом пропуштеног зрачења и његовом даљом обрадом помоћу алгоритма Фуријеове трансформације добија се инфрацрвени апсорпциони спектар. Положај и интензитет апсорпционих трака у инфрацрвеном спектру дају

информације о карактеристичним функционалним групама у молекулу, што даље помаже при структурној идентификацији материјала [148].

Раманска спектроскопија је неструктивна спектроскопска техника комплементарна инфрацрвеној спектроскопији. Заснива се на интеракцији упадног монохроматског зрачења, најчешће из видљивог дела спектра таласне дужине 380 до 780 nm, са индукованим диполним моментима хемијских веза у молекулима испитиваног материјала, услед чега долази до прелаза између вибрационих (код гасне фазе и ротационих) енергетских нивоа у молекула. Мали део упадног зрачења бива нееластично расејан, услед чега долази до промене његове енергије, односно таласне дужине, у односу на упадно зрачење. Разлика у таласним дужинама тј. енергијама између упадног и расејаног зрачења назива се рамански померај, изражен у cm^{-1} . Рамански померај одговара енергијама вибрационих прелаза, које се налазе у опсегу средње инфрацрвене области, таласне дужине 2,5–15 μm , односно 400–4000 cm^{-1} . Детекцијом расејаног зрачења добија се рамански спектар. Интензитет и положај раманских трака дају информације о структури, хемијском саставу и кристалним особинама испитиваног материјала [148].

1.6.2. Електрохемијска карактеризација

Електрохемијска карактеризација материјала може да се врши у троелектродној или двоелектродној електрохемијској ћелији. Почетна електрохемијска испитивања најчешће се изводе у троелектродној ћелији, која се састоји од референтне, помоћне (контра) и радне електроде. На овај начин могуће је испитати редокс понашање материјала, механизам складиштења и његову електрохемијску кинетику. Након детаљне електрохемијске карактеризације материјала у троелектродној ћелији, могуће је испитати и стабилност и перформансе материјала у двоелектродној електрохемијској ћелији. Двоелектродна ћелија састоји се од две електроде, електроде са испитиваним материјалом и супротне електроде, која уједно служи и као референтна и као помоћна електрода. У сврху фундаменталне електрохемијске карактеризације материјала биће коришћене следеће електрохемијске методе карактеризације: циклична волтаметрија, метода електрохемијске импедансе и хронопотенциометрија, док ће у сврху практичног испитивања електродног материјала бити коришћена метода галваностатског пуњења и пражњења.

Циклична волтаметрија (CV, енгл. *cyclic voltammetry*) представља једну од најчешће коришћених техника и у већини случајева прву методу за испитивање фундаменталних електрохемијских процеса. Метода се заснива на линеарној промени електродног потенцијала од дефинисане почетне до дефинисане крајње вредности потенцијала одређеном брзином скенирања (тзв. брзина поларизације), након чега се потенцијал мења у супротном смеру до почетне вредности. Измерена струја приказије се у зависности од потенцијала, при одређеној брзини поларизације, услед чега се добија циклични волтамограм. Описани процес чини један циклус, који се затим понавља задати број пута, односно задати број циклуса. Помоћу цикличне волтаметрије може се брзо проценити редокс понашање и механизам електродног материјала, реверзибилност редокс процеса, као и одређени кинетички и термодинамички параметри анализом полагаја, облика и растојања између редокс пикова [27]. Такође, могуће је проценити и специфични капацитет материјала интеграцијом површине цикловолтамограма:

$$C = \frac{\int I(V)dV}{v\Delta t} \quad (9)$$

, где је $\frac{\int I(V)dV}{v}$ акумулирана количина наелектрисања при задатој брзини поларизације, а Δt активна маса материјала.

Електрохемијска импедансна спектроскопија (EIS, енг. *electrochemical impedance spectroscopy*) је недеструктивна електрохемијска метода која се користи за карактеризацију материјала коришћених у електрохемијским системима. Метода се заснива на мерењу импедансе, односно отпора материјала, у режиму наизменичног електричног поља у широком опсегу фреквенција, најчешће од 0,01 до 10000 Hz. Праћењем промене импедансе са фреквенцијом и детаљном анализом добијених дијаграма, Bode и Nyquist дијаграма, могуће је проценити електрохемијске карактеристике материјала у контакту са електролитом. Наиме, помоћу EIS методе могу се одредити електрична поводљивост материјала, отпор преноса наелектрисања, отпор кретања јона, односно дифузије јона кроз материјал, као и капацитивна и дифузиона својства материјала [27,148,150].

Хронопотенциометрија (CP, енг. *chronopotentiometry*) је електрохемијска техника за испитивање фундаменталних електрохемијских својстава материјала. Метода се заснива на примени константне густине струје, при чему се прати промена електродног потенцијала током времена. Применом позитивне вредности струје одиграва се процес пуњења материјала и добија се крива пуњења, док се применом негативне вредности струје материјал празни и добија се крива пражњења. Добијене криве пуњења и пражњења се затим детаљно анализирају ради процесе редокс понашања (присуство платоа или линеарних делова), као и кинетичких, термодинамичких и дифузионих параметара материјала. Дужина кривих одговара времену потребном да материјал при константној густини струје достигне задати потенцијал и директно је пропорционалан количини ускладиштеног наелектрисања, односно специфичном капацитету материјала.

$$C_i = \frac{I_{\text{конст.}} \Delta t_i}{\Delta m} \quad (10)$$

, где је i процес пуњења или пражњења, $I_{\text{конст.}}$ густина струје, Δt_i дужина криве односно време трајања процеса, а Δm активна маса материјала [151,152].

Метода галваностатског пуњења и пражњења (GCD, енг. *galvanostatic charge/discharge method*) је најчешће коришћена техника за испитивање електродних материјала у реалним или симулираним системима за складиштење енергије, као што су нпр. батерије или суперкондензатори. Заснива се на пуњењу и пражњењу система константном струјом уз праћење промене напона током времена. Овај процес се најчешће понавља велики број циклуса ради процене стабилности. За разлику од хронопотенциометрије, која се користи у фундаменталним испитивањима (углавном у троелектродној конфигурацији), метода галваностатског пуњења и пражњења се користи најчешће у двоелектродним системима за процену практичних перформанси. Помоћу ње могу се добити информације о радном напону, специфичном капацитету, кулонској ефикасности, специфичној снази и енергији, цикличној стабилности и животном веку система [150–152].

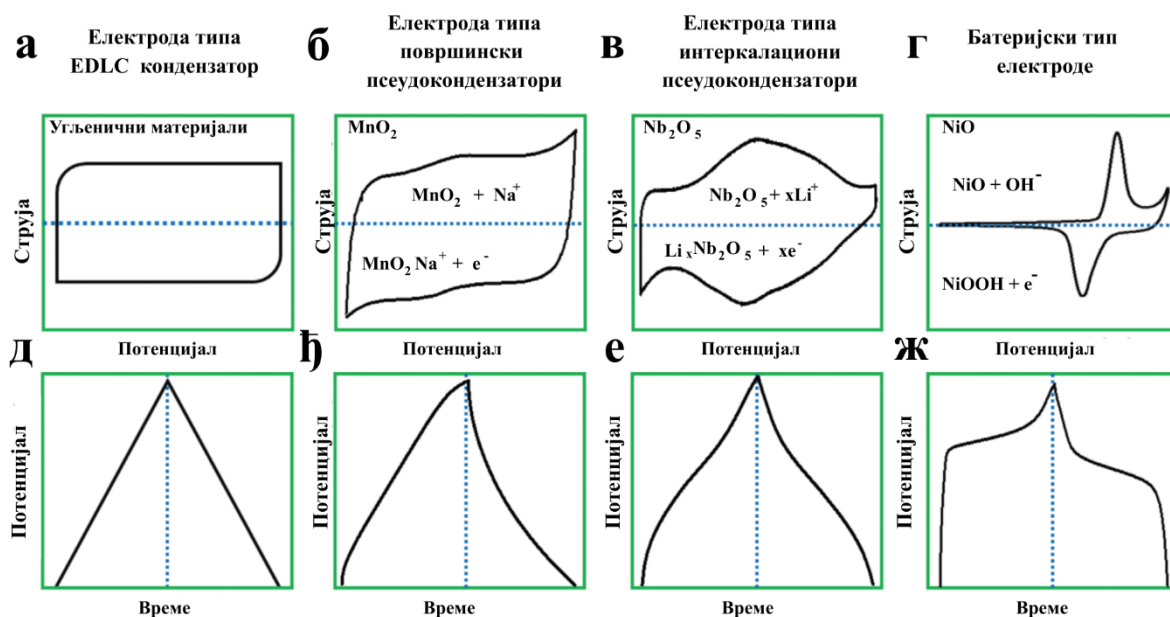
1.6.2.1. Електрохемијски профил материјала различитог типа складиштења и разликовање површинско- и дифузионо-контролисаних процеса унутар материјала

Електрохемијски профили, односно цикловолтамограми и хронопотенциометријске криве, карактеристични за материјале који се користе у различитим електрохемијским системима, као што су батерије и суперкондензатори, приказани су на слици 9. Облик добијених кривих директно је повезан са механизмом којим се наелектрисање складишти у датом материјалу, па анализа електрохемијског профила омогућава препознавање типа материјала за складиштење наелектрисања [2,12].

EDLC материјали складиште наелектрисање површински, формирањем двојног електричног слоја на граници електродни материјал / електролит, при чему се наелектрисање акумулира електростатички путем физичке апсорпције јона. Облик цикловолтамограма за овакав тип материјала је правоугаони (слика 9а), услед скоро константне вредности струје у

целом опсегу потенцијала током мерења. Облик хронопотенциометријске криве је троугласто симетричан (слика 9д) са потпуном линераном зависношћу потенцијала од времена [2,12].

Материјали типа површинских псевдокондензатора складиште наелектрисање комбинацијом EDLC механизма и брзим редокс процесима на површини материјала. Облик цикловолтамограма за овакав тип материјала је квази-правоугаони уз могуће присуство широких, слабо изражених редокс пикова, карактеристичних за брзе фарадејске процесе на површини материјала (слика 9б). Услед присуства брзих површинских фарадејских процеса, струја показује благо одступање од константне вредности у појединим опсезима потенцијала током мерења. Облик хронопотенциометријске криве је квази-троугласто симетричан (слика 9ђ) са доминантном линераном зависношћу потенцијала од времена [2,12].



Слика 9. Електрохемијски профил цикловолтамограма и хронопотенциограма карактеристичан код EDLC кондензатора, а), површинске псевдокондензаторе, б), интелекационе псевдокондензаторе, в), и батеријске материјале, г). Прилагођено из [2].

Материјали типа интеркалациони псевдокондензатори додатно складиште наелектрисање брзим фарадејским процесима, при чему јони електролита продиру у унутрашњост материјала до редокс-активних места, али без промене фазног састава материјала. Облик цикловолтамограма за овакав тип материјала је такође квази-правоугаони, али са јасно израженим широким редокс пиковима, који указују на присуство брзих унутрашњих фарадејских процеса, Слика 9в. Услед присуства брзих унутрашњих фарадејских процеса вредности струје показује приметније одступање од константне вредности у одређеним опсезима потенцијала током мерења. Облик хронопотенциометријске криве је квази-троугласт и благо је закривљен, али без платоа карактеристичних за фазне трансформације (слика 9е) [2,12].

Батеријски материјали складиште наелектрисање путем спорих, дифузионо-ограничених фарадејских процеса, при чему јони електролита продиру у унутрашњост материјала до редокс-активних места уз промену фазног састава материјала. Облик цикловолтамограма за овакав тип материјала показује неколико јасно дефинисаних редокс пикова (слика 9г), док се код хронопотенциометријских кривих уочавају изражени плато, карактеристични за фазне трансформације (слика 9ж) [2,12].

Потребно је нагласити да различити механизми складиштења наелектрисања захтевају и различите физичке величине за квантификацију наелектрисања ускладиштеног у материјалу [2]. Код EDLC и псевдокапацитивних материјала количина ускладиштеног наелектрисања

изражава се капацитивношћу. Специфична капацитивност, изражена у $F g^{-1}$, у идеалном случају има константну вредност у посматраном опсегу потенцијала и може се и израчунати из цикловолтамограма помоћу једначине 11, односно из хронопотенциометријске криве помоћу једначине 12:

$$C(F g^{-1}) = \frac{\int i(E)dE}{m \times v \times \Delta E} \quad (11)$$

$$C(F g^{-1}) = \frac{\int idt}{m \times \Delta E} \quad (12)$$

, где је $i(E)$ струјни одговор на датом потенцијалу E , m је маса електродног материјала, v је брзина поларизације и ΔE опсег потенцијала који се користи током мерења [2].

Код батеријских система количина ускладиштеног наелектрисања није константна у мереном потенцијалном опсегу, па је физичка величина која га квантификује капацитет. Капацитет представља количину јона и електрона коју одређена маса материјала може да прихвати током дифузионо-ограничених фарадејских процеса. Специфичан капацитет, изражен у $mAh g^{-1}$, може се израчунати из цикловолтамограма помоћу једначине 13, односно из хронопотенциометријских кривих помоћу једначине 14:

$$C(mAh g^{-1}) = \frac{\int i(E)dE}{m \times v \times 3600} \times 1000 \quad (13)$$

$$C(mAh g^{-1}) = \frac{\int idt}{m \times 3600} \times 1000 \quad (14)$$

, где је $i(E)$ струјни одговор на датом потенцијалу E , m је маса електродног материјала и v брзина поларизације [2].

Међутим, само на основу облика електрохемијских профила није увек могуће поуздано одредити доминантни механизам складиштења наелектрисања. Поједини материјали, посебно они батеријског типа, могу складиштити наелектрисање истовремено путем фарадејских дифузионо-контролисаних процеса и путем фарадејских и нефарадејских површинско-контролисаних процеса. Због тога је било неопходно развити квантификативни приступ за раздвајање и процесу доприноса појединачних механизма. Циклична волтаметрија и метода електрохемијске импедансе су погодни алати за анализу кинетике складиштења наелектрисања [2,13]. У случају цикличне волтамерије, посматра се зависност струјног одговора од брзине поларизације. Струјни одговор на датом потенцијалу током цикловолтаметријских мерења снажно зависи од брзине поларизације и описује се једначином 15:

$$i = av^b \quad (15)$$

, где је i струјни одговор на потенцијалу E , a и b константе, док је v брзина поларизације. Једначина 16 се за даљу квантитативну анализу користи у логаритамском облику:

$$\log i = \log a + b \log v \quad (16)$$

Снимањем цикловолтамограма при различитим брзинама поларизације и графичким приказом зависности $\log i$ од $\log v$, параметра b одређује се из нагиба праве. Вредност параметра b омогућава процену механизма складиштења наелектрисања, при чему за $b = 1$ указује на површинско-контролисане процеса (нефарадејске и брзе фарадејске процесе), за $b = 0,5$ одговара дифузионо-контролисаним фарадејским процесима, док вредност параметра b између $0,5 < b < 1$ указује на мешовити механизам, односно на понашање између батеријског и капацитивног. У складу са тим, струјни одговор у случају кондензаторских и псеудокондензаторским материјала пропорционалан је брзини поларизације, $i \propto v$, док је код батеријских материјала струјни одговор пропорционалан квадратном корену брзине поларизације, $i \propto v^{0,5}$ [2,12].

Додатно, струјни одговор на датом потенцијалу може се представи као збир капацитивног, површинско-контролисаног, и дифузионо-контролисаног доприноса [2,12]:

$$i = k_c v + k_d v^{0,5} \quad (17)$$

где $k_c v$ одговара капацитивном струјном доприносу (нефарадејски и брзи фарадејски процеси), а $k_d v^{0,5}$ одговара доприносу дифузијом контролисаних фарадејски процеса. Преуређењем једначине i добија се њен линеарни облик:

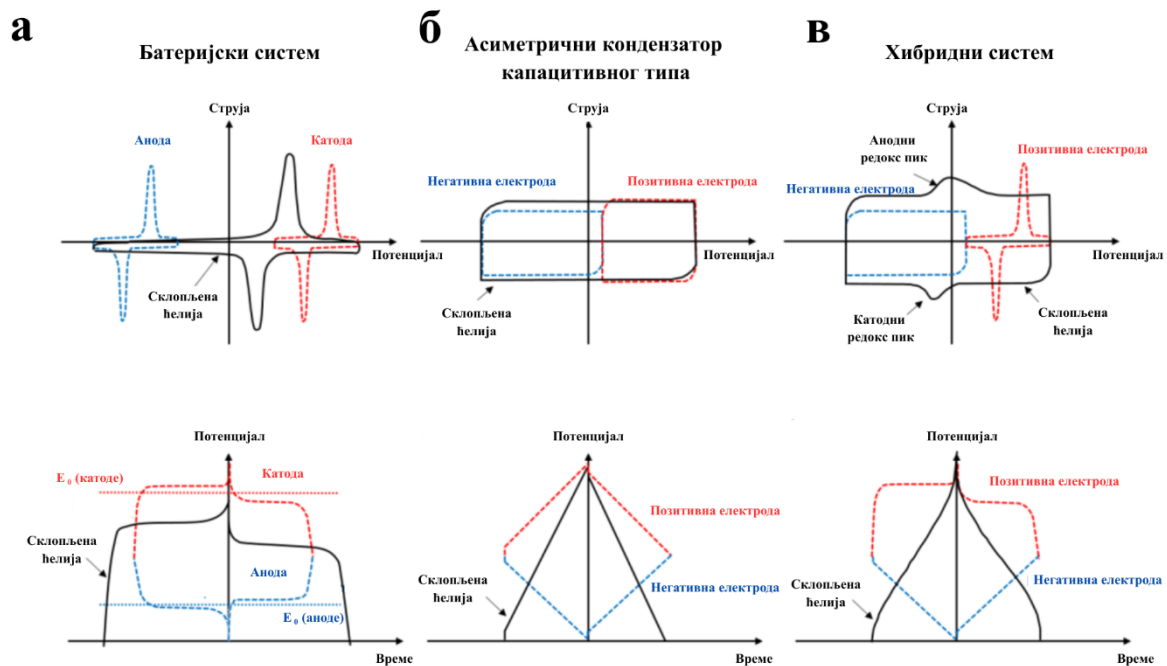
$$i v^{-0,5} = k_c v^{0,5} + k_d \quad (18)$$

Графичким представљањем зависности $i v^{-0,5}$ од $v^{0,5}$ за различите брзине поларизације, из нагиба, k_c , и одсечка, k_d , може се израчунати допринос капацитивног, $k_c v$, и дифузионо-контролисаног, $k_d v^{0,5}$, механизма у укупном струјном одговору на датом потенцијалу. Исти приступ може се применити и на потенцијалима редокс пикова, где се уместо i користи струјни одговор на потенцијалу пика, i_{Ep} , што омогућава одређивање доминантног механизма складиштења у области редокс процеса [2,12]:

$$i_{Ep} v^{-0,5} = k_c v^{0,5} + k_d \quad (19)$$

1.6.2.2. Електрохемијски профил електрохемијских система

Слика 10 шематски приказује карактеристичне електрохемијске профиле, цикловолтамограме и хронопотенциометријске криве батеријских система, асиметричних и хибридних суперкондензатора. Батеријски системи користе два електродна материјала батеријског типа, за које су карактеристични цикловолтамограми са јасно дефинисаним редокс пиковима и хронопотенциометријске криве са израженим платоима, што указује на фарадејске процесе праћене променом састава фаза (слика 10а) [2,12]. Електрохемијски профил батеријског система такође показује цикловолтамограме са јасно дефинисаним редокс пиковима (фарадејски процеси) и хронопотенциометријске криве са јасно дефинисаним платоима (пормена фазног састава) (слика 10а). Као што је већ споменуто, комбинацијом различитих типова електродних материјала у електрохемијској ћелији могу се добити асиметрични или хибридни системи. Асиметрични електрохемијски системи састоје се од две електроде различитог састава и различитог типа складиштења наелектрисања, али оба материјала припадају капацитивном или псеудокапацитивном типу. За такве системе, карактеристичан је правоугаони облик цикловолтамограма и троугласти облик хронопотенциометријске криве (слика 10б) [2,12]. Хибридни системи састављени су такође од две електроде различитог састава и различитог типа складиштења наелектрисања, при чему је једна електрода батеријског типа, а друга електрода капацитивног или псеудокапацитивног типа. Код капацитивне или псеудокапацитивне електроде карактеристичан је правоугаони или квази-правоугаони облик цикловолтамограма и троугласти или квази-троугласти облик хронопотенциометријске криве (слика 10в), док батеријска електрода показује јасно дефинисане редокс пикове и платое (слика 10в). Због тога електрохемијски профил хибридног система налази се између профила суперкондензаторског и батеријског система (слика 10в), односно цикловолтамограми хибридног система показују одступање од идеалног правоугаоног облика, али задржавају квази-правоугаони облик због хибридне комбинације електрода. Хронопотенциометријске криве хибридног система задржавају квази-троугласти облик уз благо закривљене услед хибридне комбинације електрода [2,12].



Слика 10. Електрохемијски профил цикловолтамограма и кривих пуњења и пражњења батеријском система, а), асиметричног кондензатора капацитивног типа, б), и хибридног система, в). Прилагођено из [12].

2. Циљ истраживања

Циљ ове дисертације је истраживање и развој катодних материјала на бази ванадијума, који би могли да се користе у воденим електролитима, са циљем унапређења економских и еколошких аспеката савремене Li-јонске технологије, која се тренутно заснива на литијуму, кобалту и органским електролитима. Проналажење решења које истовремено обезбеђује задовољавајуће енергетске перформансе, економску исплативост и еколошку прихватљивост представља сложен и актуелан научни изазов. Иако ванадијум не спада у потпуно нетоксично и јефтине елементе, електродни материјали на бази ванадијума показују значајан потенцијал за складиштење мултивалентних јона захваљујући високим специфичним капацитетима и повољним редокс својствима, док је њихова синтеза релативно економична. Предмет истраживања ове докторске дисертације обухвата синтезу и детаљно испитивање физичкохемијских и електрохемијских својстава одабраних метаванадата опште формуле MV_2O_6 ($M = Ca, Mg$ и Zn). Истраживања су усмерена на процену њиховог потенцијала као катодних материјала у воденим мултивалентним електрохемијским системима заснованим на еколошки прихватљивим, нетоксичним и природно заступљеним јонима метала као што су Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} .

За синтезу MV_2O_6 (MVO), односно CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 узорака циљ је био одабрати синтезу која је релативно једноставна и брза и која би могла да се користи за добијање већих количина материјала. Прекурсори CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 синтетисани су методом сагоревања гела из раствора, при чему је малонска киселина коришћена као комплексирајуће средство. У оквиру истраживања оптимизовани су услови синтезе прекурсора, као и утицај температуре калцинације на њихова њихова физичкохемијска и електрохемијска својства. Поред тога, припремљени су и композитни материјали мешањем добијених оксида са сахарозом, при истим условима термичког третмана, у циљу испитивања утицаја угљеника на њихова структурна, морфолошка и електрохемијска својства.

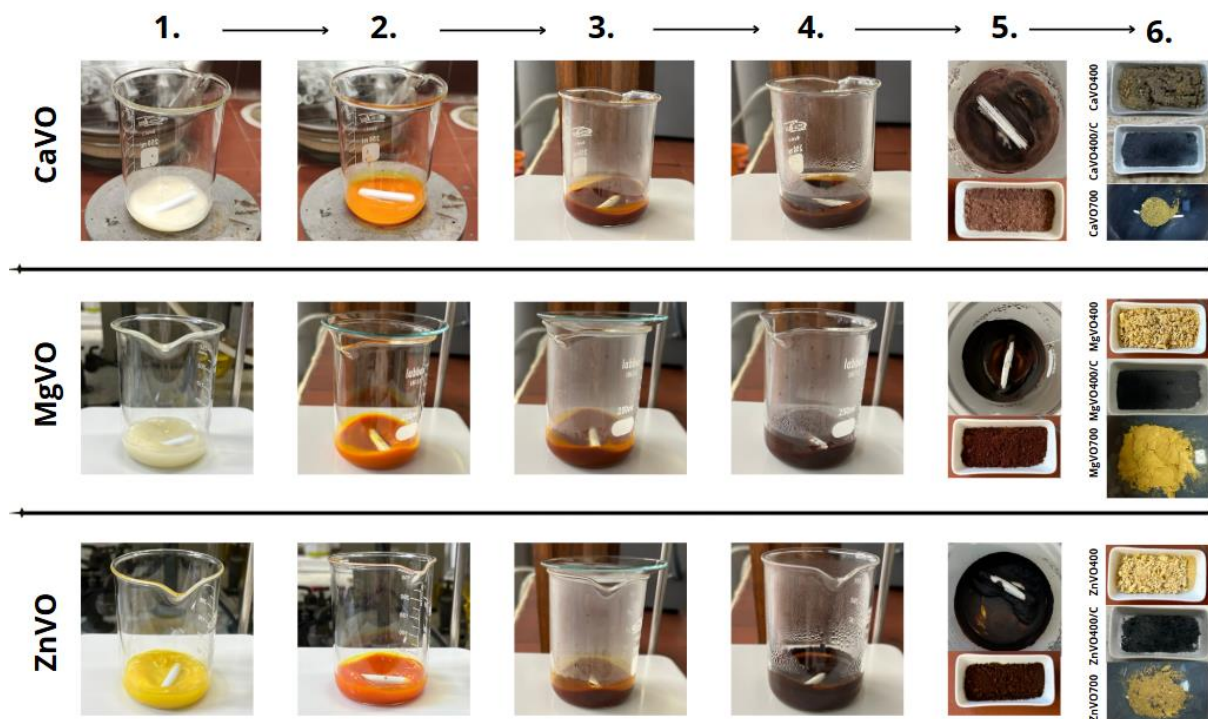
Електрохемијска испитивања MVO узорака и њихових композита у воденим електролитима на бази Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} јона, као и поређење њихових структурних и морфолошких карактеристика, омогућила су идентификацију најпогоднијег узорка (CaVO400/C) за детаљнију електрохемијску анализу и испитивање механизма складиштења мултивалентних јона из водених електролитичких раствора. Поред испитивања у троелектродном електрохемијском систему, циљ рада је да се оптимизовани композит CaVO400/C тестира и у двоелектродном хибридном систему, користећи активни угљеник добијен из биомасе као анодни материјал и $Ca(NO_3)_2$ као електролит.

Крајњи циљ истраживања је утврђивање потенцијала MV_2O_6 материјала за примену као катодних материјала у воденим мултивалентним електрохемијским системима, као и дефинисање смерница за њихову даљу оптимизацију у циљу добијања катодних материјала високих перформанси.

3. Експериментални део

3.1. Синтеза одабраних MVO материјала

Метаванадати, CaV_2O_6 (CaVO), MgV_2O_6 (MgVO) и ZnV_2O_6 (ZnVO), су синтетисани методом сагоревања гела из раствора. Као комплексирајуће средство коришћена је малонска киселина, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ (J.T. baker), док су као прекурсори коришћене одговарајуће нитратне соли, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, $\geq 97\%$), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 98%) и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 98%) и амонијум метаванадат, NH_4VO_3 (Kemika, $\geq 99\%$). Количина нитратних соли и амонијум метаванадата која одговара MV_2O_6 стехиометрији су помешане са дејонизованом водом у лабораторијској чаши након чега је чаша постављена на магнетну мешалицу (слика 11 корак 1). Малонска киселина је затим додата у суспензију у моларној количини 2:1 у односу на Ca, Mg и Zn (слика 11 корак 2). У случају CaVO материјала испитан је утицај pH раствора на формирање жељене CaV_2O_6 фазе. Наиме, након корака 2 додаван је амонијум хидроксид, NH_4OH (НРК инжењеринг), како би се подесио pH суспензије на pH=2, 4, 7, 8. За даљи рад на CaVO узорцима, као и MgVO и ZnVO, изабран је раствор без додатног подешавања pH, односно при pH=2, због одговарајућих структурних карактеристика (објашњено у наставку) и једноставнијег процеса синтезе. Суспензије су даље мешане на $80\text{ }^\circ\text{C}$ до потпуног упаравања и формирања праха прекурсора (слика 11 корак 3–5). Прах је затим уситњен помоћу авана и тучка и термички третиран у керамичким лађицама на температурама 400 и $700\text{ }^\circ\text{C}$ у атмосфери ваздуха. Синтетисани узорци означени су MVO400 и MVO700 (M= Ca, Mg и Zn, слика 11 корак 6).



Слика 11. Поступак синтезе MVO узорака методом сагоревања гела из раствора..

CaVO400 материјал мешан је са 10 и 15 тежинских удела (теж. %) сахарозе у односу на почетну масу праха, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (Gamma Libero), а затим је добијена смеша термички третирана два сата на $400\text{ }^\circ\text{C}$ у атмосфери аргона. С обзиром да није било разлике у физичкохемијским особинама добијених композита CaVO400/10C и CaVO400/15C (видети у наставку), за даљи рад изабран је композит са мањим тежинским уделом сахарозе и означен је као CaVO400/C (слика 11 корак 6). Композити MgVO400/C и ZnVO400/C (слика 11 корак 6) добијени су мешањем MgVO400 и ZnVO400 материјала, редом, са 10 теж. % сахарозе, а затим је добијена

смеша термички третирана два сата на 400 °C у атмосфери аргона. Композит CaVO700 и угљеника је синтетисан мешањем 10 теж. % сахарозе са CaVO700 материјалом, а затим је добијена смеша термички третирана два сата на 700 °C у атмосфери аргона. Синтетисани композит означен је CaVO700/C. С обзиром да физичкохемијске особине високотемпературских композита не побољшавају електричну проводљивост (видети у наставку), а самим тим ни електрохемијска својстава (струјни одговор, специфични капацитет) CaVO700 материјала, у даљем раду високотемпературски композити MgVO700/C и ZnVO700/C нису синтетисани.

Ради поређења и испитивања како природа синтезе утиче на физичкохемијске и електрохемијске особине синтетисаних узорака, синтеза MV_2O_6 узорака планирана је такође и помоћу синтезе из чврстог стања. CaV_2O_6 узорак синтетисан је помоћу синтезе у чврстом стању мешањем чврстих прахова $CaCO_3$ (Caesar & Loretz GmbH) и V_2O_5 (Acros Organics, $\geq 99,6\%$), након чега смеша је термички третирана на температури од 650 °C у атмосфери ваздуха током једног сата. Добијени узорак означен је CaVO650SS. С обзиром да физичкохемијске особине CaVO650SS узорка (видети у наставку) не побољшавају електричну проводљивост, а самим тим ни његова електрохемијска својстава (струјни одговор, специфични капацитет), у даљем раду MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 нису синтетисани помоћу синтезе из чврстог стања.

Угљеник добијен из изданака винове лозе, AC_{vs}700, синтетисан је двостепеним поступком карбонизације у атмосфери аргона [64], који обухвата почетни термички третман на 300 °C током 2h ради формирања биоугља и хемијску активацију биоугља $ZnCl_2$ на 700 °C користећи $ZnCl_2$ при односу маса $m(ZnCl_2): m(\text{биоугља}) = 3: 1$.

3.2. Физичкохемијска карактеризација материјала

У циљу фазне и структурне идентификације синтетисаних узорака метаванадата коришћена је метода дифракција рендгенског зрачења на праху, XRPD. Дифрактометар *Philips PW 1050* коришћен је за снимање прашкастих узорака помоћу $CuK_{\alpha 1,2}$ линије и зрачења таласне дужине $\lambda_{1,2} = 1,5418 \text{ \AA}$ са Ni филтром. Мерења су вршена у опсегу 2θ од 10° до 70° са кораком од 0,02° и временом експозицијом од 5s по кораку. Програм *Eva* коришћен је у сврхе квалитативне и семи-квалитативне анализе. Величина кристалита, X_c , синтетисаних прашкастих узорака процењена је на половини ширине одговарајућег дифракционог пика, $\beta_{1/2}$, помоћу Шерерове једначине:

$$X_s = 0.9 \times \lambda / (\beta_{1/2} \times \cos\theta) \quad (20)$$

, где је λ таласна дужина коришћеног X-зрачења, а θ је угао дифракције X-зрачења [146]. У случају CaVO узорака дифракциони пик коришћен у сврхе израчунавања величине кристалита одговара (200) рефлексiji, у случају MgVO узорака одговара (11-1) рефлексiji, док у случају ZnVO узорака одговара (201) рефлексiji. Програм *Powder Cell* коришћен је у сврхе израчунавања параметара јединичне ћелије CaV_2O_6 фазе, који су одређени на основу дифрактограма снимљених пре и после електрохемијског испитивања [153]. Помоћу *3DBVSMAPPER* програма извршени су прорачуни суме валенце веза (BVS енг. *Bond Valence Sum*) како би се моделовали дифузиони путеви Ca^{2+} јона унутар CaV_2O_6 и $Ca_2V_2O_7$ структуре [154]. Ова метода заснива се на правилу суме валенци (једначина 21), према коме је збир валенци веза S_{ij} око атома/јона i једнак његовој валенци V_i :

$$V_i = \sum_j S_{ij} = \sum_j \exp((r_o - d_{ij})/b) \quad (21)$$

где се сума односи на све суседне атоме j (контрајоне) око атома i , d_{ij} представља дужину везе између атома i и j , док су r_o и b емпиријски параметри који су дефинисани за дати пар атома [155].

Морфолошке особине узорака испитиване су методама скенирајуће електронске микроскопије (FESEM енг. *Field Emission Scanning Electron Microscopy*). *Scios 2 DualBeam* (Thermo Fisher Scientific) микроскоп коришћен је за добијање FESEM микрографија узорака.

Термогравиметријска и диференцијална термијска анализа коришћена је за испитивање термичких својства синтетисаних MVO узорака. Мерења су вршена на уређају *Thermobalance TA SDT модел 2090* од собне температуре до 750 °C, кораком 10 °C мин⁻¹ у атмосфери ваздуха.

Даља структурна анализа синтетисаних узорака извршена је помоћу Инфрацрвене спектроскопије са Фурујеовом трансформацијом, FTIR и Раманском спектроскопијом. FTIR спектри синтетисаних ванадатних узорака снимљени су у опсегу таласних бројева од 4000 до 400 cm⁻¹ са резолуцијом од 2 cm⁻¹ помоћу *Avatar 370 спектрофотометра* (Thermo Nicolet). Рамански спектри снимљени су у опсегу таласних бројева од 400 до 2000 cm⁻¹ помоћу *DXR раманског микроскопа* (Thermo Scientific). Диодни ласер таласне дужине од 532 nm и снаге од 1 mW коришћен је за побуђивање узорака.

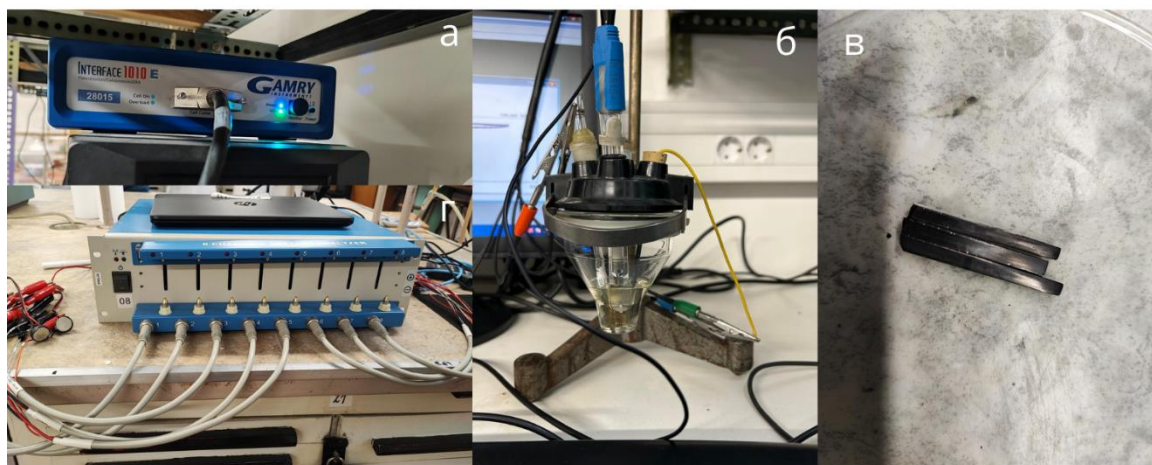
3.3. Електрохемијска карактеризација материјала

У циљу електрохемијске карактеризације материјала коришћен је потенциостат *Gamry 1010E* (слика 12а). Методе циклична волтаметрије, електрохемијске импедансе и хронопотенциометрије су коришћене за електрохемијску карактеризацију испитиваних материјала. Мерења су извршена у троелектродном електрохемијском систему (слика 12б). Као референтна електрода коришћена је засићена каломелска електрода (ЗКЕ, Xylem Analytics Germany GmbH), док је као помоћна електрода коришћена платинска (Pt) фолија. Радне електроде се припремају мешањем MVO узорака, проводног угљеничног праха (Cabot Vulcan XC-72R) и поли(винилиден-флуорида) (PVDF) у N-метил-2-пиролидону, пратећи масени однос 85:10:5, редом. Добијена суспензија хомогенизована је у ултразвучном купатилу и нанешена на проводну подлогу од стакластог угљеника (слика 12в). Припремљене радне електроде су сушене на 120 °C током 4 сата у вакуумској сушници. Електролити коришћени за електрохемијска мерења су засићени водени раствори: 5 M Ca(NO₃)₂·4H₂O (Alfa Aesar, > 97 %), 3 M Mg(NO₃)₂·6H₂O (Alfa Aesar, 98 %) и 3 M Zn(NO₃)₂·6H₂O (Alfa Aesar, 98 %).

Цикловолтамограми MVO узорака снимани су у електрохемијским прозорима стабилности: +0,9 V до -0,9 V у односу на ЗКЕ код 5 M Ca(NO₃)₂ и 3 M Mg(NO₃)₂ и +0,9 V до -0,7 V у односу на ЗКЕ код 3 M Zn(NO₃)₂, брзином поларизације од 20 mV s⁻¹ до достизања стабилних вредности струјних одговора. За испитивање како промена брзине поларизације утиче на струјни одговор и специфични капацитет коришћене су вредности у опсегу од 5 до 400 mV s⁻¹. Хронопотенциометријске криве снимане су у електрохемијским прозорима стабилности: од +0,9 V до -0,9 V у односу на ЗКЕ код 5 M Ca(NO₃)₂ и од +0,9 V до -0,7 V у односу на ЗКЕ код 3 M Zn(NO₃)₂, при густинама струје у опсегу 500–10000 mA g⁻¹. Специфични капацитети MVO узорака израчунати су из добијених цикличних волтамограма (једначине 13) и хронопотенциограма (једначина 14). Мерења помоћу импедансне методе узорка CaVO400 и CaVO400/C извршена су у опсегу фреквенција од 10⁻² до 10⁵ Hz, како при отвореном напону кола, тако и на потенцијалима који одговарају максимуму најинтензивнијег анодног пика током при различитим дубинама цикларања. Тест стабилности CaVO400/C електрода током 400 циклуса у 5 M Ca(NO₃)₂ и у 3 M Zn(NO₃)₂ испитиван је у троелектродној ћелији, користећи брзину поларизације од 50 mV s⁻¹.

Утицај почетног процеса активације материјала, приликом ког долази до пораста струје, на дугорочну цикличну стабилност CaVO400/C електрода испитиван је користећи различите електрохемијске услове, који су укључивали контролисану промену потенцијала у интервалу од +0,9 до -0,9 V у односу на ЗКЕ, при чему је електрода задржавана на граничним потенцијалима у одређеном временском периоду. Прецизније, електрода је најпре поларизована до -0,9 V у односу на ЗКЕ применом линеарне скенирајуће волтаметрије, где је

задржана 6, 15 или 60 минута, након чега је аналоган поступак примењен и на позитивном граничном потенцијалу од $+0,9\text{ V}$ у односу на ЗКЕ. Електрода је након задржавања поларизована до $+0,9\text{ V}$ у односу на ЗКЕ применом линеарне скенирајуће волтаметрије, где је задржана 6, 15 или 60 минута. По завршетку наведених третмана, стабилност CaVO400/C електроде испитивана је током 1000 циклуса при брзини поларизације од 50 mV s^{-1} .



Слика 12. Gamry потенциостат, а), троелектродна електрохемијска ћелија, б), проводни носач од стакластог угљеника, в), вишеканални уређај за испитивање батерија, г).

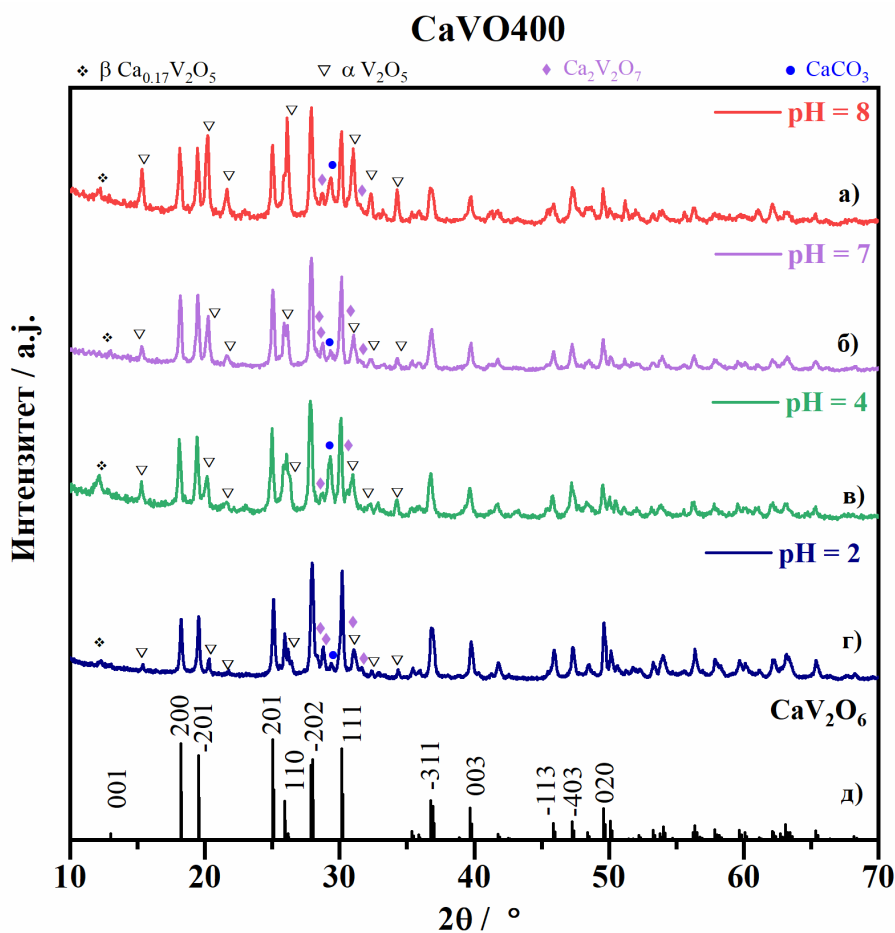
Цикловолтамограми активног угљеника, AC_{vs700}, снимани су у електрохемијским прозорима стабилности од $+0,95\text{ V}$ до $-0,9\text{ V}$ у односу на ЗКЕ у воденом $5\text{ M Ca(NO}_3)_2$ електролиту брзином од 20 mV s^{-1} до достизања стабилних вредности струјних одговора. За испитивање како промена брзине поларизације утиче на струјни одговор и капацитивност коришћене су брзине поларизације у опсегу од $5\text{--}100\text{ mV s}^{-1}$. Хронопотенциометријска крива AC_{vs700} снимана је у електрохемијском прозору стабилности од $+0,9\text{ V}$ до $-0,85\text{ V}$ у односу на ЗКЕ у воденом $5\text{ M Ca(NO}_3)_2$ електролиту при густини струје од 1000 mA g^{-1} . Специфичне капацитивности AC_{vs700} узорка израчунате су из цикличне волтаметрије применом једначине 11, а и из хронопотенциометрије применом једначине 12.

У циљу процене понашања материјала у условима блиским практичној примени, електрохемијска својства CaVO400/C електроде испитивана су у двоелектродном систему галваностатске методе пуњења и пражњења. Мерења су изведена коришћењем вишеканалног уређаја за испитивање батерија (*BST 8 Channel Battery Ana-lyzer Neware, 5 V, 0,01 A*, Слика 12г.) Хибридна електрохемијска ћелија састављена од две стакласте угљеничне електроде, на које су нанети анодни и катодни активни материјали, при чему су електроде пре склапања ћелије уроњене у водени раствор $5\text{ M Ca(NO}_3)_2$ електролита. Активни материјала припремљену су на исти начин као и за испитивања у троелектродном систему. Маса катодног CaVO400/C материјала износила је приближно $2\text{--}3\text{ mg}$, док је анодни материјал, активни угљеник добијен из изданка винове лосе, AC_{vs700}, коришћен у вишку како би капацитет ћелије био одређен капацитетом CaVO400/C катоде. Галваностатска мерења пуњења и пражњења хибридне двоелектродне ћелије спроведена су у $5\text{ M Ca(NO}_3)_2$ електролиту, при густини струје од 100 mA g^{-1} и у интервалу напона од $0,05$ до $1,5\text{ V}$. Специфични капацитети израчунати су на основу масе катодног активног материјала.

4. Резултати и дискусија

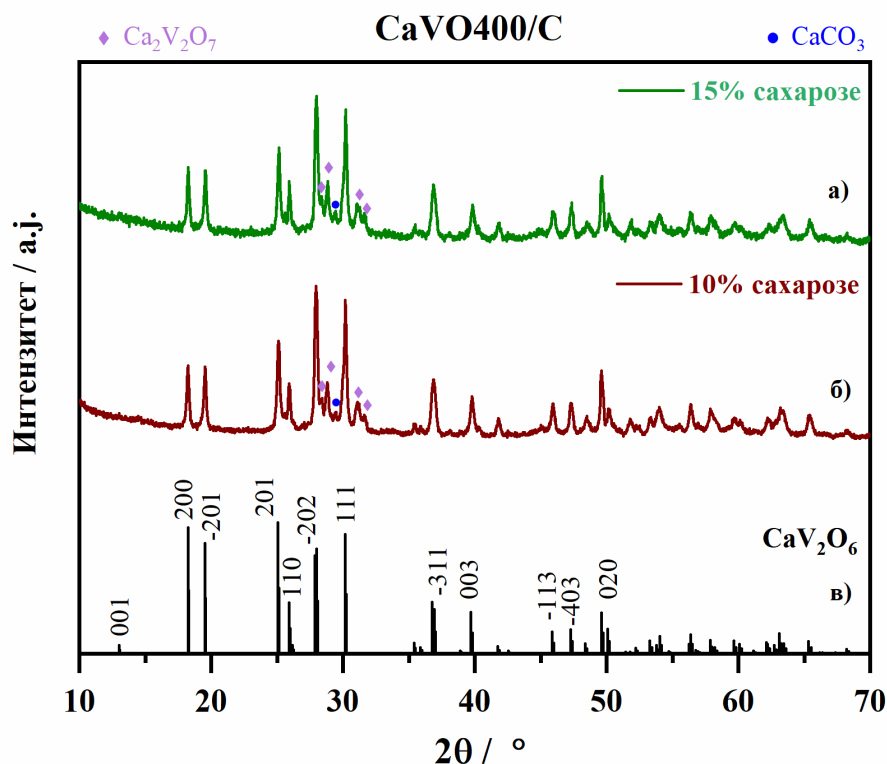
4.1. Оптимизација услова синтезе

Током синтезе CaVO, а након корака 2 слика 11, подешаван је рН суспензије на рН=2, 4, 7 и 8. Дифрактограми одговарајућих CaVO400 прахова, калцинисаних на 400 °С (слика 13а-д) показују како рН суспензије утиче на хемијски састав CaVO узорка и њихова структурна својства. На основу добијених CaVO400 дифрактограма може се закључити да главне рефлексије одговарају CaV₂O₆ фази моноклиничне кристалне решетке (просторне групе C2/m бр. 12, PDF картица # 73–0186, Слика 13д), док се такође у већој или мањој количини могу идентификовати рефлексије других кристалних фаза. CaVO400 узорак са најмањом количином секундарних фаза тј. са највећим садржајем CaV₂O₆ фазе је узорак код кога рН суспензије није додатно подешаван и одговара рН=2 (слика 13б). Наиме, хемијски састав CaVO400 при рН=2 одговара: CaV₂O₆ (74 теж. %), Ca₂V₂O₇ (PDF #38–0284, 15 теж. %), α-V₂O₅ (PDF #41–1426, 5 теж. %), CaCO₃ (PDF #05–0586, 4 теж. %) и β-Ca_{0.17}V₂O₅ (PDF #26–1165, 2 теж. %). За даљу синтезу CaVO прекурсора, као и синтезу испитиваних узорка, рН суспензије није подешаван.



Слика 13. Дифрактограми CaVO узорка добијени подешавањем рН суспензије.

Након оптимизације рН вредности, за узорак CaVO400 приликом чије синтезе није подешаван рН, испитан је утицај количине додате сахарозе током синтезе CaVO400 композита. Наиме, у узорак CaVO400 додато је 10 и 15 тежинских % сахарозе, а затим су додатно калцинисани на 400 °С у атмосфери аргона. За добијене композите снимани су дифрактограми како би се испитао хемијски састав CaVO400/С узорка и извршила њихова структурна анализа (слика 14а-в).

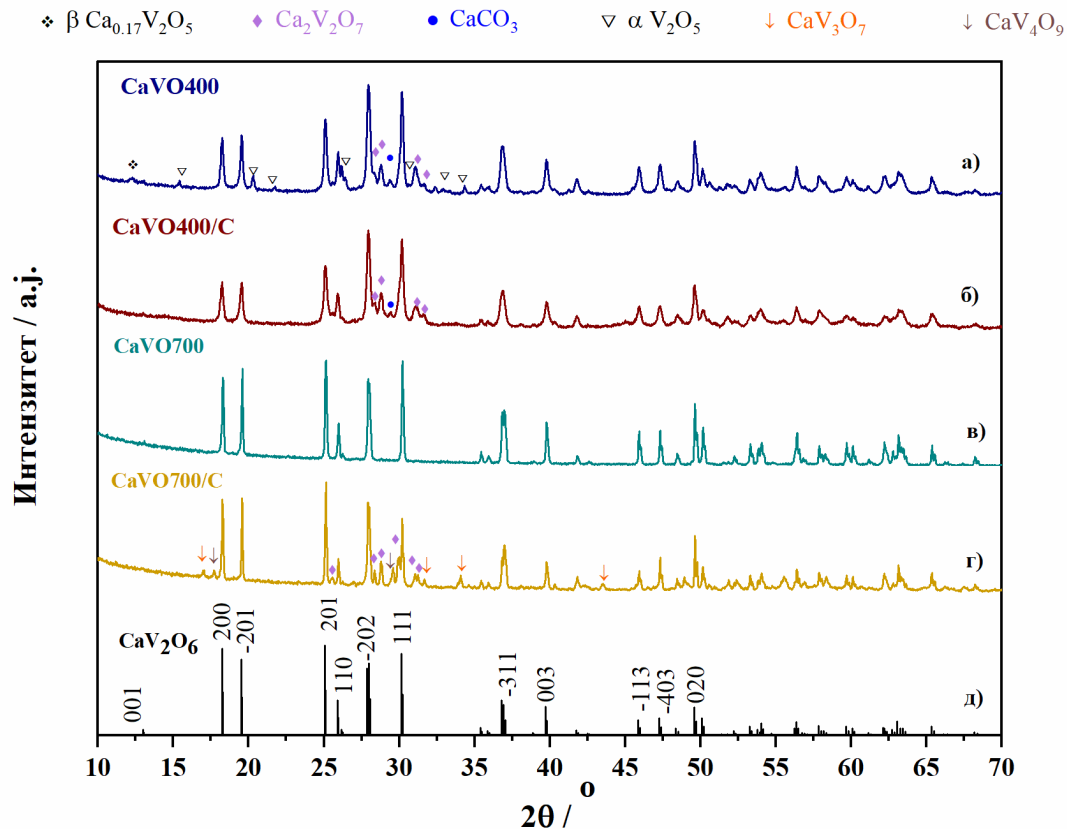


Слика 14. Дифрактограми CaVO400/C композита добијени мешањем CaVO400 узорка са 10 и 15 теж. % сахарозе и додатним калцинисањем на $400\text{ }^\circ\text{C}$ у атмосфери аргона.

На основу добијених CaVO400/C дифрактограма може се закључити да главне рефлексије одговарају CaV_2O_6 фази моноклиничне кристалне решетке (просторне групе C2/m бр. 12, PDF картица #73–0186, слика 14в). Хемијски састав CaVO400/C узорка је сличан у оба случаја и одговара: CaV_2O_6 (81 теж. %), $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF #38–0284, 15 теж. %) и CaCO_3 (PDF #05–0586, 4 теж. %). На основу добијених резултата потврђено је да угљеник добијен карбонизацијом сахарозе, додаване у два различита тежинска % сахарозе, не мења хемијски састав узорка. С обзиром да рефлексије графитног угљеника нису присутне у дифрактограму, може се закључити да је добијени угљеник аморфне природе и утиче искључиво на позадински шум дифрактограма. Поређењем хемијског састава CaVO400 и CaVO400/C (слике 13г и 14а), такође се може закључити да је већи проценат CaV_2O_6 фазе добијен у присуству угљеника. С обзиром да већи садржај сахарозе не утиче на хемијски састав CaVO400 композита и његову електрохемијску активност, за даљи рад изабран је узорак са мањом количином коришћене сахарозе тј. 10 теж. % сахарозе.

4.2. Физичкохемијска карактеризација оптимизованих CaVO узорка

Након оптимизације услова синтезе, CaVO прекурсор добијен без подешавања рН суспензије калцинисан је у атмосфери ваздуха на температурама 400 и $700\text{ }^\circ\text{C}$ и добијени су узорци CaVO400 и CaVO700 . Оба узорка, CaVO400 и CaVO700 , су затим мешана са 10 теж. % сахарозе и додатно калцинисани у атмосфери аргона на температурама $400\text{ }^\circ\text{C}$, односно $700\text{ }^\circ\text{C}$, редом. Добијени композити означени су CaVO400/C и CaVO700/C . Како би био испитан утицај температуре термичког третмана и угљеника на хемијски састав CaVO узорка, дифрактограми су снимљени (слика 15а–д) и помоћу њих је извршена структурна анализа.

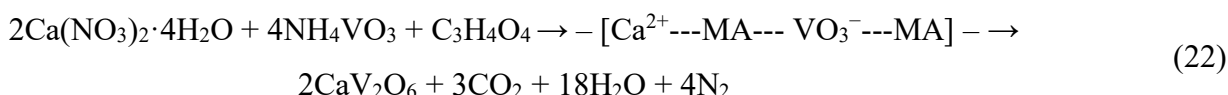


Слика 15. Дифрактограми синтетисаних CaVO узорака: CaVO400, а), CaVO400/C, б), CaVO700, в), CaVO700/C, г), и рефлексије моноклиничне CaV₂O₆ фазе узете из базе података, картица бр. 73–186.

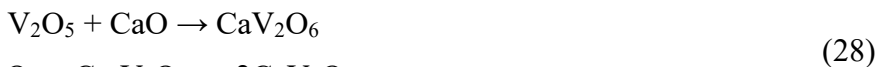
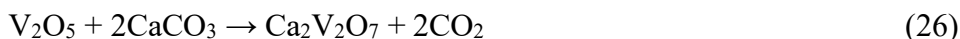
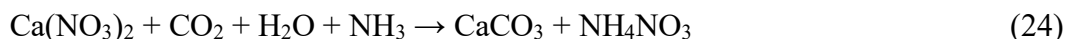
На основу добијених CaVO дифрактограма може се закључити да главне рефлексије одговарају CaV₂O₆ фази моноклиничне кристалне решетке (просторне групе C2/m бр. 12, PDF картица #73–0186, слика 15д). Као што је већ споменуто у претходном поглављу, помоћу дифрактограма добијено је да CaVO400 узорак поред CaV₂O₆ (74 теж. %), садржи и додатне кристалне фазе: Ca₂V₂O₇ (15 теж. %), α-V₂O₅ (5 теж. %), CaCO₃ (4 теж. %) и β-Ca_{0.17}V₂O₅ (2 теж. %) (слика 15а). Количина главне CaV₂O₆ се повећава у CaVO400/C композиту и износи 81 теж. %, док се количина кристалних нечистоћа смањује: Ca₂V₂O₇ –15 теж. %, CaCO₃ –4 теж.%, док α-V₂O₅ и β-Ca_{0.17}V₂O₅ фазе нестају. CaVO700 узорак садржи 100 теж. % CaV₂O₆. CaVO700/C узорак, поред главне CaV₂O₆ (75 теж. %) садржи и друге секундарне фазе: Ca₂V₂O₇ (19 теж. %) и CaV₃O₇ (PDF # 14–0111, 4 теж. %) и CaV₄O₉ (PDF # 25–1458, 2 теж. %). У случају CaVO700/C композита може се закључити да је угљеник добијен из сахарозе на високим температурама такође аморфне природе (рефлексије графитног угљеника нису присутне), али у случају високотемпературног узорка добијени угљеник мења хемијски састав узорака тако што катализује разлагање CaV₂O₆ фазе, које се јавља на температурама вишим од 700 °C, и доводи до стварања нових секундарних фаза: Ca₂V₂O₇, CaV₄O₉ и CaV₃O₇. Показано је да је CaV₂O₆ фаза стабилна на температурама изнад 700 °C [156], међутим уколико се у систему нађу чак и мале количине CaCO₃ фазе присуство угљеника може довести до олакшаног разлагања карбоната до нпр. CaO фазе и даље реакције CaV₂O₆ фазе са заосталим CaCO₃/CaO фазама, што доводи до трансформације CaV₂O₆ фазе до других калцијум ванадијум-оксидних фаза попут Ca₂V₂O₇ [157]. Величина кристалита CaV₂O₆ фазе у узорцима CaVO400, CaVO400/C, CaVO700 и CaVO700/C износи 40, 35, 59 и 65 nm, редом. У случају узорка CaVO700, термички третман на 700 °C фаворизује формирање чисте CaV₂O₆ са повећаним степеном кристаличности, као што се може приметити на слици 15в. Даљим мешањем узорка CaVO700 са сахарозом и додатна калцинација на високим температурама, поред формирања нових секундарних фаза, доводи и до повећања кристаличности CaV₂O₆ фазе.

Продужени третман већ искристалисане CaV_2O_6 фазе на $700\text{ }^\circ\text{C}$ довело је до додатне кристализације, раста честица и делимичне трансформације у секундарне фазе, при чему ови термички индуковани процеси имају доминантан утицај у односу на ефекат ограничавања раста честица присуством угљеника, као што је то био случај код нискотемпературног CaVO400 узорка.

Синтеза ванадијум-оксидних фаза методом сагоревања гела из раствора често је праћена настанком секундарних фаза [157–161]. Настанак и природа секундарних фаза, као и њихов садржај зависи од услова синтезе, као што су врста комплексирајућег средства, рН вредност суспензије прекурсора, као и температура термичке обраде узорака. Хемијска реакција која доводи до формирања главне фазе CaV_2O_6 у току синтезе, приказана је једначином 22:

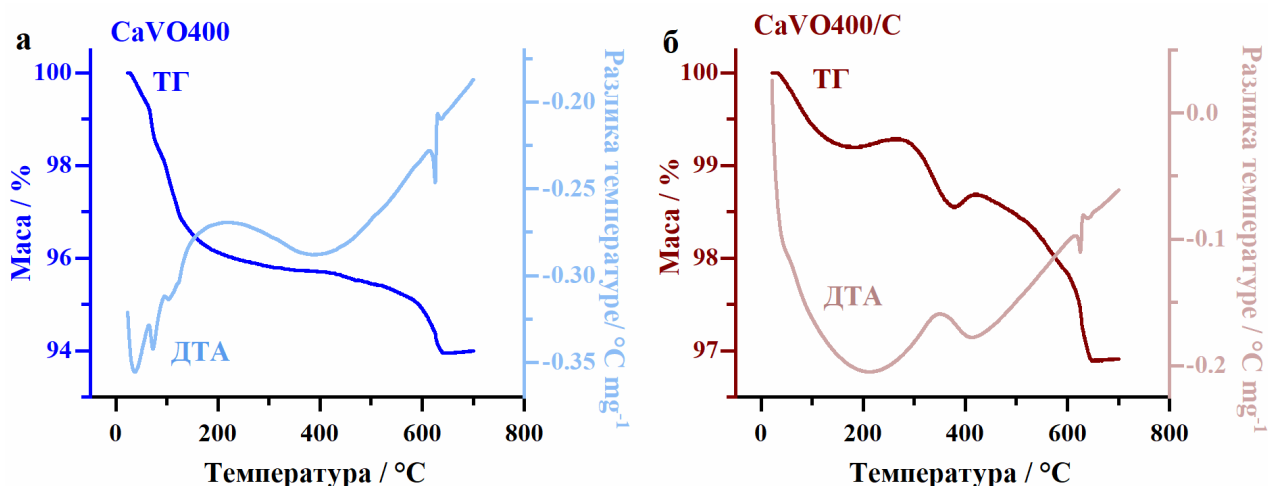


, где $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ тј. малонска киселина има улогу комплексирајућег средства, који омогућава везивање и умрежавање металних јона у раствору, $\text{Ca}^{2+} \text{---} \text{MA} \text{---} \text{VO}_3^- \text{---} \text{MA}$. Упркос подешеној стехиометрији за добијање CaV_2O_6 , реакција умрежавања није потпуно ефикасна, услед чега вишак реактанта учествује у споредним реакцијама (једначине 23–28), што доводи до формирања секундарних фаза, које су стабилне при ниским температурама калцинације узорка од $400\text{ }^\circ\text{C}$. На већој температури од $700\text{ }^\circ\text{C}$, долази до разлагања заосталих карбоната, CaCO_3 (једначина 27), на CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, који затим могу даље да реагују са секундарним фазама оксида ванадијума [162], формирајући главну CaV_2O_6 фазу високе кристаличности (једначина 28).



Термогравиметријска и диференцијална термијска анализа (ТГ/ДТА) коришћена је за испитивања термичког понашања CaVO узорака калцинисаних на $400\text{ }^\circ\text{C}$, CaVO400 и CaVO400/C (слика 16). Код CaVO400 узорка приметан је почетни губитак масе до температура од $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ (Слика 16а) и праћен је појавом три ендотермна ДТА максимума, који се могу приписати ослобађању површински везане воде и воде уграђене између слојева калцијум ванадијум-оксидне структуре. Код CaVO400/C композита мање је изражен почетни губитак масе (слика 16б), што указује на мањи садржај воде у структури калцијум ванадијум-оксида. Други губитак масе у температурном опсегу између 400 и $700\text{ }^\circ\text{C}$ код CaVO400 узорка одговара ослобађању преосталих чврсто везаних молекула воде који се налазе унутар кристалне решетке калцијум ванадијум-оксида, као и са термичким разлагањем карбоната. Насупрот томе, други губитак масе код CaVO400/C композита почиње већ на температурама око $300\text{ }^\circ\text{C}$ услед сагоревања угљеника. Разлагање карбоната на температурама између 400 и $700\text{ }^\circ\text{C}$

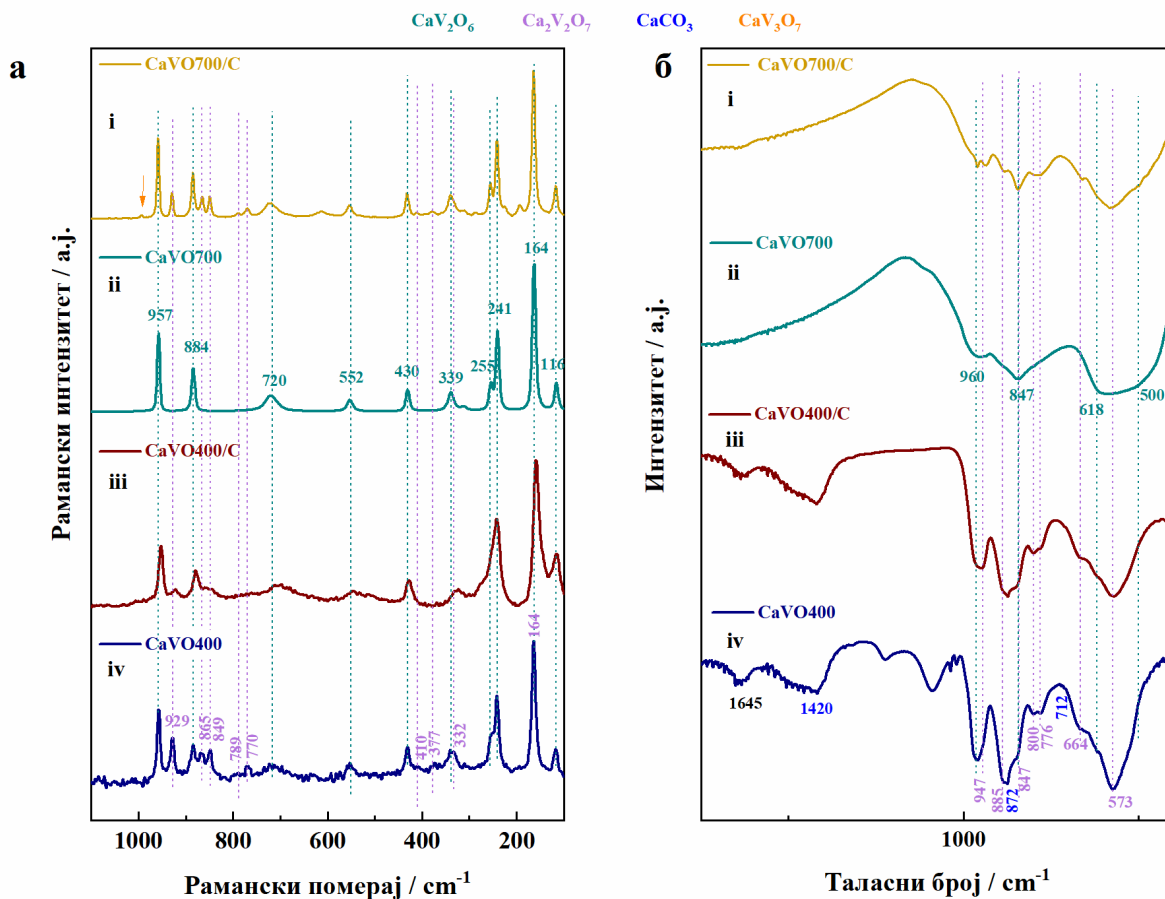
надовезује се на сагоревања угљеника, што је испраћено падом масе на ТГ кривој CaVO400/C композита. Изражени ендотермни максимум на $625\text{ }^\circ\text{C}$ на ДТА кривој CaVO400 узорка (слика 16а), може се приписати фузији V_2O_5 и разлагању CaCO_3 фазе до CaO и Ca(OH)_2 једињења, катализовано присуством ванадијум-оксидних фаза [162,163]. Настали производи разлагања карбоната, CaO и Ca(OH)_2 , могу даље реаговати са V_2O_5 и $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$ фазама и формирати CaV_2O_6 фазу. У случају CaVO400/C узорка у коме V_2O_5 фазе нису присутне, ДТА максимум на $625\text{ }^\circ\text{C}$ се и даље појављује (слика 16б), али се приписује разлагању карбоната које је олакшано присуством честица калцијум ванадијум-оксидних фаза.



Слика 16. Термичко понашање CaVO400 и CaVO400/C узорка.

Раманска и инфрацрвена спектроскопија коришћене су ради даљег испитивања квалитативног састава и структурних карактеристика CaVO узорка. Рамански спектри CaVO узорка приказани су на слици 17а(i-iv), док су инфрацрвени спектри CaVO узорка приказани на слици 17б. На основу XRD анализе утврђено је да CaVO700 узорак садржи искључиво CaV_2O_6 фазу, па су његови рамански и инфрацрвени спектри најпре испитани како би се помоћи њих анализирали и остали спектри CaVO узорка. У раманском спектру CaVO700 узорка могу се идентификовати све карактеристичне вибрационе траке CaV_2O_6 фазе [164], позициониране на око $957, 884, 720, 552, 430, 339, 313, 255, 241, 164, 116\text{ cm}^{-1}$ (слика 17а, ii). Трака на око 957 cm^{-1} приписује се истежућим вибрацијама терминалне V=O везе, док траке од 884 и 430 cm^{-1} потичу од антисиметричних и симетричних истежућих вибрација V-O-V веза/мостова, редом. Вибрационе траке позициониране на 720 и 552 cm^{-1} приписују се вибрацијама двоструких „мост“ V_2O_2 група (енгл. *bridge vibrations*) уз могућ допринос померања VO_3 група. Вибрационе траке позициониране на таласним бројевима нижим од 400 cm^{-1} углавном потичу од савијајућих вибрација различитих VO група, вибрација Ca^{II}O_6 , као и од вибрација кристалне решетке. Нискотемпературни узорци, CaVO400 и CaVO400/C , садрже неколико секундарних фаза, међу којима су различити ванадијум-оксиди, V_2O_5 , $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, и карбонати тј. калцит, CaCO_3 . Захваљујући јасно дефинисаним и међусобно различитим раманским спектрима секундарних фаза [164–167] омогућена је лака идентификација оваквих мешовитих спектра. Карактеристичне вибрационе траке $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фазе, позициониране на око $929, 865, 849, 789, 770, 410, 377, 332$ и 164 cm^{-1} [166], лако се разликују од вибрационих трака CaV_2O_6 фазе у спектрима нискотемпературних CaVO узорка (слика 17а,iii,iv). Карактеристичне вибрационе траке CaCO_3 фазе ($1085, 712, 280, 153\text{ cm}^{-1}$) [167] нису детектоване у спектрима CaVO400 и CaVO400/C , што указује да је калцит углавном присутан у унутрашњости тј. „булк“ калцијум ванадијум-оксида, а не и на његовој површини. С друге стране, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ се налази на површини CaVO400 и CaVO400/C узорка и директно ће бити у контакту са електролитом током електрохемијских мерења. Слабо изражене вибрационе траке које потичу од V_2O_5 фазе, које се јављају на $995, 695, 525, 478, 405, 280, 194, 147\text{ cm}^{-1}$

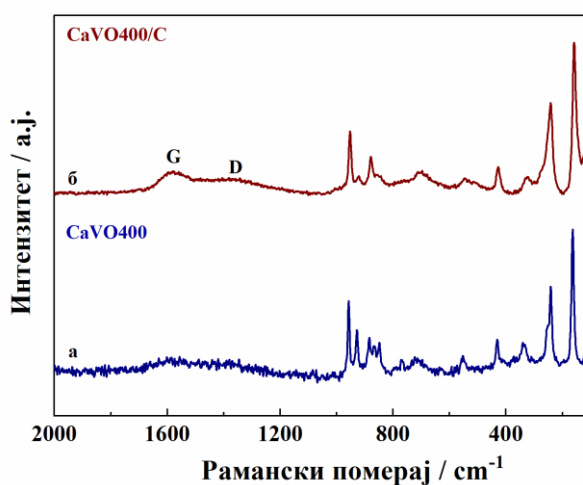
[165], указују да су трагови V_2O_5 фазе присутни у веома малим количинама на површини $CaVO_4$ (слика 17a,iv). Раманским спектром $CaVO_4/C$ узорка, односно појавом вибрационих трака на 1362 (D-трака) и 1580 cm^{-1} (G-трака), потврђује се присуство угљеника, односно успешно облагање честица оксида угљеничним слојем (слика 18) [95]. Код високотемпературног композита, $CaVO_7/C$, поред главне CaV_2O_6 фазе, уочавају се и вибрационе траке $Ca_2V_2O_7$ фазе, као и карактеристична трака релативно ниског интензитета CaV_3O_7 фазе позиционирана око 993 cm^{-1} [168], што указује на њено присуство у траговима на површини $CaVO_7/C$ узорка (слика 17a,i).



Слика 17. Рамански и инфрацрвени спектри $CaVO$ узорка.

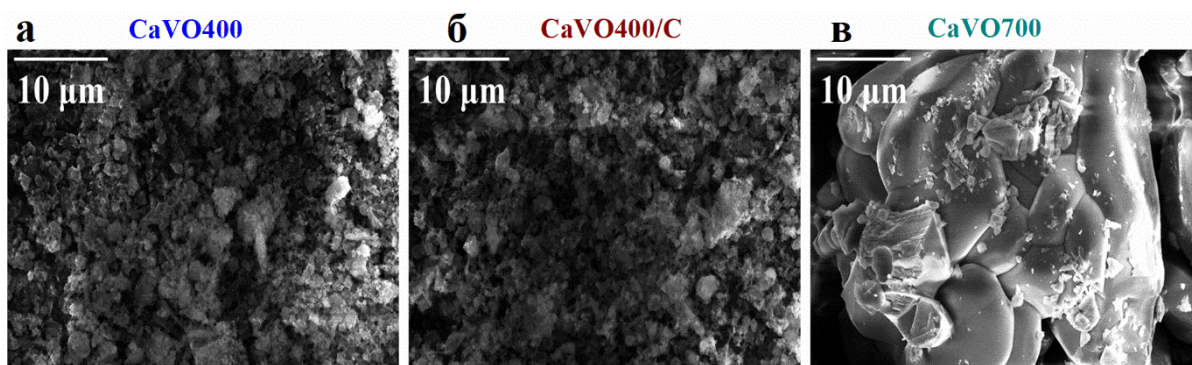
Инфрацрвени спектри $CaVO$ узорка, приказани на слици 17б(i-iv), садрже вибрационе траке карактеристичне за слојевиту структуру ванадата. Оне потичу од вибрација терминалних $V=O$ веза, симетричних/асиметричних истежућих вибрација $V-O$ веза, као и „мост“ вибрација $V-O-V$ веза. Вибрациони спектар CaV_2O_6 фазе [169,170] јасно се може видети у спектру $CaVO_700$ узорка (слика 17б,ii) и обухвата четири карактеристичне вибрационе траке споменутих вибрација позиционираних на 960 , 847 , 618 и 500 cm^{-1} . Положај ових карактеристичних вибрационих трака CaV_2O_6 фазе, нарочито оних у нискофреквентном опсегу таласних бројева, веома је осетљив на присуство молекула воде и/или протона у кристалној решетки [170,171], као и на присуство секундарних фаза. Вибрационе траке које се приписују CaV_2O_6 фази могу се идентификовати у спектрима $CaVO_400$ и $CaVO_400/C$ (слика 17б,iii,iv) иако су у овим узорцима присутне и секундарне фазе. Карактеристичне вибрационе траке $CaCO_3$ фазе су позиционирани на око 1420 , 872 и 712 cm^{-1} [162] док се вибрационе траке $Ca_2V_2O_7$ фазе у FTIR спектрима $CaVO_400$ и $CaVO_400/C$ [172] могу идентификовати на око 947 , 885 , 847 , 800 , 776 , 664 и 573 cm^{-1} (слика 17б,iii, iv). Вибрације на 947 и 847 cm^{-1} , као и трака на 573 cm^{-1} , преклапају се са вибрационим тракама CaV_2O_6 фазе, док се преостале $Ca_2V_2O_7$ вибрационе траке појављују као самосталне, што омогућава њихову laku идентификацију.

Широка вибрациона трака на 767 cm^{-1} , која се приписује $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фази [172], у овом случају се јавља као две уске траке на око 800 и 776 cm^{-1} , што се може повезати са међусобном интеракцијом присутних ванадатних фаза и утицајем кристалне воде. Интензитет инфрацрвених трака које потичу од секундарних фаза у CaVO400/C знатно је мањи у односу на вибрационе траке главне CaV_2O_6 фазе (слика 17б, iii), што указује на олакшано формирање CaV_2O_6 фазе услед присуства угљеника. Након термичке обраде узорка на $700\text{ }^\circ\text{C}$, траке секундарних фаза више нису присутне у спектру (слика 17б,ii). Међутим, код високотемпературног композита, CaVO700/C , поред вибрационих трака главне CaV_2O_6 фазе, јасно су присутне и вибрационе траке $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фазе (слика 17б,i). С обзиром на то да добијени CaVO700/C композит има мешовити фазни састав, како на површини тако и у унутрашњости, (за разлику од CaVO400/C композита, код кога је садржај CaV_2O_6 фазе повећан) а CaVO700 узорак садржи чисту CaV_2O_6 фазу, даља карактеризација углавном се односи на CaVO700 узорак.



Слика 18. Рамански спектри CaVO400 и CaVO400/C узорака у проширеном опсегу таласних бројева ради приказа вибрационих трака угљеника.

СЕМ микрографије узорака CaVO400 , CaVO400/C и CaVO700 (слика 19) показују јасне разлике у морфологији ниско и високотемпературних CaVO узорака. CaVO400 узорак добијен на ниским температурама показује уситњену морфологију са величином честица између $50\text{--}100\text{ nm}$, што може олакшати јонску дифузију (слика 19а). CaVO400/C оксид задржава неправилну наносферичну морфологију након додавања угљеника, при чему се величина честица смањује на око $25\text{--}60\text{ nm}$ (слика 19б). Двоструки допринос угљеника, укључујући сузбијање раста честица током термичког третмана и побољшање електронске проводљивости, користан је за складиштење наелектрисања CaVO400/C . Порастом температуре на $700\text{ }^\circ\text{C}$, добијене су агломерисане микрочестице, величине од $3\text{--}6\text{ }\mu\text{m}$, као последица процеса синтерована, односно срастања честица (слика 19в). Добијена агломерисана микрочестична морфологија отежава јонску дифузију што утиче негативно на електрохемијски одговор (биће показано у даљем тексту).



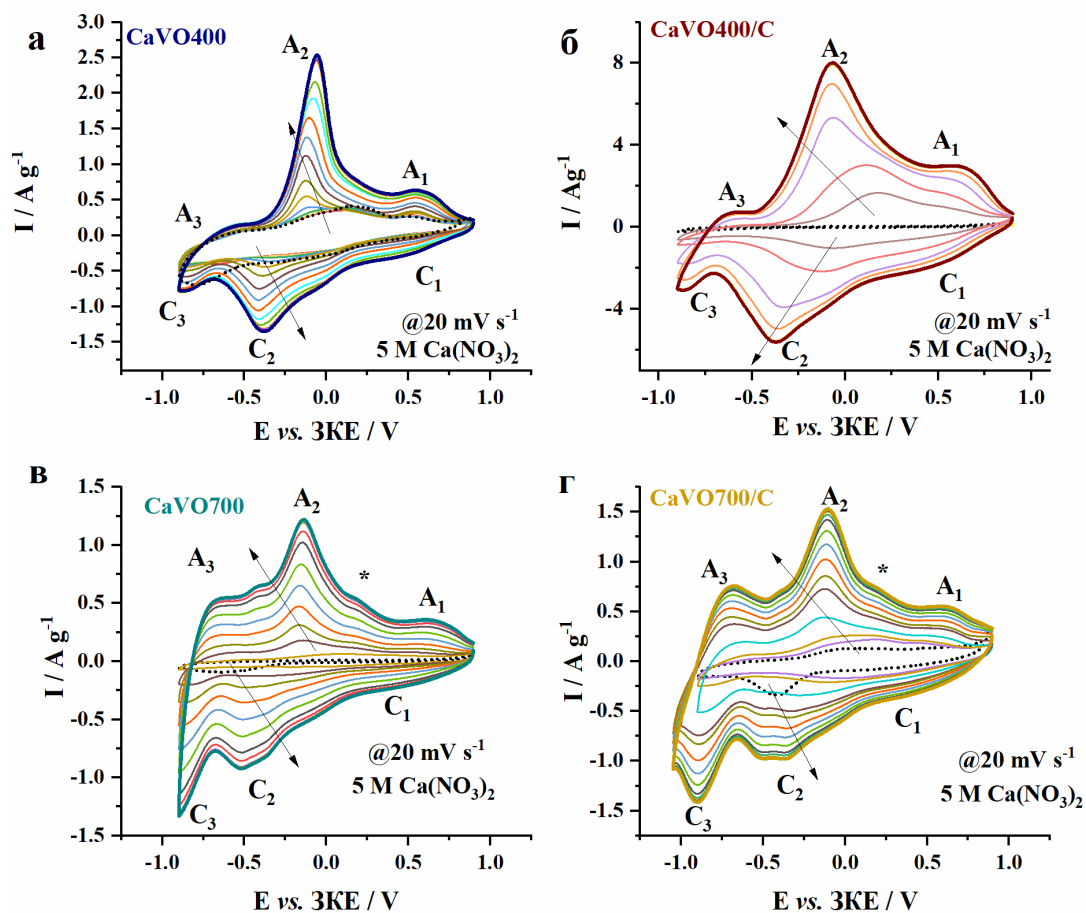
Слика 19. Микрографије CaVO400 (а), CaVO400/C (б), и CaVO700 (в), узорка добијене при увећању од 5000.

4.3. Електрохемијска карактеризација оптимизованих CaVO узорка

Електрохемијско понашање CaVO узорка првобитно је испитивано у троелектродној ћелији цикличном волтаметријом у засићеним воденим растворима калцијум, магнезијум и цинк нитрата, 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 3 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, редом.

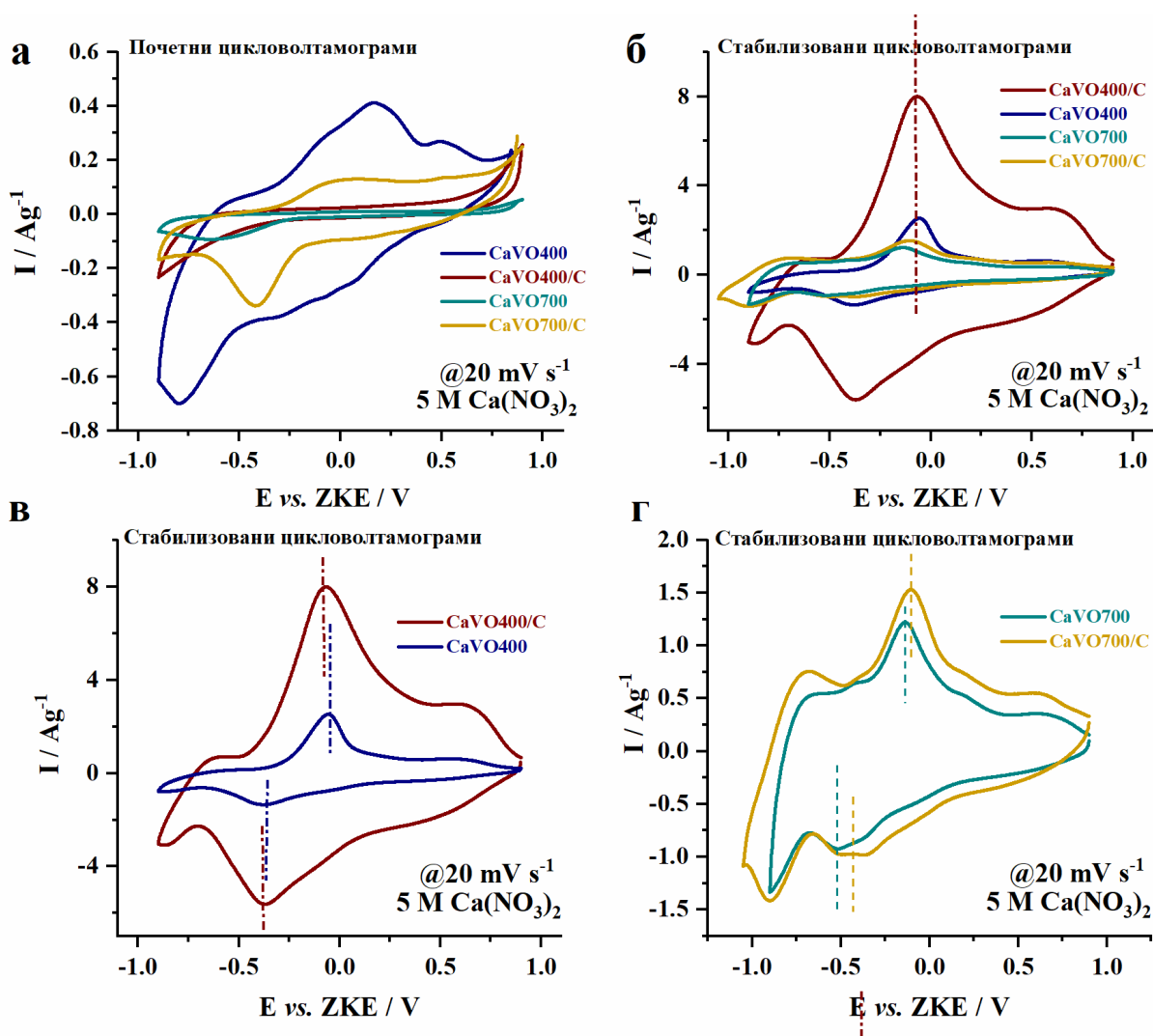
4.3.1. Водени 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ електролит

Цикловолтамограми узорка CaVO400 , CaVO400/C , CaVO700 и CaVO700/C , снимљени су при брзини од 20 mV s^{-1} у засићеном воденом раствору калцијум нитрата и приказани су на слици 20. Почетни цикловолтамограми свих узорка показују релативно слаб струјни одговор (слика 20, испрекидани цикловолтамограми и слика 21а), што се може повезати са ограниченом електронском и јонском проводљивошћу CaVO материјала. Током даљег циклирања може се приметити постепени пораст струје цикловолтамограма, а након одређеног броја циклуса струјни одговор цикловолтамограма свих CaVO узорка достиже стабилну вредност (слика 20, болдирани цикловолтамограми и слика 21б). Процес почетне активације, забележен и код других оксида у воденим електролитима [143,173,174], најчешће се доводи у везу са постепеном ко-уградњом молекула воде и протона у слојевиту ванадатну структуру. Процес активације олакшава дифузију Ca^{2+} јона и стабилизује структуру слојевитих ванадата током даљег циклирања. Узроци постепеног пораста струјног одговора цикловолтамограма током циклирања CaVO система, као и механизам складиштења јона биће детаљно размотрени у даљем тексту.



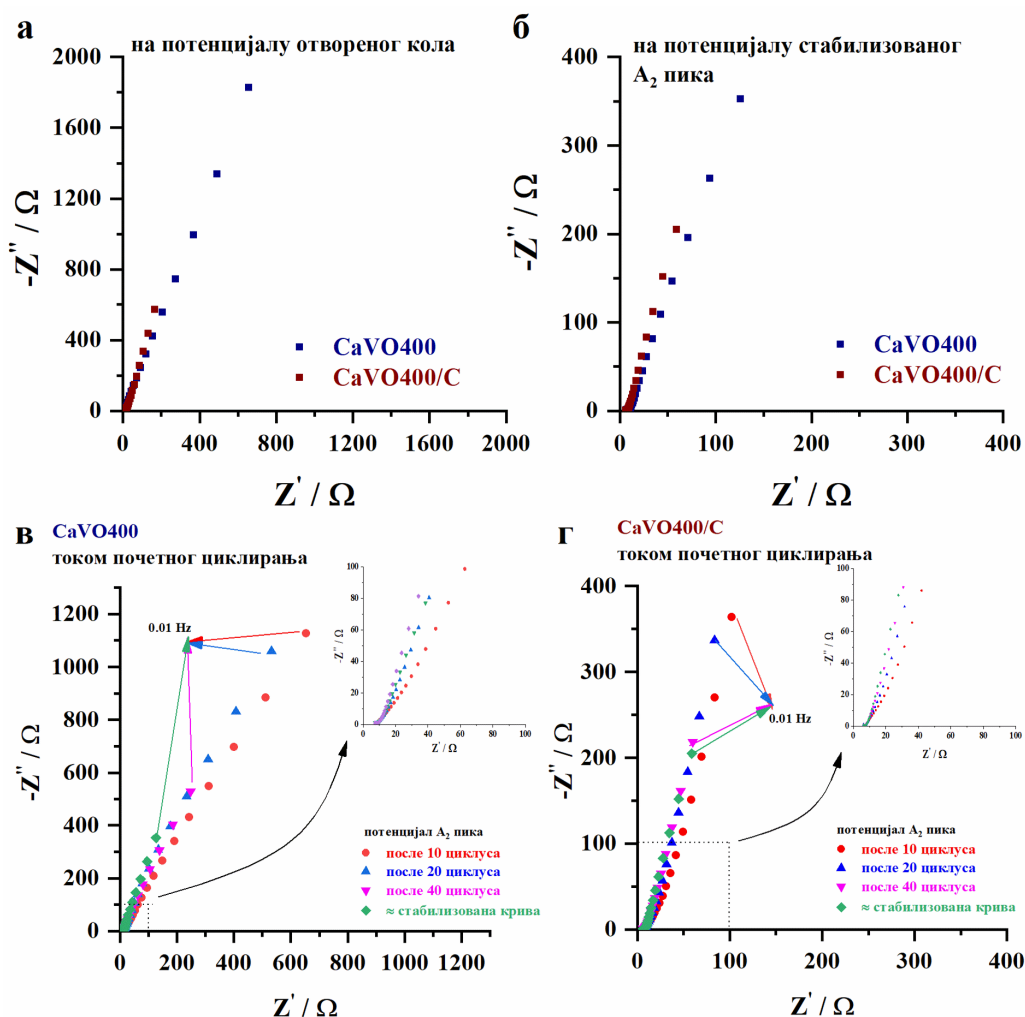
Слика 20. Циклично понашање CaVO400 , а), CaVO400/C , б), CaVO700 , в), и CaVO700/C , г) узорка до стабилизације мерене у $5 \text{ M Ca(NO}_3)_2$ брзином поларизације од 20 mV s^{-1} .

Стабилан струјни одговор постиже се знатно брже за композитне узорке, односно након додавања сахарозе: код CaVO400 и CaVO700 узорка стабилизација се постиже након 240 и 180 док код CaVO400/C и CaVO700/C након 105 и 90 циклуса, редом. Присуство угљеника у узорцима композита омогућава бољи продор јона и других компонената електролита током циклирања, услед мањих честица, односно краћег дифузионог пута који јони/друге врсте морају да пређу ка редокс-активним местима у материјалу. Стабилизирани цикловолтамограми свих узорка показују јасно дефинисана три редокс пара, означена као A_1/C_1 , A_2/C_2 и A_3/C_3 (слика 20). Положај пикова нискотемпературних узорка је: CaVO400 : $+0,57/+0,48$, $-0,05/-0,38 \text{ V}$ и $-0,55/-0,86 \text{ V}$ и CaVO400/C : $+0,52/+0,46$, $-0,07/-0,37 \text{ V}$ и $-0,61/-0,85 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ (означено као A_1/C_1 , A_2/C_2 и A_3/C_3 , редом), док је положај пикова високотемпературних узорка: CaVO700 : $+0,62/+0,55$, $-0,14/-0,52 \text{ V}$ и $-0,69/-0,90$ и CaVO700/C : $+0,60/+0,47$, $-0,10/-0,43 \text{ V}$ и $-0,65/-0,90 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ (означено као A_1/C_1 , A_2/C_2 и A_3/C_3 , редом). Уочени редокс пикови одговарају процесима уградње/изласка Ca^{2+} јона и $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ јона (испитано и показано у наредном поглављу) у/из различитих кристалографских позиција CaVO структуре, што је праћено променом оксидационог стања ванадијума [52,118].



Слика 21. Упоредни цикловолтамограми CaVO узорака првог циклуса, а), и последњег циклуса – стабилизирани цикловолтамограм, б); Упоредни стабилизирани цикловолтамограми CaVO400 и CaVO400/C , в), и CaVO700 и CaVO700/C , г). Волтамограми су снимани брзином поларизације од 20 mV s^{-1} .

Иако се током дуготрајног циклирања постиже значајно повећање струјног одговора, стабилизирани специфични капацитети узорака CaVO400 и CaVO700 остају релативно ниски и износе $14,68 \text{ mAh g}^{-1}$ и $12,52 \text{ mAh g}^{-1}$ при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} , редом. Агломерација честица код узорка добијеног након калцинације на $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (слика 19в) отежава дифузију јона, што доводи до значајно смањеног струјног одговора код CaVO700 узорка (слика 20в, г и слика 21б, г). У присуству угљеника процес уградње/изласка јона се убрзава (смањење честица), што доводи до побољшаног специфичног капацитета од $70,00 \text{ mAh g}^{-1}$ за CaVO400/C и $17,52 \text{ mAh g}^{-1}$ за CaVO700/C , при брзини поларизације 20 mV s^{-1} . Значајно побољшање складиштења наелектрисања нискотемпературног узорка након додавања сахарозе, може се приписати повећаној електронској проводљивости, што се огледа у мањој разлици потенцијала анодног и катодног (A_2/C_2) редокс пика (код CaVO400/C разлика потенцијала износи 303 mV наспрам 328 mV код CaVO400 узорка), као и побољшаној дифузији јона услед смањене величине честица (слика 19б). Импедансни дијаграми на слици 22 такође потврђују смањене отпоре и бољу електронску и јонску проводљивост код CaVO400/C узорка, како на потенцијалу отвореног кола тако и током циклирања (слика 22).



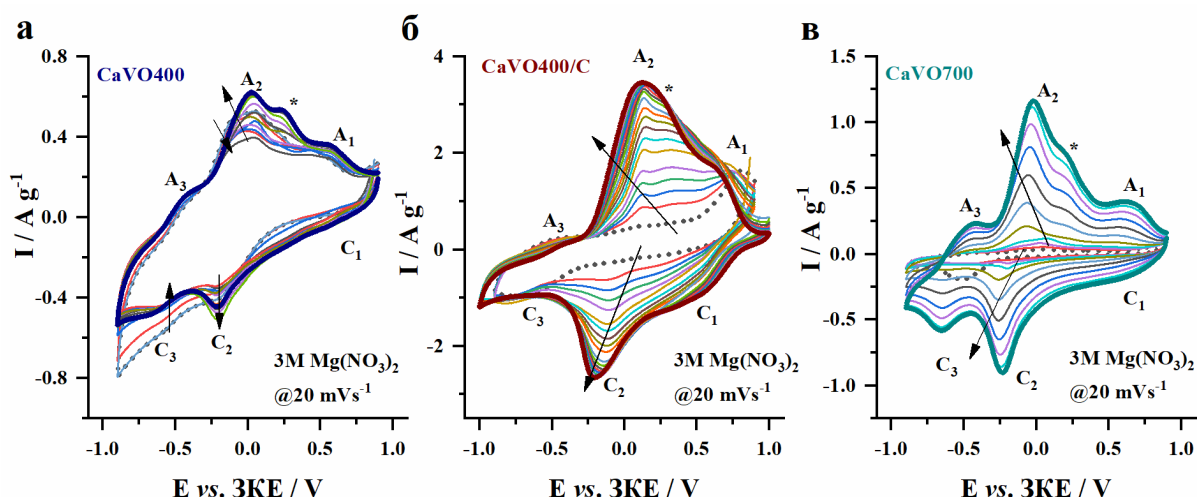
Слика 22. Упоредни импедансни дијаграми CaVO400 и CaVO400/C узорака мерених у $5 \text{ M Ca(NO}_3)_2$ на потенцијалу отвореног кола, а), и потенцијалу анодног A_2 пика након постизања стабилног струјног одговора, б). Упоредни импедансни дијаграми CaVO400 , в), и CaVO400/C , г), добијени током почетног раста струјног одговора у $5 \text{ M Ca(NO}_3)_2$; Потенцијали на којима су снимани импедансни дијаграми одговарају A_2 максимумима за дати циклус.

На основу резултата добијених различитим методама карактеризације, може се закључити да присуство угљеника убрзава формирање CaV_2O_6 фазе већ на нижим температурама, односно смањује садржај секундарних фаза и подстиче њихову трансформацију у CaV_2O_6 фазу. Током калцинације узорка формира се аморфни угљенични слој који ограничава раст честица, чинећи их мањим и растреситијим. Овако добијена морфологија повољно утиче на електронску и јонску проводљивост, док формиран порозни угљенични слој повећава ефективну површину материјала у контакту са електролитом и омогућава јонима лакши приступ редокс-активним местима током циклирања. Као последица тога, CaVO400/C узорак се брже активира у односу на CaVO400 узорак (слика 20а,б). Постепено померање импедансног одговора ка вертикалној оси током циклирања код оба узорка (слика 22) указује на прелаз са претежно капацитивног на израженије псеудокапацитивно редокс понашање. Ова промена повезана је са уласком јона/врста из електролита у ванадатну структуру током активације материјала, што олакшава дифузију и редокс реакције и самим тим доводи до повећаног псеудокапацитивног доприноса. Касније у тексту биће детаљније размотрена природа ових процеса и додатна улога угљеника у механизму складиштења наелектрисања у CaVO400/C узорку. Треба нагласити да побољшање струјног одговора, односно специфичног капацитета високотемпературног композита

CaVO700/C, није реда величине као у случају нискотемпературног композита CaVO400/C. Иако присуство угљеника повећава електронску проводљивост (разлика потенцијала A_2/C_2 пикова код CaVO700/C је 317 mV наспрам 370 mV код CaVO700, слика 21г) и незнатно повећава и специфични капацитет CaVO700/C узорка, оно уједно и убрзава разлагање главне CaV_2O_6 фазе, смањујући њен садржај у узорку и повећавајући количину електрохемијски неактивне $Ca_2V_2O_7$ фазе, што вероватно негативно утиче на укупну електрохемијску активност CaVO700/C узорка. С обзиром да електрохемијски одговор CaVO700/C није значајно побољшан, а узорак садржи мању количину CaV_2O_6 фазе, а већу количину секундарних фаза у поређењу са CaVO700, даља електрохемијска карактеризација овог узорка није испитивана. Такође, почетни процес циклирања у случају узорака CaVO400, CaVO400/C и CaVO700/C прати промена боје електролита у жуту, што указује на растварање секундарне, електрохемијски неактивне калцијум ванадијум-оксидне фазе, што ће касније бити потврђено *ex-situ* раманском спектроскопијом, док код CaVO700 узорка није примећена промена боје електролита током циклирања, што указује на високу стабилност активне CaV_2O_6 фазе.

4.3.2. Водени 3 M $Mg(NO_3)_2$ електролит

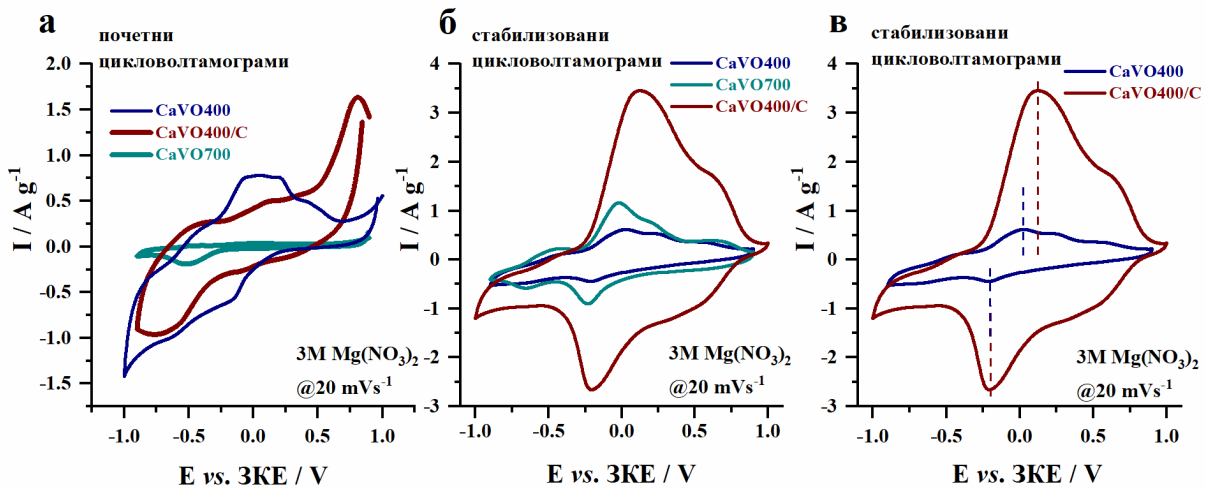
Цикловолтамограми испитиваних узорака CaVO400, CaVO400/C и CaVO700 снимани су при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} у засићеном воденом раствору магнезијум нитрата и приказани су на слици 23. И у овом случају почетни цикловолтамограми испитиваних узорака показују релативно слаб струјни одговор (слика 23, цикловолтамограм означен испрекиданом црном линијом и слика 24а). Слаб струјни одговор је вероватно узрокован ограниченом електронском и јонском проводљивошћу CaVO материјала. Постепени пораст струјног одговора цикловолтамограма током почетног циклирања, због уградње Mg^{2+} јона и ко-уградње молекула воде/протона у слојевиту ванадатну структуру, примећен је и у случају 3M $Mg(NO_3)_2$. У случају CaVO400 узорка, процес активације је одложен услед почетног пада струјног одговора који је испраћен растварањем активног материјала и променом боје електролита у жуту. На основу литературе [175,176], почетни пад струјног одговора у калцијум ванадијум-оксидним системима у присуству Zn^{2+} јона приписан је измени структурних Ca^{2+} јона и Zn^{2+} јона из електролита, како би се формирала стабилна ванадатна структуре за олакшано и реверзибилно одвијање текућих редокс процеса. На основу тога, почетни пад струјног одговора CaVO400, примећен у воденом раствору $Mg(NO_3)_2$, може управо бити последица измене Ca^{2+} јона из CaVO фаза и Mg^{2+} јона из електролита услед чега долази до преуређења структуре слојевитог ванадата и потенцијалне промене растојања између ванадатних слојева. С обзиром да почетни пад није примећен у случају CaVO400/C и CaVO700 фазе, претпоставља се да због веће аморфности главне CaV_2O_6 фазе, као и секундарних фаза [177], које се у овом узорку налазе у већој количини, измена Ca^{2+} и Mg^{2+} јона доводи до нарушавања структуре и растварања ванадатних фаза присутних на површини узорка. Пад струјног одговора прелази у даљи раст што вероватно одговара формирању стабилне Mg^{2+} допирание CaVO фазе, која даље подлежу реверзибилним редокс процесима складиштења Mg^{2+} јона и других врста (воде, протона) из електролита. Након одређеног броја циклуса струјни одговор цикловолтамограма свих CaVO узорака достиже стабилну вредност (слика 23 цикловолтамограм означен болдираном линијом и слика 24б).



Слика 23. Циклично понашање CaVO400 , а), CaVO400/C , б), и CaVO700 , в), узорка до стабилизације мерене у $3 \text{ M Mg(NO}_3)_2$ брзином поларизације од 20 mV s^{-1} .

Стабилан струјни одговор постиже се брже у случају нискотемпературног композита CaVO400/C и то након 25 циклуса, док се у случају високотемпературног узорка CaVO700 стабилизација постиже након 180 циклуса. Овај тренд последица је морфолошких особина узорка (мале наночестице код CaVO400/C (слика 19б) и агломерисане честице код CaVO700 (слика 19в) које отежавају дифузију јона), као и присуство угљеника у CaVO400/C узорку. Стабилизирани цикловолтаграми испитаних узорка показују три јасно дефинисана редокс пара, означена као A_1/C_1 , A_2/C_2 и A_3/C_3 (слика 23). Код нискотемпературних узорка положај редокс пикова је: CaVO400 $+0,58/+0,56$, $-0,03/-0,20 \text{ V}$ и $-0,44/-0,64 \text{ V}$ и CaVO400/C $+0,63/+0,53$, $+0,13/-0,21 \text{ V}$ и $-0,42/-0,74 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ (означено као A_1/C_1 , A_2/C_2 и A_3/C_3 , редом). Код високотемпературног узорка положај редокс пикова је: CaVO700 $+0,62/+0,55$, $-0,02/-0,23$ и $-0,43/-0,65 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ (означено као A_1/C_1 , A_2/C_2 и A_3/C_3 , редом). Стабилизирани редокс пикови одговарају процесу уградње/изласка Mg^{2+} јона и $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ врста у и из различитих кристалографских позиција CaVO структуре, што је праћено променом оксидационог стања ванадијума [77,78,139].

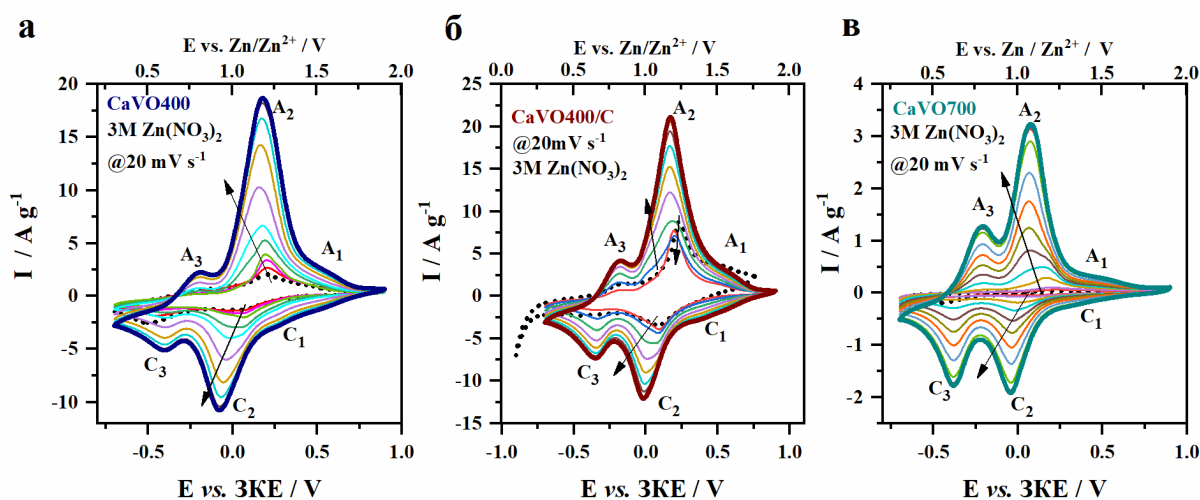
Стабилизирани специфични капацитети узорка CaVO400 и CaVO700 остају релативно ниски и након активације и износе $6,22 \text{ mAh g}^{-1}$ и $9,64 \text{ mAh g}^{-1}$ при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} , редом. За релативно низак специфични капацитет CaVO400 узорка, поред ниске електронске и јонске проводљивости, одговоран је и пад струјног одговора током почетног циклирања (слика 23а), док агломерисане CaVO честице на $700 \text{ }^\circ\text{C}$ отежавају процес дифузије јона и доводе до значајно смањеног струјног одговора у случају CaVO700 узорка (слика 23в). Присуство угљеника у CaVO композиту и у овом случају доводи до релативно високог специфичног капацитета од $32,98 \text{ mAh g}^{-1}$ за CaVO400/C при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} . Значајно побољшање специфичног капацитета у случају CaVO400/C узорка након додавања сахарозе може се приписати повећаној електронској проводљивости и значајно побољшаној дифузији јона због смањене величине честица.



Слика 24. Упоредни цикловолтамограми CaVO узорака првог циклуса, а), и последњег циклуса – стабиловани цикловолтамограми, б); Упоредни стабиловани цикловолтамограми CaVO400 и CaVO400/C , в), мерени у $3 \text{ M Mg(NO}_3)_2$ брзином поларизације од 20 mV s^{-1} .

4.3.3. Водени $3 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ електролит

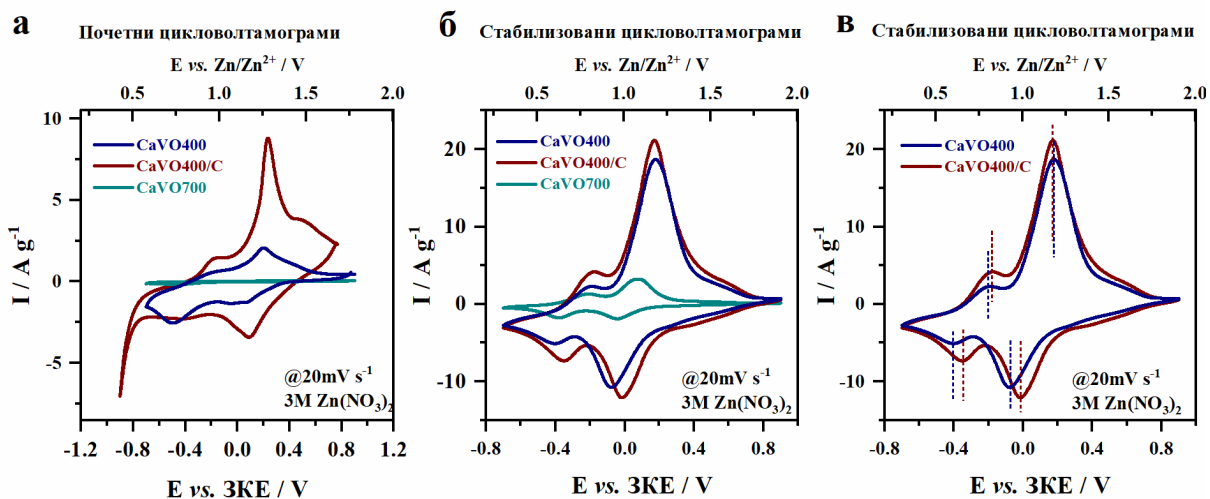
Цикловолтамограми испитиваних узорака CaVO400 , CaVO400/C и CaVO700 снимани су при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} у засићеном воденом раствору цинк нитрата и приказани су на слици 25. Почетни цикловолтамограми испитиваних узорака показују релативно низак струјни одговор у случају узорака CaVO400 и CaVO700 (слика 25, цикловолтамограм означен испрекиданом црном линијом и слика 26а), узрокован ограниченом електронском и јонском проводљивошћу CaVO материјала, док је код CaVO400/C струјни одговор нешто израженији (слика 25 цикловолтамограм означен испрекиданом црном линијом и слика 26б). Постепен пораст струје цикловолтамограма током почетног циклирања, узрокован уласком Zn^{2+} јона и ко-уградњом молекула воде/протона између слојева ванадата, примећен је и у случају $3 \text{ M Zn(NO}_3)_2$. У воденим електролитима на бази Zn^{2+} јона показано је да се током процеса складиштења наелектрисања интензивно одвија ко-уградња $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+$ јона и молекула воде у структуру ванадатног материјала, при чему су ови процеси најизраженији на негативним потенцијалима који одговарају потенцијалима A_3/C_3 редокс пара [143,174–176]. Процес активације је додатно олакшаван најнижом рН вредности воденог $\text{Zn(NO}_3)_2$ електролита (рН=5 $\text{Ca(NO}_3)_2$, рН=4 $\text{Mg(NO}_3)_2$ и рН = 2 $\text{Zn(NO}_3)_2$), услед чега повећана концентрација протона и њихова ко-уградња доприноси релативно високој вредности специфичног капацитета. У случају CaVO400/C узорка, процес активације је одложен услед почетног пада струјног одговора (посебно у случају A_2 редокс пика), који је испраћен растварањем активног материјала и промене боје електролита у жуто. Почетни пад струјног одговора последица је измене Ca^{2+} јона из CaVO фаза и Zn^{2+} јона из електролита и ова измена се дешава, као што је већ поменуто, како би се формирала стабилна Zn^{2+} допирана CaVO фаза повољна за даље реверзибилне $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ редокс процесе [175,176]. Након одређеног броја циклуса струјни одговор цикловолтамограма испитиваних CaVO узорака постиже стабилну вредност (слика 25 цикловолтамограм означен болдованом линијом и слика 26б). Узроци почетног пада струје и постепеног пораста струје цикловолтамограма током даљег циклирања за нискотемпературни CaVO400/C композит, као и механизам складиштења јона, биће детаљно размотрен у даљем тексту.



Слика 25. Циклично понашање CaVO400 , а), CaVO400/C , б), и CaVO700 , в), узорка до стабилизације мерене у $3 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ брзином поларизације од 20 mV s^{-1} .

Стабилан струјни одговор постиже се брже у случају нискотемпературног композита CaVO400/C и то након 45 циклуса, док се у случају нискотемпературног CaVO400 и високотемпературног CaVO700 узорка стабилизација постиже након 150 циклуса. Овај тренд такође је последица морфолошких особина узорка (мале наночестице код CaVO400/C (слика 19б) и релативно веће и агломерисане честице (слика 19а,в) код CaVO400 и CaVO700 , које отежавају дифузију јона), као и присуство угљеника у CaVO400/C узорку. Стабилизирани цикловолтамограми испитаних узорка показују три јасно дефинисана редокс пара, означена као A_1/C_1 , A_2/C_2 и A_3/C_3 (слика 25). Код нискотемпературних узорка положај редокс пикова је: CaVO400 $+0,56/+0,26$, $+0,18/-0,07 \text{ V}$ и $-0,20/-0,41 \text{ V}$ и CaVO400/C $+0,58/+0,38$, $+0,17/-0,02 \text{ V}$ и $-0,18/-0,34 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ (означено као A_1/C_1 , A_2/C_2 и A_3/C_3 , редом). Код високотемпературног узорка положај редокс пикова је: CaVO700 $+0,50/+0,35$, $-0,08/-0,04$ и $-0,21/-0,38 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ (означено као A_1/C_1 , A_2/C_2 и A_3/C_3 , редом). Стабилизирани редокс пикови одговарају процесу уградње/изласка Zn^{2+} јона и $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ врста у и из различитих кристалографских позиција CaVO структуре, што је праћено променом оксидационог стања ванадијума [118,175,176].

Стабилизирани специфични капацитет CaVO700 узорка остаје релативно низак и након процеса активације и износи $14,87 \text{ mAh g}^{-1}$ при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} . За низак специфични капацитет CaVO700 узорка одговорне су агломерисане CaVO честице добијене на $700 \text{ }^\circ\text{C}$, које отежавају процес дифузије јона, што доводи до значајно смањеног струјног одговора у случају високотемпературног узорка (слика 26в). Стабилизирани специфични капацитет CaVO400 узорка у случају воденог $3 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ електролита је знатно већи (услед повећане концентрације протона) у поређењу са друга два испитивана водена електролита и износи $59,96 \text{ mAh g}^{-1}$ при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} . Присуство угљеника у CaVO композиту CaVO400/C и у овом случају убрзава процес уградње и изласка јона, што доводи до побољшаног специфичног капацитета од $97,43 \text{ mAh g}^{-1}$ за CaVO400/C при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} . Побољшање специфичног капацитета складиштења наелектрисања CaVO400/C узорка након додавања угљеника, може се приписати повећању електронске проводљивости што се огледа у мањој разлици потенцијала оба редокс (A_2/C_2 и A_3/C_3) пара (слика 26в, за редокс пикове A_2/C_2 код CaVO400/C разлика потенцијала износи 180 mV наспрам 263 mV у случају CaVO400 узорка, док за редокс пикове A_3/C_3 код CaVO400/C разлика потенцијала износи 166 mV наспрам 198 mV у случају CaVO400) и значајно побољшаној дифузији јона услед смањене величине честица.



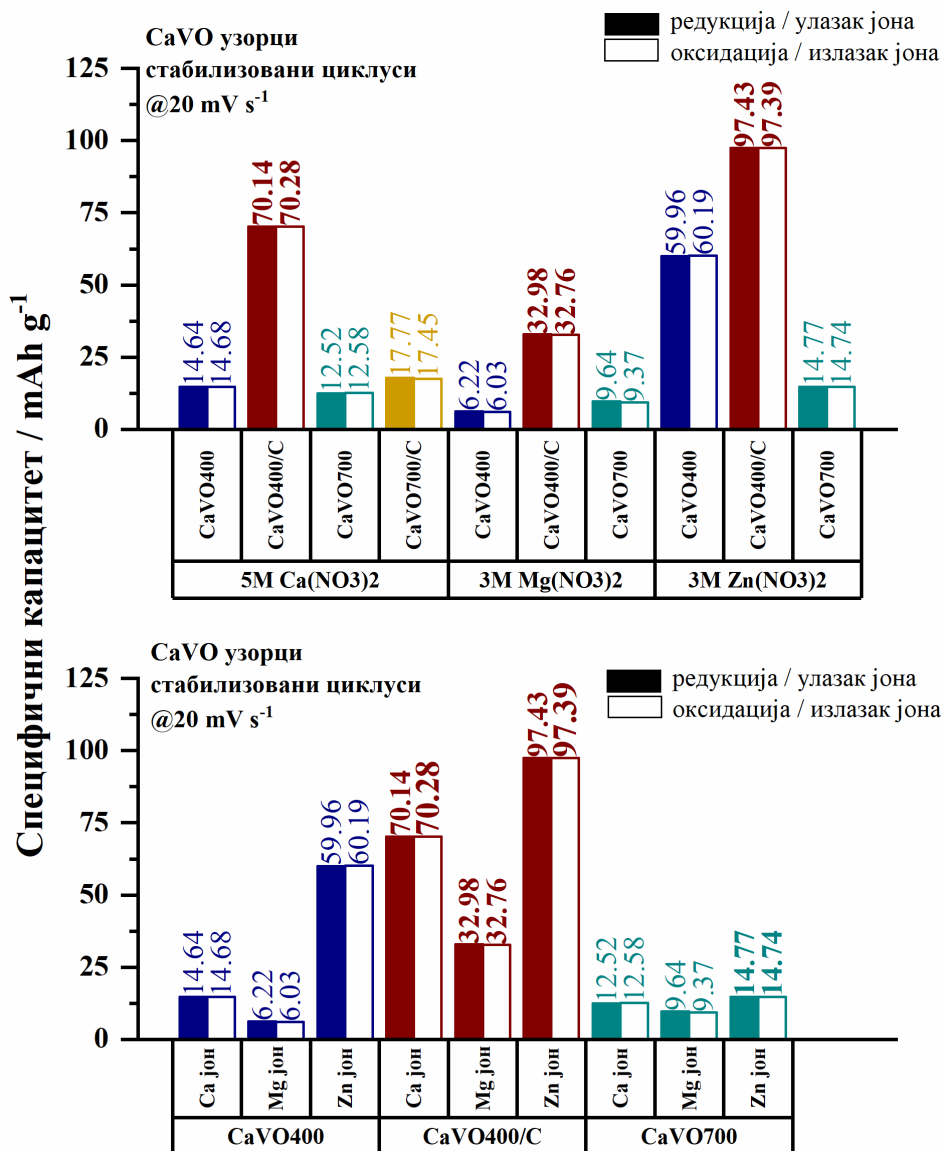
Слика 26. Упоредни цикловолтамограми CaVO узорака првог циклуса, а), и последњег циклуса – стабиловани цикловолтамограми, б); Упоредни стабиловани цикловолтамограми CaVO400 и CaVO400/C , в), мерени у $3 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ брзином поларизације од 20 mV s^{-1} .

4.3.4. Поређење специфичних капацитета CaVO узорака у три испитивана електролита

На слици 27 приказани су специфични капацитети који одговарају стабилованим цикличним волтамограмима CaVO узорака у свим испитиваним електролитима при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} . На основу вредности приказаних специфичних капацитета може се потврдити предност узорка CaVO400/C над осталим узорцима у свим испитиваним електролитима. Наиме, највеће вредности специфичног капацитета (процес редукције/процес оксидације) добијене су за нискотемпературни узорак композита CaVO400/C и износе $70,14/70,28 \text{ mAh g}^{-1}$ у $5 \text{ M Ca(NO}_3)_2$, $32,98/32,76 \text{ mAh g}^{-1}$ у $3 \text{ M Mg(NO}_3)_2$ и $97,43/97,39 \text{ mAh g}^{-1}$ у $3 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ (слика 27).

На основу добијених резултата специфичних капацитета калцијум ванадијум-оксида у воденим електролитима може се закључити да се највиша вредност специфичног капацитета добија у случају $\text{Zn(NO}_3)_2$, нешто нижа у $\text{Ca(NO}_3)_2$, док се најнижа вредност добија у случају $\text{Mg(NO}_3)_2$. Разлике у електрохемијском понашању у присуству Zn^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} водених електролита могу се објаснити различитим степеном солватације и густине наелектрисања мултивалентних јона, као и помоћу степена њихове интеракције са ванадатном структуром и учешћем $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ врста из воденог електролита. У воденим срединама мултивалентни катјони често не губе у потпуности своју солватну љуску услед јаких електростатичких интеракција, па у структуре електродних материјала често улазе делимично солватисани. Магнезијумови, Mg^{2+} , јони имају најмањи јонски радијус и најснажнију интеракцију са молекулима воде (табела 3 и табела 6), због чега јако везују молекуле воде и формирају стабилну и чврсто везану солватну љуску. Као последица тога, њихова десолватација, као и уградња и излазак из ванадатне структуре, енергетски су неповољни и кинетички спори. Поред тога, дифузија Mg^{2+} јона унутар ванадатне структуре је додатно отежана услед јаких електростатичких интеракција између Mg^{2+} јона и кристалне решетке ванадата (табела 6, густине наелектрисања јона) [25,77,78,181]. Због свега наведеног процес складиштења и специфични капацитет у воденим системима на бази Mg^{2+} јона су ограничени. Ca^{2+} јони најслабије везују молекуле воде (табела 3) и имају најмању густину наелектрисања, табела 6. Због тога Ca^{2+} јони лакше улазе и излазе из структуре у поређењу са Mg^{2+} јонима и остварују слабије интеракције са кристалном решетком ванадата. Међутим, услед највећег јонског радијуса (табела 6), њихова покретљивост до редокс-активних места унутар ванадатне решетке може да буде ограничена [25] и може довести до нешто нижих специфичних капацитета

ванадата у воденим системима на бази Ca^{2+} јона. Zn^{2+} јони имају јонски и солватни радијус упоредив са Mg^{2+} јонима (табела 6), али је њихова хидратациона љуска знатно флексибилнија и молекули воде су слабије везани за јоне. Ове карактеристике омогућавају лакшу десолватацију и ефикаснију уградњу и излазак јона у/из слојевите ванадатне структуре. Као што је већ наведено, током процеса складиштења мултивалентних јона укључене су и $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ врсте из воденог електролита. Најизраженија ко-уградња ових врста јавља се у присуству Zn^{2+} јона. Због изражене ко-уградње молекула H_2O јаке електростатичке интеракције Zn^{2+} јона са кристалном решетком ванадата (табела 6) су слабије [3,140]. Присуство молекула воде повећава размак између слојева ванадатне структуре, смањује електростатичко одбијање и снижава се енергетска баријера за даље процесе складиштења. На тај начин омогућава се стабилан и олакшан редокс процес, због чега је могуће достићи високе капацитете. Поред молекула воде, у воденим Zn^{2+} системима долази до ко-уградње $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ јона са Zn^{2+} јонима, што додатно повећава капацитет. Механизам ко-уградње $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ врста није у тој мери изражен у Ca^{2+} и Mg^{2+} системима услед више рН вредности електролита и мање концентрације $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ јона у таквом окружењу. Ипак, и у овим системима ко-уградња $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ врста, нарочито на негативнијим потенцијалима, може допринети укупном ускладиштену наелектрисању.

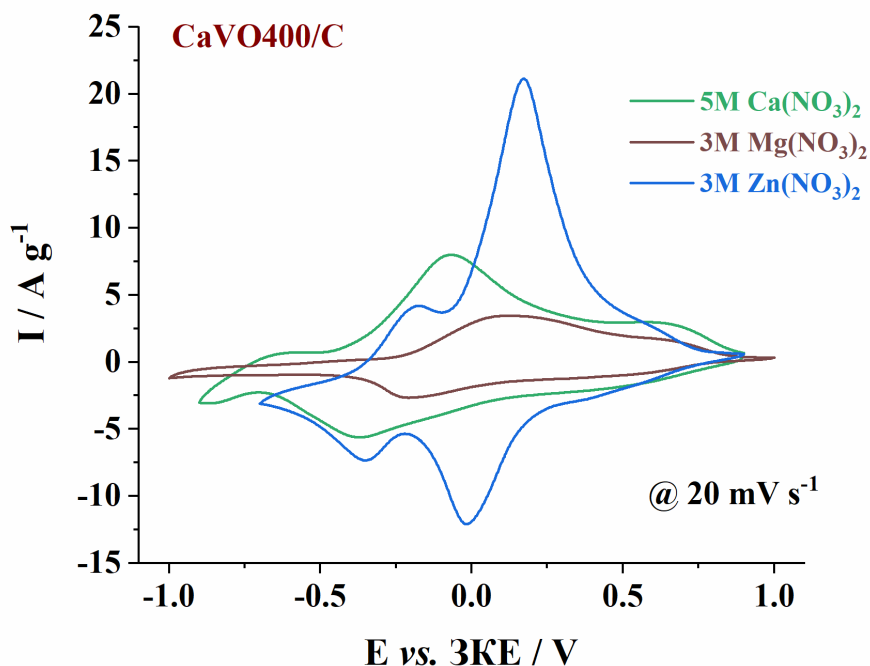


Слика 27. Упоредни приказ стабилованих вредности специфичних капацитета CaVO узорка у испитиваним електролитима добијени при брзини поларизације од 20 mV s⁻¹.

Табела 6. Компаративни приказ јонских и солватних параметара Mg^{2+} , Ca^{2+} и Zn^{2+} катјона у воденим електролитима.

Јон	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Реф.
Јонски радијус / Å	1,00	0,72	0,74	[25]
Хидратациони радијус / Å	4,12	4,28	4,30	[25]
Стоксов радијус / Å	3,10	3,47	3,49	[178]
Хидратациони број / прва љуска	7,8 (флексибилна љуска)	6 (ригидна октаедарска љуска)	6 (флексибилна октаедарска љуска)	[140,179,180]
Густина наелектрисања / $C\ mm^{-3}$	52	120	112	[25]

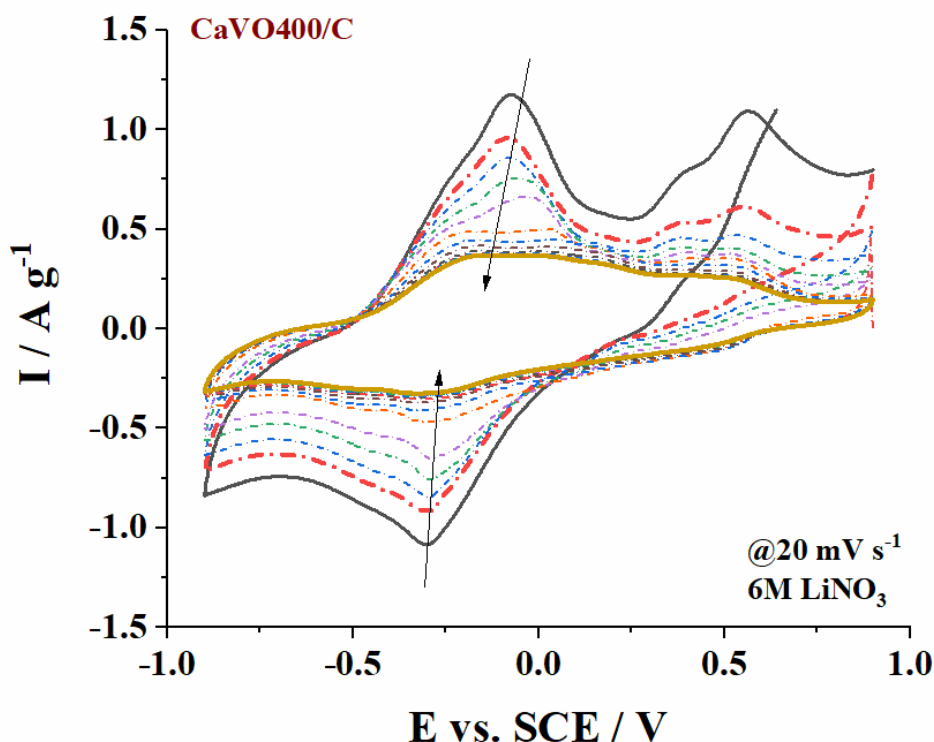
На основу наведеног може се закључити да, услед повољних јонских и солватних карактеристика, као што су релативно мали јонски радијус, флексибилна хидратациона љуска и интензивна ко-уградња H^+/H_2O уз Zn^{2+} јоне, водени електролити на бази Zn^{2+} јона дају највеће струјне одговоре и специфичне капацитете калцијум ванадијум-оксида (слика 27 и слика 28). Калцијум ванадијум-оксидни систем испитиван у Ca^{2+} воденом електролиту такође показује добре електрохемијске карактеристике, док у воденом електролиту на бази Mg^{2+} јона, услед јаких електростатичких интеракција са молекулима растварача и кристалном решетком ванадата, показује најниже струјне одговоре и специфичне капацитете.



Слика 28. Упоредни стабилизовани цикловолтамограми $CaVO_4/C$ узорка мерени у 5 М $Ca(NO_3)_2$, 3 М $Mg(NO_3)_2$ и 3 М $Zn(NO_3)_2$ брзином поларизације од $20\ mV\ s^{-1}$.

4.3.5. Водени 6 M LiNO₃ електролит

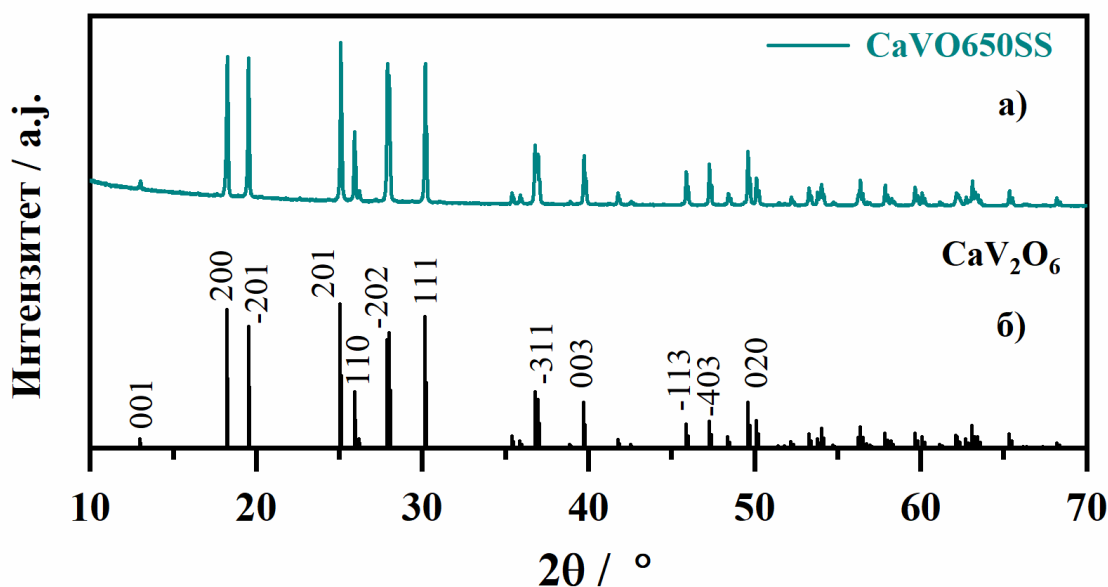
Ради поређења, узорак CaVO₄/C је додатно електрохемијски испитан у 6 M LiNO₃. У случају LiNO₃ електролита и процеса складиштења Li⁺ јона, примећен је пад струје одмах након завршетка првог циклуса (слика 29). Пад струје присутан је током наредних 30 циклуса. Максималан струјни одговор и специфични капацитет забележен је током првог циклуса и износи 14 mAh g⁻¹ што је знатно ниже од специфичних капацитета добијених у осталим испитиваним електролитима (слика 27). Такође, може се приметити и да се уградња Li⁺ јона при задатој брзини поларизације одвија једноступено и то на потенцијалу -0,29 V у односу на ЗКЕ, док се излазак Li⁺ јона одвија вишеступено и то на потенцијалима -0,08, +0,39 и +0,56 V у односу на ЗКЕ. Већа стабилност CaVO₄/C материјала у мултивалентним Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ електролитима него у моновалентном Li⁺ електролиту могла би, у великој мери, бити резултат учешћа хидратисаних јона, односно ко-уградња H₃O⁺/H⁺/H₂O врста које стабилизују ванадатну структуру током процеса складиштења и смањују електростатичке интеракција унутар кристалне решетке [103]. Такође, Li⁺ јони ретко заузимају места око апикалних атома [182,183] кисеоника у односу на мултивалентне јоне и самим тим доводе до веће напетости кристалне решетке приликом складиштења наелектрисања [182]. Током циклирања уочена је изражена промена боје електролита ка интензивно жутој нијанси. Поред тога, промене облика цикловолтамограма које се јављају током циклирања (слика 29) могу се приписати иреверзибилној фазној трансформацији материјала, повезаној са формирањем литиране калцијум ванадијум-оксидне фазе. Претпоставља се да ова трансформација доводи до израженијег растварања узорка у 6 M LiNO₃ електролиту током даљег циклирања у поређењу са мултивалентним електролитима.



Слика 29. Циклично понашање CaVO₄/C узорка мереног у 6 M LiNO₃ брзином поларизације од 20 mV s⁻¹.

4.4. Синтеза CaV_2O_6 из чврстог стања

У склопу ове докторске дисертације поред синтезе узорка из раствора планирана је и синтеза MVO узорка помоћу синтезе у чврстом стању. Циљ је био испитати како различити услови, односно природа синтезе утиче на физикохемијске (структуру, фазни састав, морфологију, итд.) и електрохемијске особине слојевитих метаванадата. Синтеза из чврстог стања изабрана је као други тип синтезе због њене једноставности, економичности и добре контроле фазног састава узорка. Конкретно, чист калцијум ванадијум-оксид, CaV_2O_6 , се може добити помоћу синтезе у чврстом стању мешањем чврстих реактанта CaCO_3 и V_2O_5 , након чега се смеша термички обрађује на високим температурама у опсегу $600\text{--}700^\circ\text{C}$ [117,156,184]. Реакција формирања CaV_2O_6 почиње на око 400°C , убрзава се изнад 620°C услед формирања еутектичког растопа и завршава се на 650°C [184]. На овај начин показано је да се добија чиста CaV_2O_6 фаза са заобљеним микрочестицама, испитаним помоћу дифракције рендгенских зрака на праху, XRPD, и скенирајуће електронске микроскопије са енергетски дисперзивном рендгенском анализом, SEM – EDS [184]. Предложеним поступком синтетисана је CaV_2O_6 фаза, означена са CaVO650SS , мешањем чврстих CaCO_3 и V_2O_5 и термичком обрадом смеше на 650°C у атмосфери ваздуха током једног сата. Добијени дифрактограм приказан је на слици 30а,б.

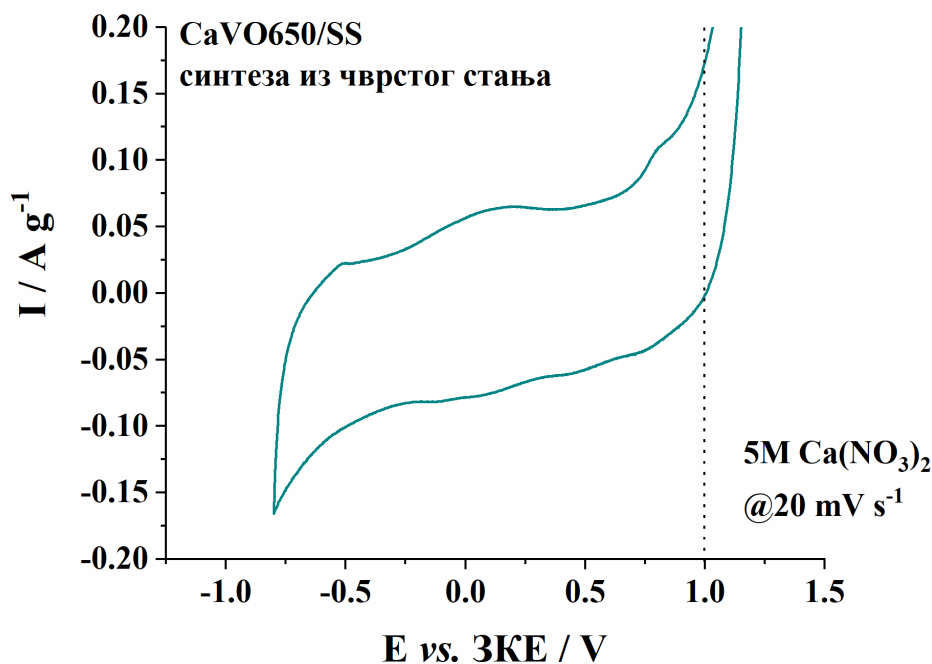


Слика 30. Дифрактограм CaVO650SS узорка добијен методом синтезе из чврстог стања, а), и рефлексије моноклиничне CaV_2O_6 фазе узете из базе података, картица бр. 73–186, б).

На основу добијеног дифрактограма CaVO650SS узорка може се закључити да је добијена очекивана CaV_2O_6 фаза која одговара CaV_2O_6 фази моноклиничне кристалне решетке, просторне групе $C2/m$ бр. 12, PDF картица # 73–0186 (слика 30б). Добијена CaV_2O_6 фаза у CaVO650SS узорку је високристалнична са величином кристалита од 78 nm . Након добијања жељеног узорка испитано је његово електрохемијско понашање у воденом раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Слаб струјни одговор забележен је током мерења, а уједно и ниска вредност специфичног капацитета (Слика 28 31). Може се закључити да је и у овом случају, као и код CaVO700 узорка (слика 20в), добијена кристална CaV_2O_6 фаза лош електронски и јонски проводник.

Синтеза из чврстог стања у овом случају није погодна метода за добијање електродних материјала намењених за примену у системима за складиштење енергије. Током синтезе користе се високе температуре, што може да доведе до интензивног раста зрна и формирања крупних честица са малом специфичном површином. Таква морфологија ограничава контакт

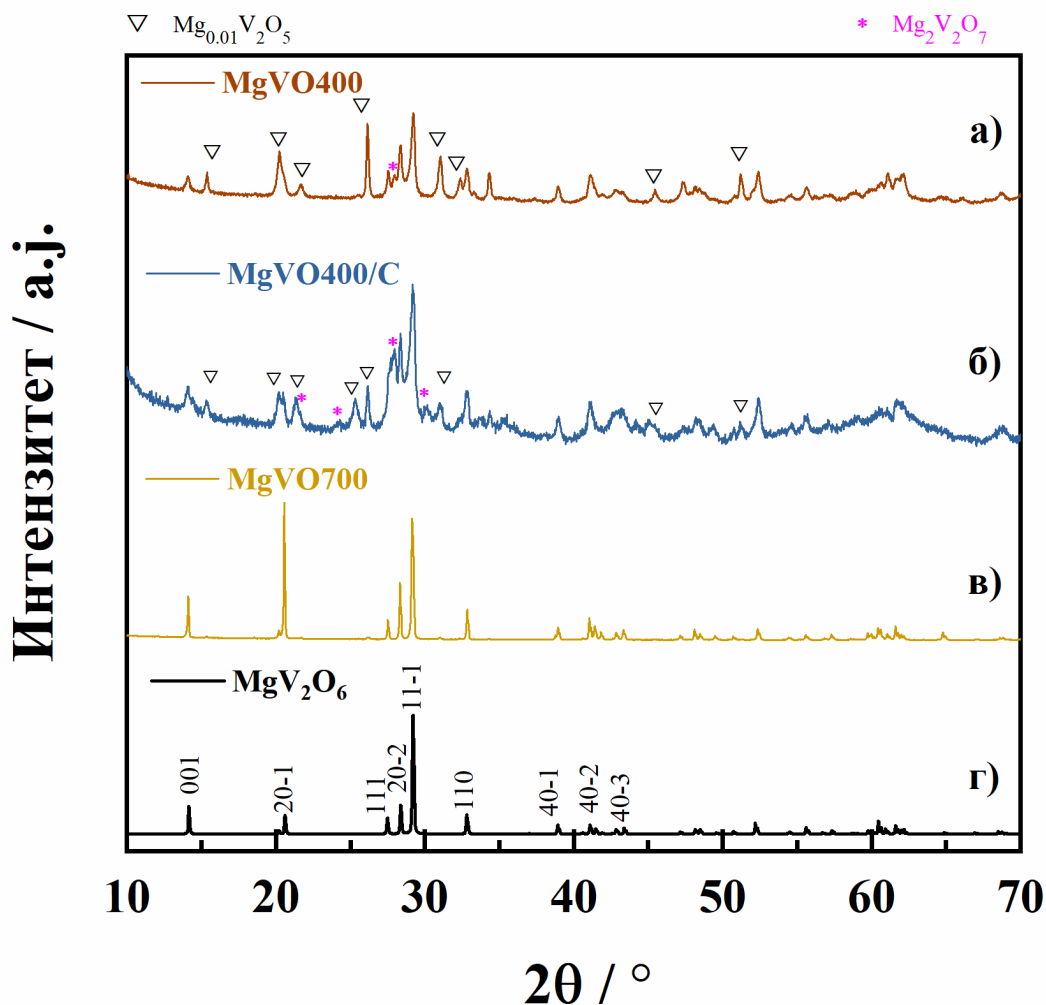
електроде са електролитом и продужава дифузионе путеве јона и електрона, што негативно утиче на кинетику електрохемијских процеса, а самим тим и на перформансе материјала [185]. За примене у којима су потребни материјали са наночестичном морфологијом, као што је случај код електрохемијских система, пожељно је да се CaV_2O_6 фаза добија применом метода синтезе као што су синтеза из раствора, из растопа или хидротермална синтеза [52,109,115]. Ови приступи омогућавају снижавање ефективне температуре формирања фазе, бољу контролу морфологије и веће специфичне површине узорка, што директно доприноси унапређењу електрохемијских својстава материјала. Услед свега наведеног, синтеза MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 , као и електрохемијска карактеризација CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 добијених помоћу синтезе у чврстом стању нису извршене у даљем раду.



Слика 31. Циклично понашање CaVO650/SS узорка мереног у 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ брзином поларизације од 20 mV s^{-1} .

4.5. Физичкохемијска карактеризација оптимизованих MgVO узорака

MgVO прекурсор, добијен без подешавања рН суспензије, термички је обрађен у атмосфери ваздуха на температурама 400 и 700°C и добијени су узорци MgVO400 и MgVO700. MgVO400 узорак је затим мешан са 10 теж. % сахарозе и додатно жарен у атмосфери аргона на температури од 400 °C. Добијени композит означен је као MgVO400/C. Ради испитивања утицаја температуре калцинације, као и присуства угљеника на хемијски састав MgVO узорака, снимљени су њихови дифрактограми (слика 32а-г) и помоћу њих је извршена структурна анализа.

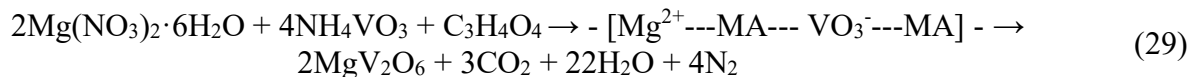


Слика 32. Дифрактограми MgVO узорака: MgVO400 (а), MgVO400/C (б), MgVO700 (в), и рефлексије моноклиничне MgV₂O₆ фазе, г), узете из базе података, картица бр. # 34–0013.

На основу свих добијених MgVO дифрактограма може се закључити да главне рефлексије одговарају MgV₂O₆ фази моноклиничне кристалне решетке, просторне групе C2/m бр. 12, PDF картица # 34–0013 (слика 32г). MgVO400 узорак поред MgV₂O₆ (68 теж. %) фазе, садржи и две додатне секундарне фазе Mg_{0.01}V₂O₅ (PDF # 89–0610, 29 теж. %) и Mg₂V₂O₇ (PDF # 31–0816, 3 теж. %) (слика 32а). Количина главне MgV₂O₆ остаје слична у MgVO400/C композиту и износи 67 теж. %, док је количина секундарних фаза: Mg_{0.01}V₂O₅ – 6 теж. % и Mg₂V₂O₇ – 27 теж. %. На основу односа садржаја секундарних фаза може се закључити да додатно калцинисање и присуство угљеника у случају MgVO400/C узорка доводи до оксидације/трансформације Mg_{0.01}V₂O₅ у Mg₂V₂O₇ фазу. Високотемпературни MgVO700 узорак, као и у случају CaVO700 узорка састоји се из 100 теж. % MgV₂O₆ фазе (слика 32в). Величина кристалита MgV₂O₆ фазе у узорцима MgVO400, MgVO400/C и MgVO700 износи 30,

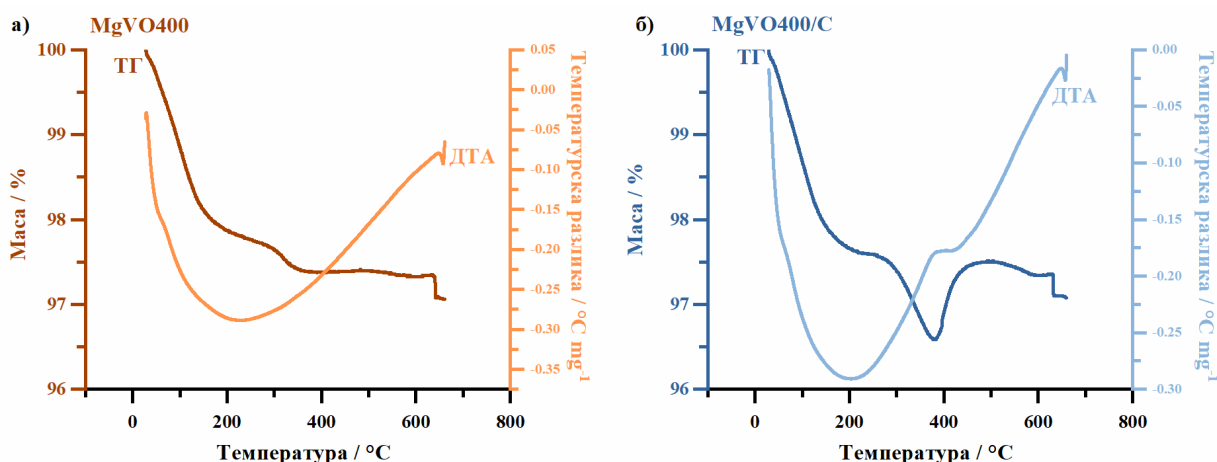
19 и 55 nm, редом У случају високотемпературног узорка MgVO700, калцинација на 700 °C фаворизује стварање кристалне MgV₂O₆ фазе, повећавајући његову кристалинност и фазну чистоћу (слика 32г).

Упркос подешеној стехиометрији MgV₂O₆ и у овом случају реакција комплексисарања није потпуно ефикасна (једначина 29), и вишак реактаната подлеже секундарним реакцијама (једначине 30-34), формирајући Mg_{0.01}V₂O₅ и Mg₂V₂O₇ фазе које су стабилне на ниским температурама од 400 °C.



Термогравиметријска и диференцијална термијска анализа (ТГ/ДТА) коришћена је за испитивања термичког понашања MgVO узорка жарених на 400 °C, MgVO400 и MgVO400/C (слика 33). Почетни губитак масе MgVO400 и MgVO400/C узорка до температуре од 150–200 °C (слика 33а) и у овом случају одговара ослобађању површински везане воде и воде уграђене између слојева магнезијум ванадијум-оксидне структуре. Други губитак масе у случају оба MgVO узорка, у температурном опсегу између 200 °C и 400 °C, одговара ослобађању преосталих чврсто везаних молекула воде који се налазе унутар кристалне решетке магнезијум ванадијум-оксида и почетак формирања MgV₂O₆ и других ванадата [186]. У случају MgVO400/C композита такође долази до сагоревања угљеника и појаве егзотермног ДТА максимума на око 390 °C на ДТА кривој (слика 33б). У случају синтезе MgVO узорка, формирање карбоната/MgCO₃ није детектовано услед његове знатно ниже температуре разлагања, који се разлаже на температурама од 350 °C, у односу на CaCO₃, који се разлаже на температури од 800 °C [163,187]. Наиме, претпоставља се да се у случају MgVO400 узорка, MgCO₃ на температурама испод 400 °C разлаже до својих продуката, MgO и CO₂ (једначина 31), који даље реагују са V₂O₅ насталим из једначине 32, и формирају секундарне фазе (једначина 33 и 34). У температурном опсегу од 400 °C до 625 °C може се приметити благи пораст масе на ТГ кривој код оба узорка што је вероватно последица оксидације Mg_{0.01}V₂O₅ фазе и трансформације Mg₂V₂O₇ фазе до главне MgV₂O₆ фазе [188]. Изражени ендотермни максимум на 625 °C на ДТА кривама (слика 33б) одговара потпуном формирању главне MgV₂O₆ фазе [119,186,188].

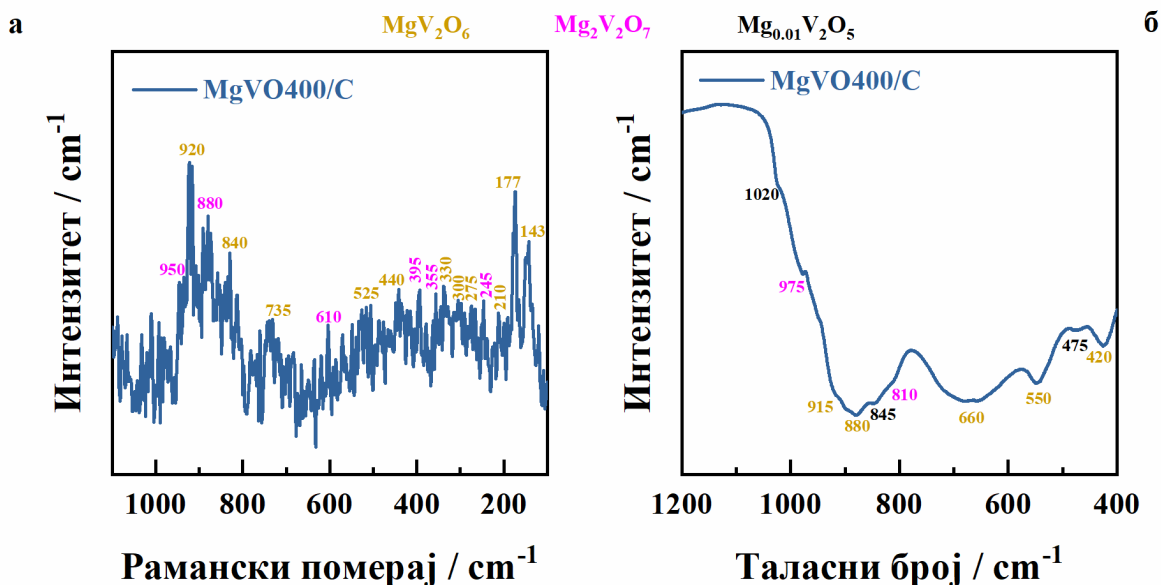
Сличан проценат MgV₂O₆ фазе као и нечистоћа добијен је за MgVO400 и MgVO400/C узорке, међутим услед мање величине кристалита MgVO400/C узорка, као и присуства угљеника (показан позитиван ефекат у случају CaVO400/C узорка), даља електрохемијска карактеризација биће урађена само за MgVO400/C узорак. Показано је да MgV₂O₆ (MgVO-НТ), добијен сличном синтезом из раствора и термички третиран на 550 °C, састоји се од микроагломерисаних честица које отежавају дифузију јона и самим тим показује низак струјни одговор [129]. Узорак MgVO700 добијен на већој температури од 700 °C, поседује већу величину кристалита у односу на остале MgVO узорке и по узору на CaVO700 и MgVO-НТ претпоставља се да и у овом случају електрична и јонска проводљивост MgVO700 ниска, услед чега неће бити испитиван електрохемијски.



Слика 33. Термичко понашање $MgVO400$ и $MgVO400/C$ узорака.

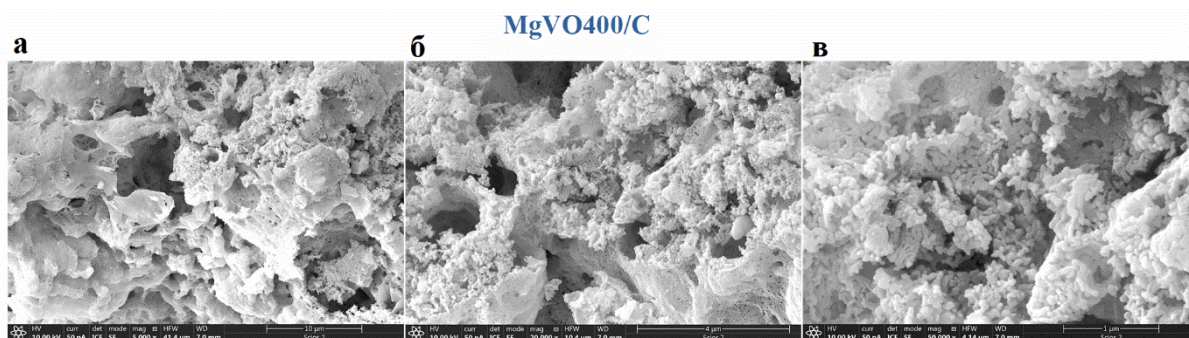
Раманска и инфрацрвена спектроскопија коришћене су у даљем испитивању квалитативног састава и структурне анализе нискотемпературног $MgVO$ композита, $MgVO400/C$. Рамански спектар $MgVO400/C$ приказан је на слици 34а, док је инфрацрвени спектар $MgVO400/C$ приказан на слици 34б. Угљеник добијен карбонизацијом сахарозе прекрива већински $MgVO400/C$ површину утичући на квалитет раманског спектра, услед чега вибрационе траке MgV_2O_6 и других присутних секундарних фаза ванадијум оксида не могу бити у потпуности идентификоване. Неке карактеристичне траке MgV_2O_6 фазе, [164,189], могу се идентификовати на око 920, 840, 735, 525, 440, 330, 300, 275, 210, 177 и 143 cm^{-1} (слика 34а). Трака на око 920 cm^{-1} потиче од вибрација терминалне $V=O$ везе, док траке на 840 cm^{-1} и 440 cm^{-1} потичу од антисиметричних и симетричних истежућих вибрација $V-O-V$ веза, редом. У раманском спектру могу се асигнирати и траке на око 735 cm^{-1} и 525 cm^{-1} које потичу од двоструких V_2O_2 „мост“ вибрација, са могућим померањем VO_3 група. Претпоставља се да модови испод 400 cm^{-1} потичу од савијања различитих VO група, $M^{II}O_6$ вибрација и спољашњих вибрација решетке. Траке секундарне фазе $Mg_2V_2O_7$, позициониране на око 950, 880, 610, 395, 355 и 245 cm^{-1} [189], такође се могу идентификовати у спектру $MgVO400/C$ (слика 34а). Траке $Mg_{0.01}V_2O_5$ позициониране на 994, 701, 527, 403, 284 cm^{-1} [190] нису детектоване у спектру композита што указује да је ова фаза углавном у унутрашњости тј. „булк“ магнезијум ванадијум-оксида. С друге стране, MgV_2O_6 и $Mg_2V_2O_7$ покривају површину $MgVO400/C$ електроде и директно ће бити изложене електролиту током електрохемијских испитивања.

Инфрацрвени спектар $MgVO$ узорка приказан је на слици 34б и садржи карактеристичне вибрационе траке слојевите структуре ванадата. Траке присутне у инфрацрвеном спектру потичу од вибрација $V=O$ веза, истежућих симетричних/асиметричних вибрација $V-O$ веза и „мост“ вибрација $V-O-V$ веза. Карактеристичне вибрационе траке MgV_2O_6 фазе [120,189] могу се видети у инфрацрвеном спектру $MgVO400/C$ узорка (слика 34б) и укључује пет вибрационих трака споменутих вибрација позиционираних на око 915, 880, 845, 660, 550 и 420 cm^{-1} . Карактеристичне траке $Mg_{0.01}V_2O_5$ фазе се појављују на око 1020 и 475 cm^{-1} [190], док високофреквентна вибрација приближно позиционирана на 975 cm^{-1} одговара $Mg_2V_2O_7$ фази. Назначене траке секундарних фаза могу се разликовати јер се јављају као самосталне траке. Остале вибрационе траке секундарних фаза: 842 и 601 cm^{-1} - $Mg_{0.01}V_2O_5$ фазе [190] и 917, 806, 655, 571 и 437 cm^{-1} - $Mg_2V_2O_7$ фазе [189,191] преклапају се са MgV_2O_6 вибрационим тракама. Инфрацрвене траке секундарних фаза су мањег релативног интензитета у композиту у односу на главну MgV_2O_6 фазу, што је у складу са израчунатим саставом фаза помоћу XRD методе у $MgVO400/C$ узорку.



Слика 34. Рамански, а), и инфрацрвени, б), спектар $MgVO400/C$ узорка.

СЕМ микрографије узорка $MgVO400/C$ показује агломерате (слика 35), на којима се налазе наносферичне/правоугаоне честице неправилног облика порозне структуре (слика 35в). Величина наночестица је 45–100 nm. Различити облици могу бити последица и мешовитог састава узорка. Растреситост честица и њихова порозност могу допринети дифузији јона кроз узорак и побољшати његове електрохемијске особине.



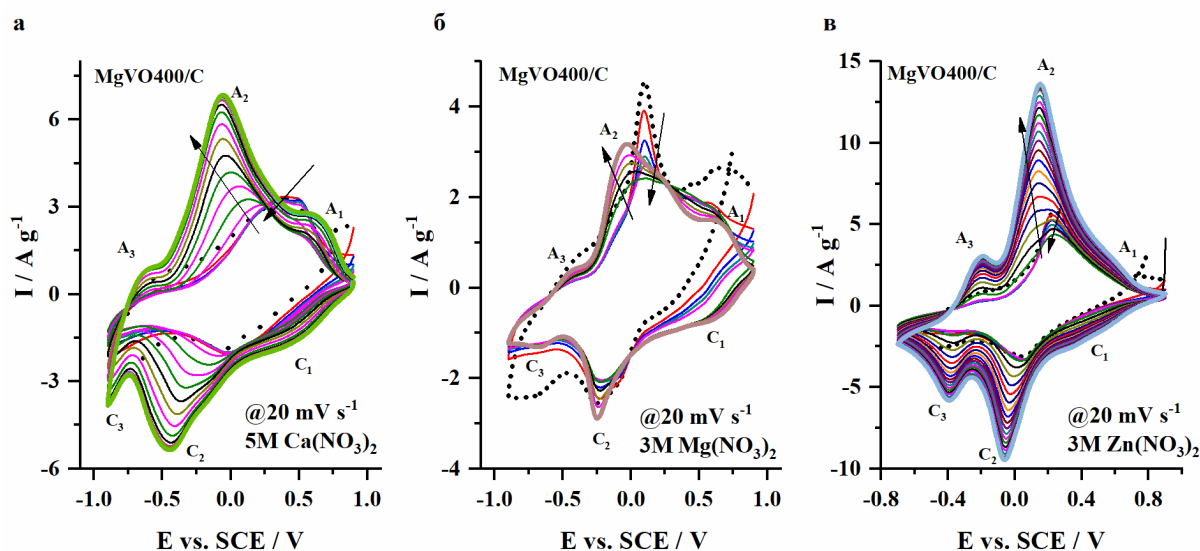
Слика 35. Микрографије $MgVO400/C$ узорка при увећању од 5000, а), 20000, б), и 50000, в).

4.6. Електрохемијска карактеризација оптимизованих $MgVO400/C$ узорка

Електрохемијско понашање $MgVO400/C$ узорка испитивано је у троелектродној ћелији цикличном волтаметријом у засићеним воденим растворима калцијум, магнезијум и цинк нитрата, 5 M $Ca(NO_3)_2$, 3 M $Mg(NO_3)_2$ и 3 M $Zn(NO_3)_2$, редом.

Цикловолтамограми $MgVO400/C$ узорка, испитиваног у три споменута електролита, снимани при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} приказани су на слици 36. Почетни цикловолтамограми свих узорка показују релативно висок струјни одговор (слика 36 цикловолтамограм означен испрекиданом црном линијом), што указује на повећану електричну и јонску проводљивост $MgVO400/C$ у односу на $CaVO400/C$ узорак. Током даљег почетног циклирања у свим електролитима може се приметити почетни пад струјног одговора до одређене дубине циклирања, испраћен променом боје раствора у жуту боју. Даљим циклирањем долази до померања A_2/C_2 редокс пара ка негативним потенцијалима и пораста струјног одговора. Споменуте промене у цикловолтамограмима током почетног циклирања

вероватно су последица реорганизације структуре MgVO400/C узорка током почетне уградње и изласка јона. Као што је већ споменуто у случају CaVO узорка, почетни пад струјног одговора може бити последица почетне измене Mg²⁺ јона из MgVO фаза и мултивалентних јона из електролита услед чега може доћи до преуређења структуре слојевитог ванадата и њеног делимичног нарушавања и растварања. Структурна нестабилност у овом случају може да буде последица и растварања секундарних, мање електрохемијски активних фаза, а може доћи и до аморфизације узорка, која може да наступи током складиштења мултивалентних јона [177]. Такође, присуство Mg²⁺ јона у структури узорка и његов излазак из структуре током почетних редокс процеса вероватно утиче негативно на структурне параметре MgVO фаза услед јаке Mg²⁺ интеракције са ванадатном околином [25]. Након одређеног броја циклуса струјни одговор свих цикловолтамограма MgVO400/C узорка постиже стабилну вредност (слика 36 цикловолтамограм означен болдираном линијом). Процес активације који се јавља током циклирања и у овом случају одговара постепеном ко-уласку протона, молекула воде и мултивалентних јона између слојева ванадата. На овај начин олакшава се дифузија мултивалентних, Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ јона и стабилизује се структура током даљег циклирања формирајући вероватно катјонски допирани MgVO400/C фазе. Електрохемијски настала фаза током даљег циклирања подлеже реверзибилним и стабилним редокс процесима уз промену оксидационог стања ванадијума [122].

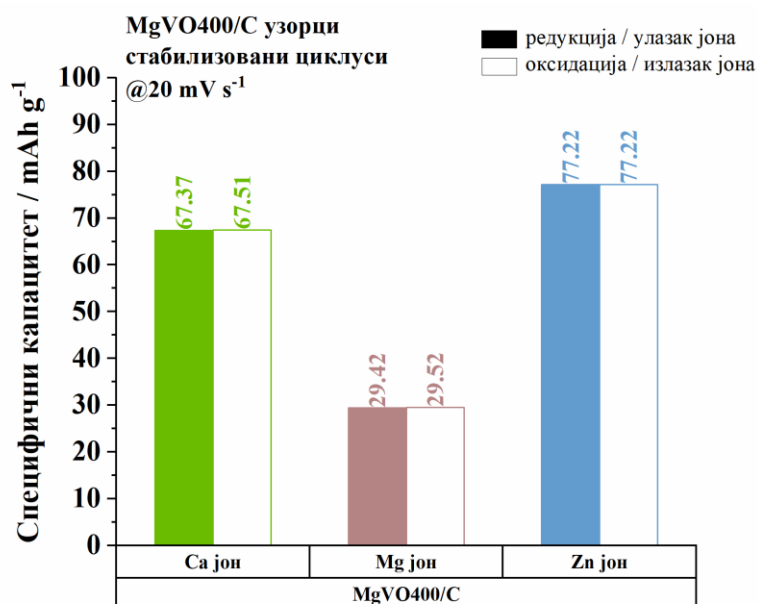


Слика 36. Циклично понашање MgVO400/C узорка до стабилизације мерене у 5 М Ca(NO₃)₂, а), 3 М Mg(NO₃)₂, б), и 3 М Zn(NO₃)₂, в), брзином поларизације од 20 mV s⁻¹.

И у овом случају најинтензивнија ко-уградња H₃O⁺/H⁺/H₂O врста из воденог раствора уочена је у случају 3 М Zn(NO₃)₂ електролита, који има најнижу рН вредност и највећу концентрацију протона. Сходно томе, у истом електролиту уочен је и најизраженији струјни одговор редокс пикова А₃/С₃, што указује на изражену ко-уградњу H₃O⁺/H⁺/H₂O врста у ванадатну структуру при негативнијим потенцијалима [122].

Стабилизоване цикловолтамограме свих узорка показују три јасно дефинисана редокс пара, означена као А₁/С₁, А₂/С₂ и А₃/С₃ (слика 36). Положај пикова нискотемпературног узорка композита у случају Ca(NO₃)₂ је +0,64/+0,40, -0,06/-0,45 V и -0,62/-0,89 V у односу на ЗКЕ, у случају Mg(NO₃)₂ је +0,65/+0,51, -0,03/-0,25 V и -0,43/-0,68 V у односу на ЗКЕ, док је у Zn(NO₃)₂ +0,62/+0,45, +0,15/-0,06 V и -0,20/-0,40 V у односу на ЗКЕ (означено као А₁/С₁, А₂/С₂ и А₃/С₃, редом). Редокс пикови одговарају процесу уградње/изласка мултивалентних јона Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺, редом и H₃O⁺/H⁺/H₂O врста из електролита у/из различите кристалографске позиције MgVO400/C структуре уз промену оксидационог стања ванадијума.

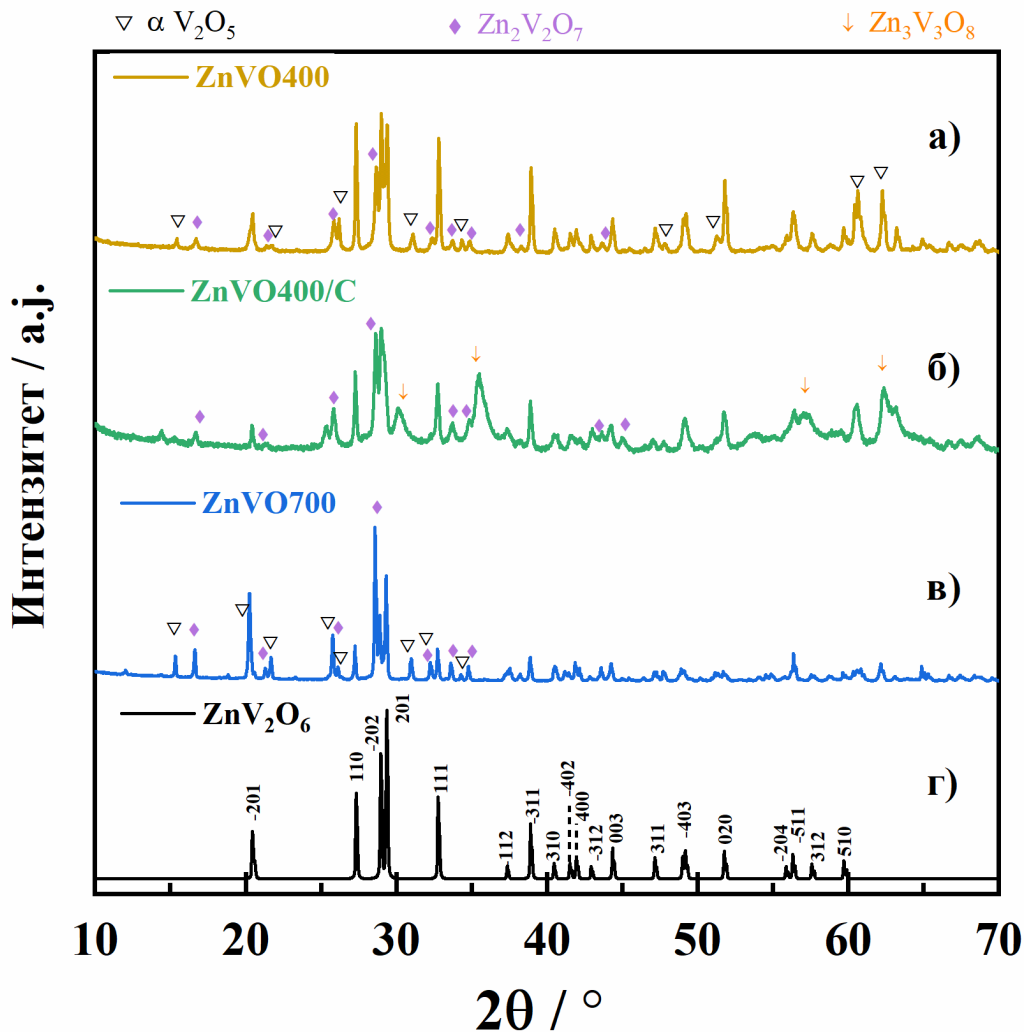
Стабилизирани специфични капацитети MgVO400/C узорка добијени током процеса редукције (уградња јона)/оксидације (излазак јона) износе: 67,37/67,51, 29,42/29,52 и 77,22/77,22 mAh g⁻¹ у воденом електролиту 5 M Ca(NO₃)₂, 3 M Mg(NO₃)₂ и 3 M Zn(NO₃)₂, редом (слика 37). И у случају MgVO400/C узорка може се приметити исти тренд специфичних капацитета, као и код CaVO400/C узорка. Највећи струјни одговори и специфични капацитети остварују се у воденим Zn²⁺ електролитима, што се приписује повољној десолватацији Zn²⁺ јона и израженој ко-уградњи H₃O⁺/H⁺/H₂O врста, док водени Ca²⁺ систем показује такође добре перформансе, али вероватно услед већег јонског пречника Ca²⁺ јона и отежане покретљивоати кроз ванадатну структуру, забележен је релативно нижи специфични капацитет (слика 37). Насупрот томе, у воденом Mg²⁺ електролиту добијен је најнижи капацитет, што је последица јаке солватације, отежане десолватације и јаке интеракција структурних и Mg²⁺ јона из електролита са ванадатном структуром, што ограничава њихову кинетику складиштења. Ови резултати такође указују да су електрохемијске перформансе магнезијум-ванадатних материјала у великој мери одређене јонским и солватним својствима мултивалентних јона у воденој средини.



Слика 37. Упоредни приказ стабилизованих вредности специфичних капацитета MgVO400/C узорка у испитиваним електролитима добијени при брзини поларизације од 20 mV s⁻¹.

4.7. Физичкохемијска карактеризација изабраних ZnVO узорак

ZnVO прекурсор добијен без подешавања pH суспензије термички је третиран у атмосфери ваздуха на температурама 400 и 700 °C и добијени су узорци ZnVO400 и ZnVO700. ZnVO400 узорак је затим мешан са 10 теж. % сахарозе и додатно термички третиран у атмосфери аргона на температури од 400 °C. Добијени композит означен је као ZnVO400/C. Ради испитивања утицаја температуре калцинације, као и присуства угљеника на хемијски састав ZnVO узорак, снимљени су дифрактограми ZnVO узорак (слика 38а–г) и помоћу њих је извршена структурна анализа.

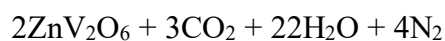
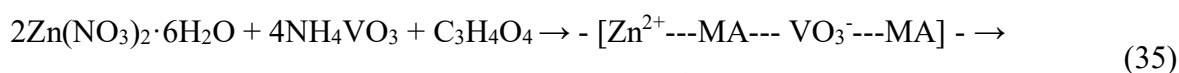


Слика 38. Дифрактограми синтетисаних ZnVO узорак: ZnVO400, а), ZnVO400/C, б), ZnVO700, в), и рефлексије моноклиничне ZnV₂O₆ фазе, г), узете из базе података, картица бр. 23–0757.

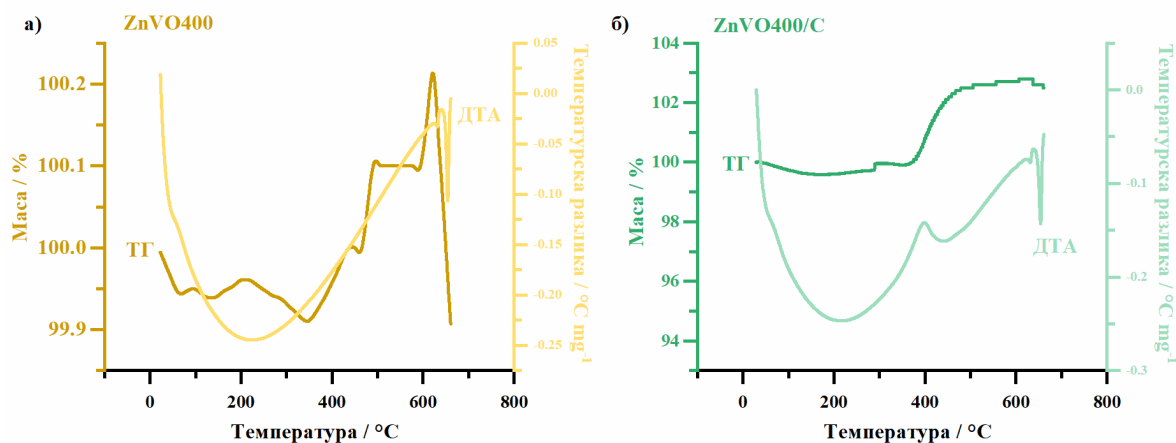
На основу добијених дифрактограма може се закључити да ZnVO узорци већински садрже главне рефлексије ZnV₂O₆ фазе моноклиничне кристалне решетке, просторне групе C2/m бр. 12, PDF картица #23–0757 (слика 38д). ZnVO400 узорак поред ZnV₂O₆ (60 теж. %), садржи и додатне кристалне фазе: Zn₂V₂O₇ (PDF # 36–0374, 26 теж. %) и α-V₂O₅ (PDF # 03–0207, 14 теж. %). Количина ZnV₂O₆ се минимално смањила у ZnVO400/C композиту и износи 58 теж. %, док је количина кристалних секундарних фаза: Zn₂V₂O₇ – 22 теж. % и Zn₃V₃O₈ – 20 теж. % (PDF # 31–1447). Такође, у овом случају присуство угљеника довело је до трансформације присутних ванадијум-оксидних фаза (посебно α-V₂O₅ фазе) у Zn₃V₃O₈ фазу. За разлику од високотемпературних узорка CaVO700 и MgVO700, који се састоје из чисте MV₂O₆ фазе, ZnVO700 узорак поред ZnV₂O₆ (44 теж. %) садржи и секундарне фазе: Zn₂V₂O₇

(37 теж. %) и α - V_2O_5 (19 теж. %) (слика 38в). Величина кристалита ZnV_2O_6 фазе у узорцима $ZnVO400$, $ZnVO400/C$ и $ZnVO700$ износи 45, 23 и 60 nm, редом.

И у овом случају, упркос подешеној стехиометрији ZnV_2O_6 , реакција комплексирања није потпуно ефикасна (једначина 35), и вишак реактаната подлеже секундарним реакцијама (једначине 37–40), формирајући $Zn_2V_2O_7$ и α - V_2O_5 као секундарне фазе које су стабилне на ниским температурама од 400 °C. На већој температури калцинације од 700 °C, садржај секундарних фаза расте док садржај главне ZnV_2O_6 фазе опада. У случају синтезе $ZnVO$ узорка може се закључити да услови и исход синтезе није исти као у случају $CaVO$ и $MgVO$ узорка. Према литератури, формирање ZnV_2O_6 из раствора праћено је формирањем секундарних ванадијум-оксидних фаза ($Zn_2V_2O_7$ и α - V_2O_5) које су стабилне све до температуре од 564 °C када реагују и започињу трансформацију у ZnV_2O_6 фазу (једначина 40) [106]. Високо кристална и чиста ZnV_2O_6 фаза формира се на 627 °C, али термички је стабилна само до 649 °C тј. до његове тачке топљења [106].



Термогравиметријска и диференцијална термијска анализа (ТГ/ДТА) коришћена је за испитивање термичког понашања $ZnVO$ узорка термички третираних на 400 °C, $ZnVO400$ и $ZnVO400/C$ (слика 39). Почетни губитак масе $ZnVO400$ и $ZnVO400/C$ узорка до температуре око 150–200 °C (слика 39а) и у овом случају одговара ослобађању површински везане воде и воде уграђене између слојева цинк ванадијум-оксидне структуре. У случају синтезе $ZnVO$ узорка, формирање карбоната, $ZnCO_3$, ни у овом случају није детектовано услед знатно ниже температуре разлагања. $ZnCO_3$ се разлаже на знатно нижим температурама од 260 °C у поређењу са $CaCO_3$, који се разлаже на температурама од 800 °C [163,192]. Наиме, претпоставља се да у случају $ZnVO400$ узорка $ZnCO_3$ на температурама испод 400 °C разлаже до својих продуката, ZnO и CO_2 (једначина 38), који даље реагују са V_2O_5 насталим из једначине 36, и формирају секундарне фазе (једначина 39). У случају $ZnVO400/C$ композита долази и до сагоревања угљеника, што је испраћено појавом егзотермног максимума на око 400 °C на ДТА кривој (слика 39б). Међутим, одговарајући пад масе није уочен, услед паралелног процеса оксидације који доводи до пораста масе. Наиме, у температурном опсегу од 400 °C до 630 °C може се приметити пораст масе на ТГ кривој код оба узорка што је вероватно последица оксидације V_2O_5 фазе и трансформације $Zn_2V_2O_7$ до ZnV_2O_6 фазе код $ZnVO400$ и оксидације $Zn_3V_3O_8$ фазе и трансформације $Zn_2V_2O_7$ до ZnV_2O_6 фазе код $ZnVO400/C$ [106,193]. Код оба узорка могу се препознати ендотермни максимум нижег интензитета на 630 °C (слика 39), који одговара разлагању секундарних $Zn_2V_2O_7$ и α - V_2O_5 фаза и формирању главне ZnV_2O_6 фазе (једначина 40), и интензивни ендотермни максимум на 650 °C (слика 39), који одговара разлагању ZnV_2O_6 фазе до $Zn_2V_2O_7$ и α - V_2O_5 (једначина 41) [106]. У случају испитиваних узорка температура од 400 °C није обезбедила висок садржај чисте ZnV_2O_6 фазе, а температура од 700 °C довела је до разлагања ZnV_2O_6 фазе.

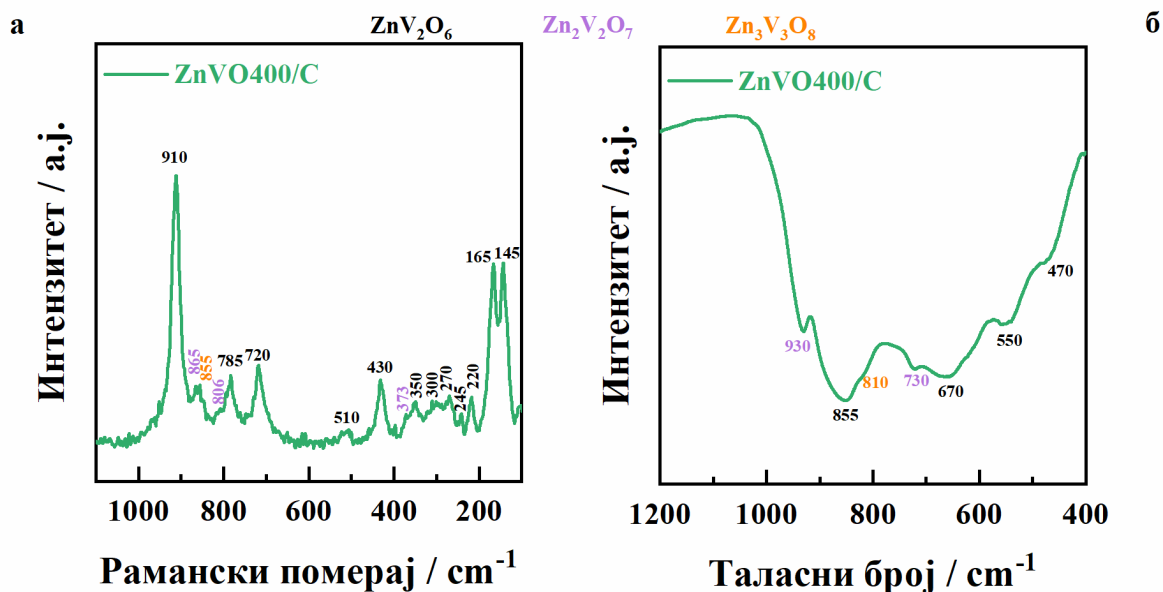


Слика 39. Термичко понашање $ZnVO400$, а), и $ZnVO400/C$, б), узорка.

Сличан проценат ZnV_2O_6 фазе као и секундарних фаза добијен је за $ZnVO400$ и $ZnVO400/C$ узорак, међутим услед мање величине кристалита $ZnVO400/C$ узорка, као и присуство угљеника (показан позитиван ефекат у случају $CaVO400/C$ узорка), даља електрохемијска карактеризација биће урађена само за $ZnVO400/C$ узорак. Због знатно мањег процента главне ZnV_2O_6 фазе, узорак $ZnVO700$ неће бити електрохемијски испитиван.

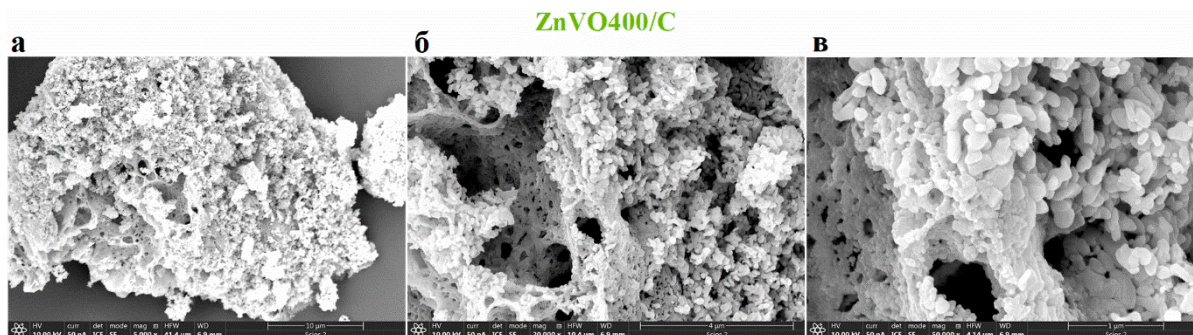
Раманска и инфрацрвена спектроскопија коришћене су у даљем испитивању квалитативног састава и структурне анализе нискотемпературног композита $ZnVO400/C$. Рамански и инфрацрвени спектар $ZnVO400/C$ приказан је на слици 40. Карактеристичне траке ZnV_2O_6 фазе, $[106]$, могу се идентификовати на око $910, 785, 720, 510, 430, 350, 300, 270, 245, 220, 165$ и 145 cm^{-1} (слика 40а). Трака на око 910 cm^{-1} потиче од симетричних истежућих вибрација терминалне $V=O$ везе уз мањи допринос симетричних истежућих вибрација $V-O$ „мост“ веза, док трака на око 785 cm^{-1} потиче од антисиметричних истежућих вибрација $V-O-V$ веза. У раманском спектру могу се препознати и траке на око $720, 510, 430$ и 350 cm^{-1} које потичу од истежућих $V-O$ „мост“ вибрација, док вибрације на око 430 и 350 cm^{-1} потичу и од савијања различитих $O-V-O$ група. Вибрације на око $270, 245$ и 220 cm^{-1} такође потичу од савијања различитих $O-V-O$ група, док вибрација на око 300 cm^{-1} и вибрације испод 200 cm^{-1} потичу од вибрација кристалне решетке. Траке секундарних фаза $Zn_2V_2O_7$ и $Zn_3V_3O_8$ позиционирани на око $865, 805$ и 373 cm^{-1} и 855 cm^{-1} , редом $[194]$ и $[195]$, такође се могу идентификовати у спектру $ZnVO400/C$ (слика 40а). Траке $Zn_2V_2O_7$ фазе: $912, 515$ и 243 cm^{-1} $[194]$ и $Zn_3V_3O_8$ фазе: 915 cm^{-1} $[195]$ због преклапања са тракама ZnV_2O_6 фазе нису детектоване у спектру композита. Због релативно ниског интензитета трака које потичу од секундарних ванадијум-оксидних фаза у односу на траке ZnV_2O_6 фазе, ZnV_2O_6 фаза се у највећој мери налази на површини узорка и у највећој мери ће бити изложена електролиту током електрохемијских испитивања.

Инфрацрвени спектар $ZnVO400/C$ узорка приказан је на слици 40б и приказују карактеристичне вибрационе траке слојевите структуре ванадата. Траке присутне у инфрацрвеном спектру потиче од вибрација $V=O$ веза, истежућих симетричних/асиметричних вибрација $V-O$ веза и „мост“ вибрација $V-O-V$ веза. Карактеристичне вибрационе траке ZnV_2O_6 фазе $[136,196]$ могу се видети на инфрацрвеном спектру $ZnVO400/C$ узорка (слика 40б) и укључује пет вибрационих трака споменутих вибрација на око $855, 670, 550,$ и 470 cm^{-1} . Карактеристичне траке $Zn_2V_2O_7$ фазе се појављују на око 930 и 730 cm^{-1} $[197]$ и могу се разликовати јер се јављају као самосталне траке. Остале вибрационе траке секундарних фаза: 780 и 470 cm^{-1} $Zn_2V_2O_7$ фазе $[197]$ и $847, 799, 675$ и 550 cm^{-1} $Zn_3V_3O_8$ фазе $[198]$ преклапају са ZnV_2O_6 вибрационим тракама. Инфрацрвене траке секундарних фаза су мањег релативног интензитета у композиту у односу на главну ZnV_2O_6 фазу, што је у складу са израчунатим саставом фаза помоћу XRD методе у $ZnVO400/C$ узорку.



Слика 40. Рамански и инфрацрвени спектар ZnVO400/C узорка.

SEM микрографије узорака ZnVO400/C (слика 41а–в) показује агломерате наносферичних и правоугаоних честица неправилног облика, изразито порозне структуре. Величина наночестица је 80–150 nm. Различити облици честица могу бити и у овом случају последица мешовитог састава узорка. Такође, растреситост честица и њихова порозност могу допринети дифузији јона кроз структуру ZnVO и побољшати његове електрохемијске особине.



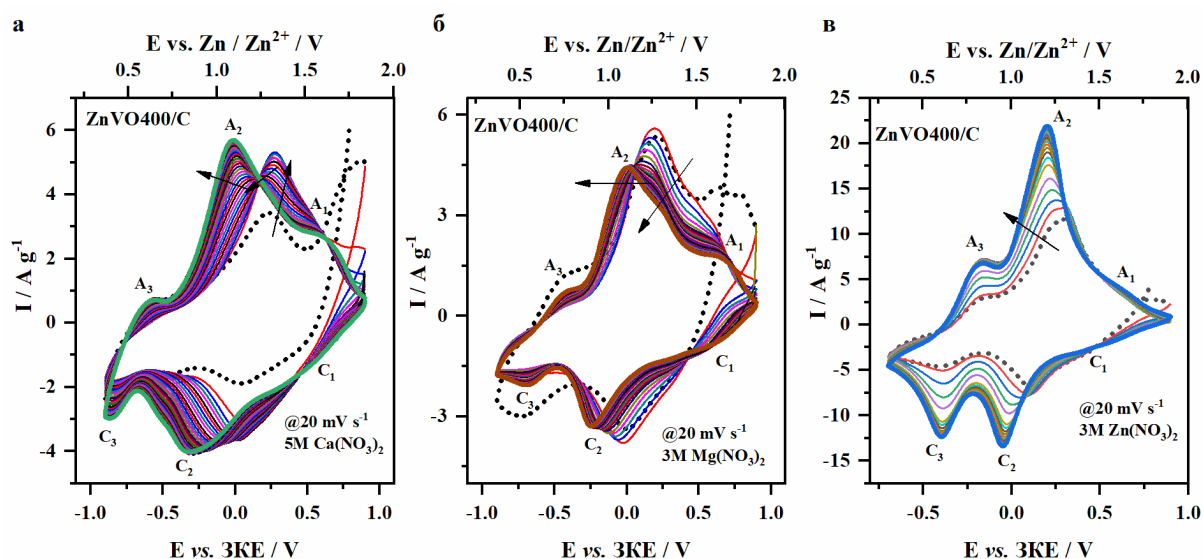
Слика 41. Микрографије ZnVO400/C узорка при увећању од 5000, а), 20000, б), и 50000, в).

4.8. Електрохемијска карактеризација оптимизованих ZnVO400/C узорка

Електрохемијско понашање ZnVO400/C узорка испитивано је у троелектродној ћелији цикличном волтаметријом у засићеним воденим растворима калцијум, магнезијум и цинк нитрата, 5 M Ca(NO₃)₂, 3 M Mg(NO₃)₂ и 3 M Zn(NO₃)₂, редом.

Цикловолтамограми ZnVO400/C узорка, испитиваног у три споменута електролита, снимани при брзини поларизације од 20 mV s⁻¹, приказани су на слици 42. Почетни цикловолтамограми у свим електролитима показују релативно висок струјни одговор (цикловолтамограм означен испрекиданом црном линијом), што указује на повећану електричну и јонску проводљивост ZnVO400/C узорка у односу на CaVO400/C. Током даљег циклирања може се приметити постепен пораст струје цикловолтамограма мерених у 5 M Ca(NO₃)₂ и 3 M Zn(NO₃)₂ (слика 42а,в), док се код цикловолтамограма мерених у 3 M Mg(NO₃)₂ може приметити почетни пад струјног одговора до одређене дубине циклирања (слика 42б). Код свих електролита уочено је померање A₂/C₂ редокс пикова ка негативним потенцијалима

током циклирања, што је вероватно последица реорганизације структуре ZnVO400/C узорка током почетне уградње и изласка јона/врста из електролита. Као што је већ споменуто у случају CaVO узорка, почетни пад струјног одговора може се повезати са почетном изменом Zn²⁺ јона из ZnVO фаза и Mg²⁺ јона из електролита услед чега може доћи до преуређења структуре слојевитог ванадата и њеног делимичног нарушавања, праћеног растварањем ванадијума у електролиту. Структурна нестабилност у овом случају може да буде повезана и са растварања секундарних, мање електрохемијски активних фаза, а такође могуће је да током складиштења мултивалентних јона [177] дође и до аморфизације ZnVO400/C узорка. Након одређеног броја циклуса струјни одговор свих цикловолтамограма ZnVO400/C узорка постиже стабилну вредност (слика 42, цикловолтамограм означен болдованом линијом). Процес активације који се јавља током почетног циклирања и у овом случају одговара постепеној ко-уградњи протона, молекула воде и мултивалентних јона између слојева ванадата. На овај начин олакшава се дифузија мултивалентних, Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ јона и стабилизује се структура током даљег циклирања формирајући вероватно катјонски допирани ZnVO400/C фазе које током даљег циклирања подлежу реверзибилним и стабилним редокс процесима уз промену оксидационог стања ванадијума.



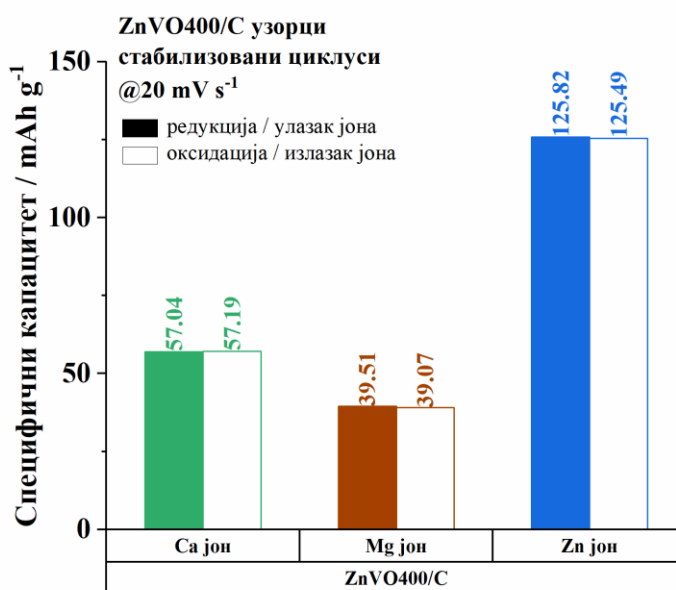
Слика 42. Циклично понашање ZnVO400/C узорка до стабилизације мерене у 5 M Ca(NO₃)₂, а), 3 M Mg(NO₃)₂, б), и 3 M Zn(NO₃)₂, в), брзином поларизације од 20 mV s⁻¹.

И у овом случају најинтензивнија ко-уградња H₃O⁺/H⁺/H₂O врста из воденог раствора уочена је у случају 3 M Zn(NO₃)₂ електролита, који има најнижу рН вредност и највећу концентрацију протона. Сходно томе, у истом електролиту уочен је и најизраженији струјни одговор редокс пикова А₃/С₃, што указује на изражену ко-уградњу H₃O⁺/H⁺/H₂O врста у ванадатну структуру при негативнијим потенцијалима [199].

Стабилизовани цикловолтамограми свих узорка показују три дефинисана редокс пара, означена као А₁/С₁, А₂/С₂ и А₃/С₃ (слика 42). Положај пикова нискотемпературног узорка композита у случају Ca(NO₃)₂ је +0,61/+0,43, -0,01/-0,32 V и -0,58/-0,86 V у односу на ЗКЕ, у случају Mg(NO₃)₂ је +0,65/+0,45, 0,00/-0,24 V и -0,43/-0,69 V у односу на ЗКЕ, док је у случају Zn(NO₃)₂: +0,66/+0,44, +0,20/-0,05 V и -0,16/-0,39 V у односу на ЗКЕ (означено као А₁/С₁, А₂/С₂ и А₃/С₃, редом). Редокс пикови одговарају процесу уградње/изласка мултивалентних Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ јона и H₃O⁺/H⁺/H₂O врста из електролита у/из различите кристалографске позиције ZnVO400/C структуре услед чега долази до промене оксидационог стања ванадијума.

Стабилизовани специфични капацитети ZnVO400/C узорка добијени током процеса редукције (уградња јона)/оксидације(излазак јона) износе: 57,04/57,19, 29,51/39,07 и

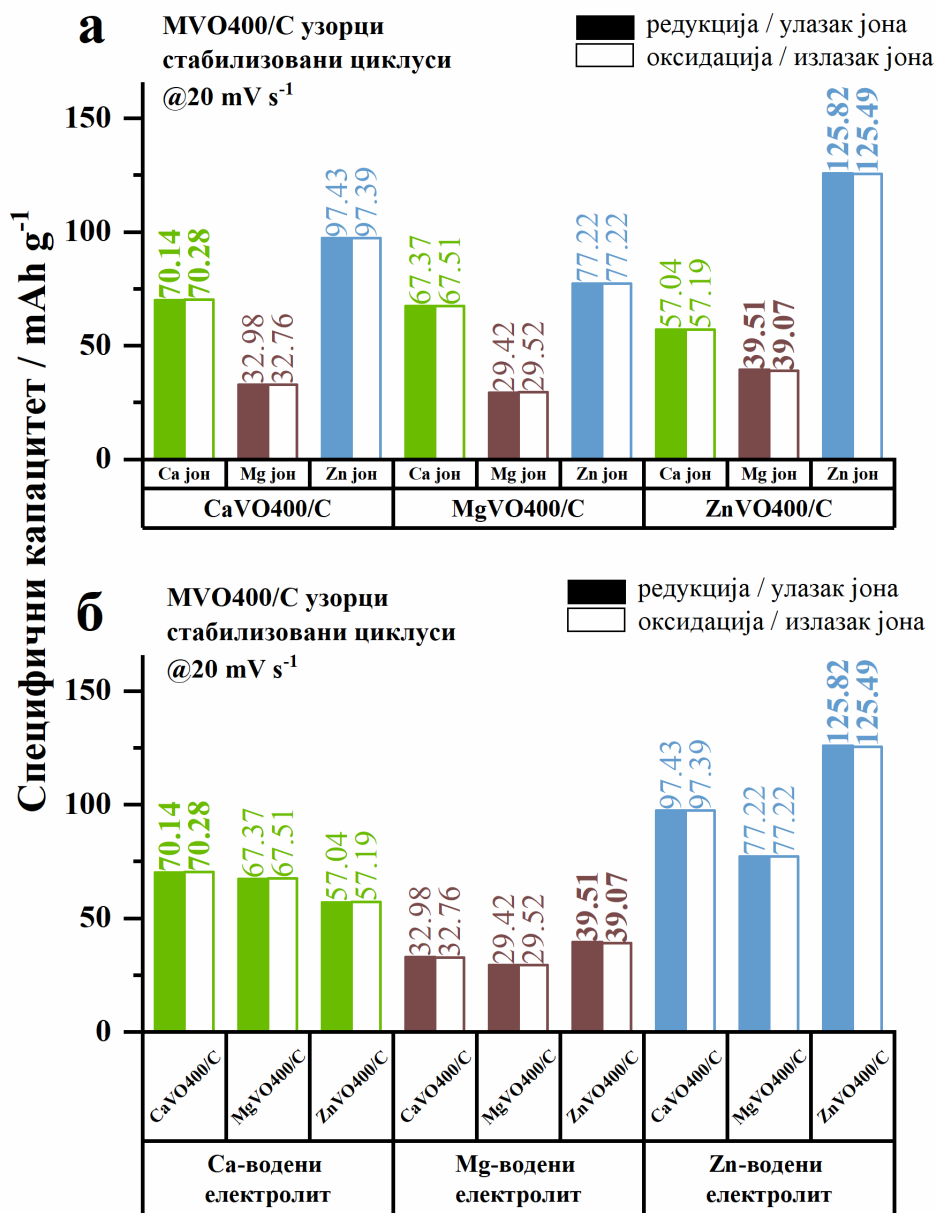
125,82/125,49 mAh g⁻¹ у воденом електролиту 5 М Ca(NO₃)₂, 3 М Mg(NO₃)₂ и 3 М Zn(NO₃)₂, редом, слика 43. И у случају ZnVO400/C узорка може се приметити исти тренд специфичних капацитета, као и код CaVO400/C и MgVO400/C узорка. Највећи струјни одговори и специфични капацитети остварују се у воденим Zn²⁺ електролитима, што се приписује повољној солватацији/десолватацији Zn²⁺ јона, најнижој рН вредности електролита и интензивној ко-уградњи H₃O⁺/H⁺/H₂O врста. Водени Ca²⁺ систем показује нешто слабије перформансе што је вероватно последица већег јонског пречника Ca²⁺ јона и отежане покретљивости кроз ванадатну структуру. Насупрот томе, у воденом Mg²⁺ електролиту добијен је најнижи капацитет, што је последица јаке солватације, отежане десолватације и ограничене дифузије Mg²⁺ јона кроз кристалну структуру оксида. Ови резултати такође указују да су електрохемијске перформансе цинк-ванадатних материјала у великој мери одређене величином јона и солватним својствима мултивалентних јона у воденој средини



Слика 43. Упоредни приказ стабилзованих вредности специфичних капацитета ZnVO400/C узорка у испитиваним електролитима добијени при брзини поларизације од 20 mV s⁻¹.

4.9. Специфични капацитети MVO400/C узорка у испитиваним електролитима

На основу свих добијених резултата (слика 44а,б) може се закључити да највећи струјни одговори и специфични капацитети код свих MVO400/C узорка остварују се у воденим Zn²⁺ електролитима (97,43/97,39, 77,22/77,22 и 125,82/125,49 mAh g⁻¹ за CaVO400/C, MgVO400/C и ZnVO400/C, редом), што се приписује повољној солватацији/десолватацији Zn²⁺ јона, најнижој рН вредности електролита и интензивној ко-уградњи H₃O⁺/H⁺/H₂O врста. Водени Ca²⁺ систем показује нешто ниже вредности струјних одговора и специфичних капацитета (70,14/70,28, 67,37/67,51 и 57,04/57,19 mAh g⁻¹ за CaVO400/C, MgVO400/C и ZnVO400/C, редом), што је вероватно последица већег јонског пречника Ca²⁺ јона и његове отежане покретљивости кроз ванадатну структуру. Насупрот томе, у воденом Mg²⁺ електролиту добијени су најнижи специфични капацитети (32,98/32,76, 29,42/29,52 и 39,51/39,07 mAh g⁻¹ за CaVO400/C, MgVO400/C и ZnVO400/C, редом), што је последица јаке солватације, отежане десолватације и ограничене дифузије Mg²⁺ јона. Ови резултати сугеришу да су електрохемијске перформансе слојевитих ванадата у великој мери одређене јонским и солватним својствима мултивалентних јона у воденој средини.



Слика 44. Упоредни приказ стабилованих вредности специфичних капацитета MVO400/C узорка у испитиваним електролитима добијени при брзини поларизације од 20 mV s⁻¹.

Тип метала М такође има пресудан утицај на растојање између слојева, дефекте у материјалу и распоред редокс-активних места, што директно утиче на електрохемијске перформансе попут специфичног капацитета, стабилности капацитета при високим густинама струје и дуготрајне цикличне стабилности материјала. На основу добијених електрохемијских резултата MVO400/C узорка у три испитивана мултивалентна водена електролита показано је да електрохемијска уградња Ca²⁺ и Zn²⁺ јона најповољнија када је у ванадатну структуру уграђен исти катјон (слика 44). Наиме, CaVO400/C најбоље складишти Ca²⁺ јоне, а ZnVO400/C најбоље складишти Zn²⁺ јоне. Хемијски уграђен калцијум у случају CaVO400/C и цинк у случају ZnVO400/C најбоље одговарају по величини, густини наелектрисања и структурним карактеристикама ванадатне структуре потребним за брз и реверзибилан уградња и излазак Ca²⁺, односно Zn²⁺ јона. Са друге стране, и други хемијски уграђени катјони у ванадатну структуру, магнезијум (MgVO400/C) и цинк (ZnVO400/C) у случају складиштења Ca²⁺ јона и калцијум (CaVO400/C) и магнезијум (MgVO400/C) у случају складиштења Zn²⁺ јона (слика 44) повољно утичу на структуру ванадата приликом складиштења Ca²⁺, односно Zn²⁺ јона, што

резултује релативно високим струјним одговорима и специфичним капацитетима. У случају Mg^{2+} јона, најнижи специфични капацитет складиштења Mg^{2+} јона добијени је за узорак $MgVO_4/00/C$, односно у случају када је магнезијум и хемијски уграђен у структуру ванадата (слика 44). Mg^{2+} јони због највеће густине наелектрисања (табела 6) релативно јако интерагују са кисеоничним групама унутар ванадатне структуре [25,76], што доводи до смањења растојања између слојева и повећања енергетске баријере за дифузију Mg^{2+} јона кроз ванадатну решетку. Као последица свега структура садржи мање доступних дифузионих путева, као и мањи број доступних редокс-активних места за складиштење Mg^{2+} јона из електролита. Насупрот томе, у $CaVO$ и $ZnVO$ системима Ca^{2+} и Zn^{2+} јони имају ниже вредности густине наелектрисања (табела 6) и слабије интерагују са кисеоничним групама унутар ванадатне структуре, што доводи до већег растојања између слојева и омогућавају лакшу дифузију Mg^{2+} јона. Због тога $CaVO_4/00/C$ и $ZnVO_4/00/C$ показују нешто веће специфичне капацитете у воденом Mg^{2+} електролиту, али услед јаке солватације Mg^{2+} јона и споре дифузије кроз ванадатну структуру и те вредности специфичних капацитета остају ниске.

За даље истраживање одабрани су водени електрохемијски системи са Ca^{2+} и Zn^{2+} јона због добијених високих вредности специфичних капацитета свих $MVO_4/00/C$ узорака (слика 44). Највећи проценат MV_2O_6 фазе у композитним узорцима пронађен је у случају композита калцијум ванадијум-оксида, $CaVO_4/00/C$. Услед тога, $CaVO_4/00/C$ је даље подвргнут детаљној електрохемијској и физичкохемијској карактеризацији ради разумевања механизма складиштења јона у воденим електролитичким растворима 5 М $Ca(NO_3)_2$ и 3 М $Zn(NO_3)_2$. Такође, испитане су и електрохемијске перформансе $CaVO_4/00/C$ узорка у споменутих електролитима.

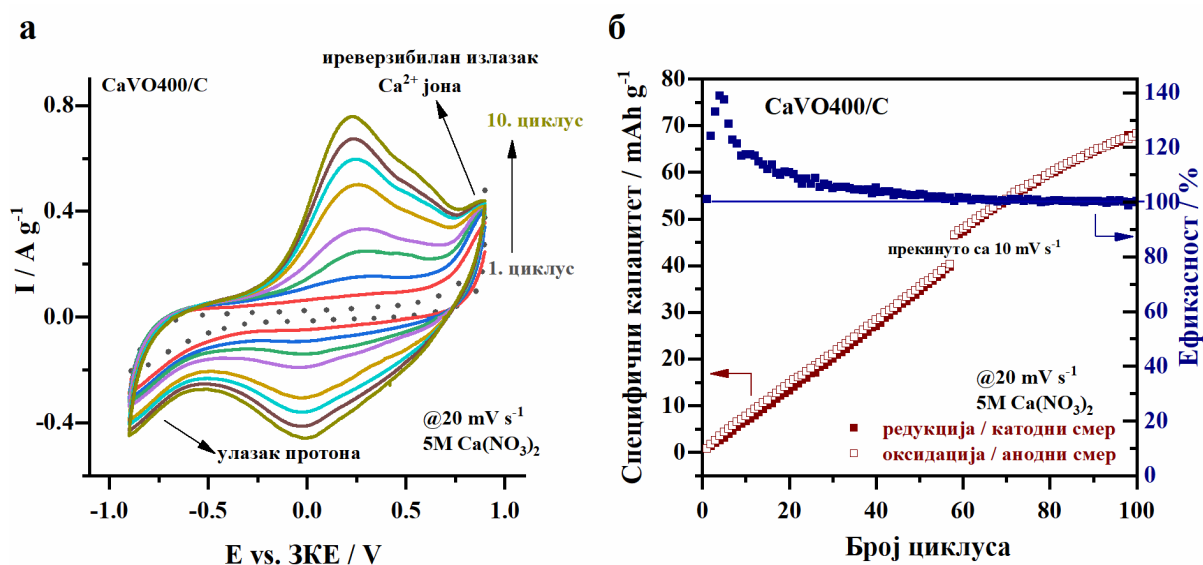
4.10. Композит $CaVO_4/00/C$: Механизам складиштења Ca^{2+} и Zn^{2+} јона из водених електролитичких раствора и електрохемијске перформансе

4.10.1. Механизам складиштења Ca^{2+} и Zn^{2+} јона

4.10.1.1. Водени 5 М $Ca(NO_3)_2$ електролит

Цикличном волтаметријом показано је да почетно циклирање свих MVO узорака, па и $CaVO_4/00/C$ узорка, у воденим електролитима на бази калцијумових, магнезијумових и цинкових соли, праћено порастом струјног одговора. Да би се разумео посматрани процес активације, пажљиво су анализирани $CaVO_4/00/C$ цикловолтамограми током првих 10 циклуса (слика 45а). Редокс пикови комозита постепено се појављују током првих 10 циклуса, чији струјни одговор расте током циклирања и чији се положај помера ка негативнијим потенцијалима. Поред тога, примећена је и појава редокс пика са релативно ниским струјним одговором на потенцијалу око +0,9 V у односу на ЗКЕ, непосредно пре потенцијала на ком долази до интензивног издвајања кисеоника оксидацијом молекула воде (слика 45а). Појава пика указује да током процеса оксидације (анодни смер поларизације) одређен део Ca^{2+} јона иреверзибилно излази из структуре калцијум ванадијум-оксида [175,176]. Након тога, при циклирању у катодном смеру може се приметити појављивање „таласа“ на граничним негативним потенцијалима на којима долази до уградње протона. Претпоставља се да након изласка Ca^{2+} јона из структуре (анодни смер) настају слободна места у кристалној решетки, која се заузимају протонима, H^+ , и/или хидронијум јонима, H_3O^+ , из воденог електролита (катодни смер). Такође, током почетног циклирања примећена је и разлика између укупног анодног и катодног специфичног капацитета (слика 45б), при чему је анодни капацитет незнатно већи. Истовремено, површина испод A_3 пика је мања него површина испод S_3 пика, (код близу стабилованих и стабилованих цикловолтамограма на слици 20б), што указује на делимично „заробљавање“ H^+/H_3O^+ јона у слојевиту структуру калцијум ванадијум-оксида. Услед тога, већи анодни капацитет може се приписати иреверзибилном изласку дела Ca^{2+} јона

из CaVO структуре. Са даљим циклирањем разлика специфичних капацитета се смањује и око 50. циклуса постаје занемарљива (слика 45б), што одговара завршеној $\text{Ca}^{2+} - \text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ измени јона у структуру. На одређеној дубини циклирања претпоставља се да се формира нова електрохемијски активна фаза $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$, где x одговара делу ослобођених Ca^{2+} јона. Како се сматра да је уградња $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ јона такође иреверзибилне природе, може се закључити да је новонастала $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$ фаза допирана протонима. Као резултат тога, електрохемијски формирана протонувана $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$ фаза показује високу електрохемијску активност за реверзибилна уградња и ослобађање Ca^{2+} јона, што се огледа у јасно дефинисаним редокс пиковима на стабилованим цикловолтамограмима (слика 20б) и кулоновској ефикасности од скоро 100% (слика 45б).



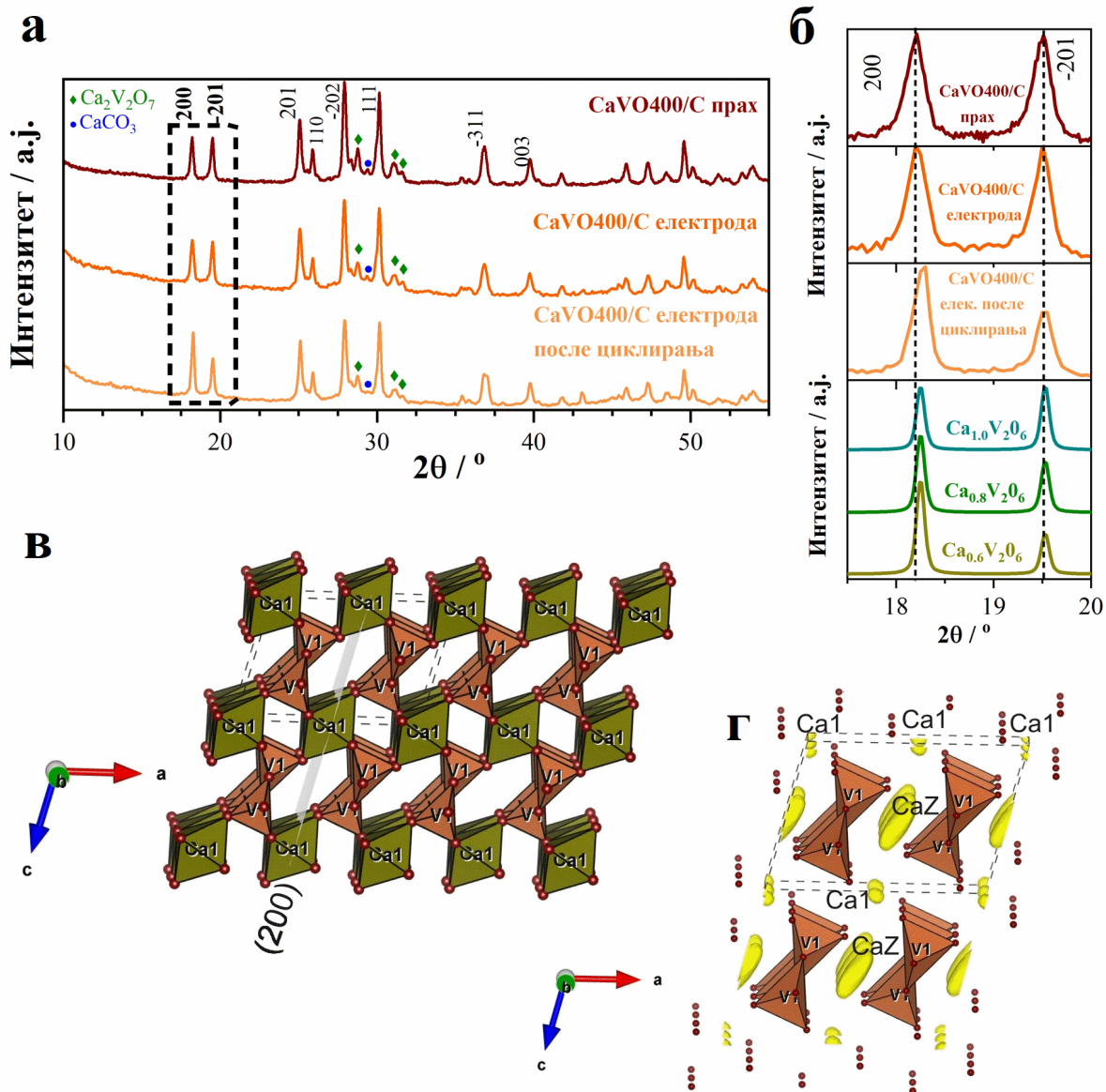
Слика 45. Цикловолтамограми CaVO400/C узорка током првих 10 циклуса мерених у $5 \text{ M Ca(NO}_3)_2$ брзином поларизације од 20 mV s^{-1} , а), и специфични капацитет CaVO400/C током оксидације/анодни смер и редукције/катодни смер (лева у-скала), као и кулонска ефикасност (десна у-скала) изражена у %, а израчуната преко израза: (специфични анодни/катодни капацитет) $\times 100\%$, б). Кулонска ефикасност је израчуната за првих 100 циклуса у $5 \text{ M Ca(NO}_3)_2$ брзином поларизације од 20 mV s^{-1} .

Како би се испитале структурне промене узорка пре и након пораста струјног одговора коришћене су додатне методе карактеризације електроде са CaVO400/C узорком. Примећено је и да се током почетног циклирања мења боја електролита из безбојне у жуту боју, што је такође детаљније разматрано у наредним поглављима.

4.10.1.1.1. *Ex-situ* XRD

Дифрактограм CaVO400/C електроде снимљен је пре и након електрохемијског мерења и упоређен је са дифрактограмом CaVO400/C узорка (слика 46а). Након електрохемијског испитивања, рефлексије које одговарају главној CaV_2O_6 фази остају очуване, што доказује добру структурну стабилност CaV_2O_6 фазе са моноклиничном C2/m кристалном решетком. Уочене су само мање промене у релативном односу интензитета рефлексија (200) и (-201), као и мање померање рефлексије (200) ка већим угловима 2θ (слика 46б). Померање (200) рефлексије са $2\theta \approx 18,19^\circ$ на $2\theta \approx 18,28^\circ$ одговара смањењу међураванског растојања, d_{200} , између (200) равни са око $\approx 4,88 \text{ \AA}$ на око $\approx 4,85 \text{ \AA}$, у складу са Браговим законом [146]. Као последица ових промена, параметри јединичне ћелије CaV_2O_6 структуре пре и после електрохемијских мерења показују одређене разлике, што је приказано у табели 7. Интензитет рефлексија које одговарају CaCO_3 фази значајно је смањен након циклирања и може се

повезати са растварањем ове фазе у воденој средини. Насупрот томе, рефлексије које одговарају $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фази су остале готово непромењене, што указује на њену електрохемијску неактивност, о чему ће бити више речи у наставку текста.



Слика 46. Дифрактограми CaVO400/C узорка и електроде пре електрохемијских мерења и CaVO400/C електроде после електрохемијских мерења, а), и увећан приказ (200) и (-201) рефлексија, б); полиедарска структура CaV_2O_6 фазе $C2/m$ просторне групе, в), и BVS мапа кретања Ca^{2+} јона унутар CaV_2O_6 структуре, г); BVS запремине дефинисане су са грешком од $\pm 0,15$ запреминских јединица услед +2 валенце калцијумових јона.

Табела 7. Параметри решетке $C2/m$ CaV_2O_6 пре и после циклрања.

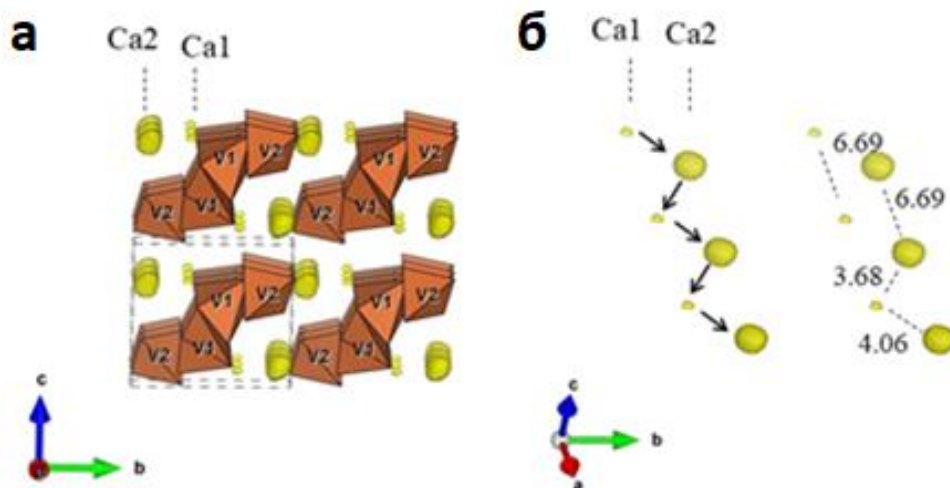
Параметар	CaV_2O_6 пре циклрања	$\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_6$ после циклрања
a (Å)	10,06	10,05
b (Å)	3,67	3,67
c (Å)	7,04	7,04
β (°)	104,82	104,85
Запремина (Å ³)	251,27	250,99

Дифрактограм CaVO400/C електроде снимљен је након завршетка електрохемијских мерења, односно након оксидације (анодни смер поларизације) до +0,9 V у односу на ЗКЕ. Због тога се може претпоставити да су све врсте (Ca^{2+} , H_2O и $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$) уграђене током претходног циклуса редукције (катодни смер поларизације) изашле из структуре током наредног процеса оксидације. У том случају, очекивало би се да се међураванско растојање, претходно повећано услед уграђених хидратисаних Ca^{2+} јона и протона током процеса редукције, врати на почетну вредност након оксидације. Међутим, уочено померање рефлексија ка мањим угловима у односу на рефлексије добијене у случају CaVO400/C узорка и мастила пре електрохемијских мерења (слика 46б) указује на промене у CaV_2O_6 структури.

Даља анализа и потврда механизма електрохемијских процеса у CaV_2O_6 структури извршена је помоћу мапа збира валенци веза, BVS, и симулацијом дифрактограма (слика 46б–г). Структура CaV_2O_6 припада псеудобранеритном (P) типу кристалне решетке, у ком се Ca^{2+} јони налази на кристалографској позицији Ca1 (2a) и окружени/координисани су са шест O^{2-} јона, формирајући CaO_6 октаедри. Ванадијумови јони, V^{5+} , заузимају позицију V1 (4i) и координисани су са пет O^{2-} јона у облику VO_5 тригоналних бипирамида [107,200]. CaO_6 октаедри су међусобно повезани заједничким ивицама и формирају $(\text{CaO}_6)_n$ ланце дуж b -осе, док VO_5 бипирамиде на исти начин граде $(\text{VO}_5)_n$ ланце дуж истог правца. Ови ланци се међусобно повезују угловима својих одговарајућих полиедара тако да сваки ланац једне врсте дели углове искључиво са ланцима супротног типа, што је приказано на слици 46в. На основу оваквог распореда полиедара, може се закључити да је дифузија Ca^{2+} јона најповољнија дуж $(\text{CaO}_6)_n$ ланаца у правцу b -осе. Међутим, BVS анализа указује и на постојање алтернативне путање миграције Ca^{2+} јона дуж c -осе, која повезује две Ca1 позиције преко непопуњених Ca^{2+} места (CaZ) између суседних $(\text{VO}_5)_n$ ланаца (слика 46г). Са друге стране, дифузија у правцу a -осе је најмање вероватна због већег растојања између Ca1 позиција (5,35 Å) у том правцу у поређењу са растојањем Ca1–Ca1 дуж b -осе (3,67 Å) и Ca1–CaZ дуж c -осе ($\leq 3,52$ Å). С обзиром на то да су растојања између CaZ–CaZ (3,67 Å) упоредива са растојањем између Ca1–Ca1 позиција дуж b -осе, може се закључити да се евентуална миграција Ca^{2+} јона унутар P– CaV_2O_6 структуре углавном одвија у (200) равнима, што је у складу са померањем (200) рефлексије у *ex-situ* XRD мерењима. Ипак, BVS мапе показују да у P– CaV_2O_6 структури не постоји континуирана мрежа дифузионих путања, већ само изолована подручја тј. „острвске“ локације (слика 46г), што указује да је ова фаза слаб јонски проводник. Резултати добијени BVS анализом се добро слажу са експерименталним резултатима, који показују да висококристалинични CaVO700, CaVO700/C и CaVO650SS узорци имају знатно нижу електрохемијску активност у односу на структурно мање уређене наночестичне CaVO400 и CaVO400/C узорке. Померање (200) рефлексије ка већим 2θ угловима, односно смањење међураванског растојања, може се приписати делимично иреверзибилном изласку Ca^{2+} јона са његових кристалографских позиција и/или њиховој делимичној замени јонима/врстама са мањим ефективним јонским радијусом ($r(\text{Ca}^{2+}) = 1,00$ Å) [201]. Поред тога, промена релативних интензитета рефлексија (200) и (-201), тј. пораст (200) уз истовремено смањење (-201), указује на смањену густину електрона на Ca1 позицијама. Ово је потврђено симулацијом дифрактограма $\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_6$ ($0,6 \leq x \leq 1,0$, слика 46б), који показују да смањено попуњавање Ca1 позиција управо доводи до споменутих промена интензитета рефлексија. Добијени резултати потврђује почетни иреверзибилни излазак Ca^{2+} јона, што је у складу са добијеним резултатима цикличне волтаметрије. Како је познато да механизам складиштења наелектрисања у воденим Ca^{2+} електролитима може да укључује и ко-уградњу протона, H^+ , или хидронијум јона, H_3O^+ , [46,52,202], који имају мањи број електрона од Ca^{2+} јона, *ex-situ* XRD резултати додатно подржавају присуство ових врста у структури.

BVS анализа је проширена и на $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (триклинична решетка, просторна група P–1) фазу ради бољег разумевања дифузије јона кроз ванадатне структуре и процене њене јонске проводљивости. Добијени резултати показују да ова фаза такође не поседује континуирану BVS мрежу изоповршина која би омогућила ефикасну миграцију Ca^{2+} јона (слика 47а). Иако

Ca^{2+} јони показују извесну локалну покретљивост око једне од $\text{Ca}2$ позиције (што је дефинисано већом BVS запремином), они су знатно чвршће везани за $\text{Ca}1$ кристалографску позицију (мања BVS запремина), што значајно ограничава дифузију. Потенцијална миграција Ca^{2+} јона унутар $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ структуре могла би се одвијати само дуж цик-цак путање $\text{Ca}1\text{--Ca}2\text{--Ca}1$ у правцу a -осе (слика 47б), што представља једнодимензионални и енергетски неповољан процес. Узимајући у обзир дужине веза између одговарајућих Ca^{2+} позиција и димензионалност дифузије, може се закључити да је $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ значајно слабији јонски проводник у поређењу са CaV_2O_6 , што потврђује првобитне претпоставке о електрохемијској неактивности $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фазе.



Слика 47. BVS мапа кретања Ca^{2+} јона унутар унутар триклиничне $P-1$ $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фазе: полиедарска структура, а), и оптимална путања дуж a -правца, б); Дужине веза су дате у Å. BVS запремине дефинисане су са грешком од $\pm 0,15$ запреминских јединица услед $+2$ валенце калцијумових јона.

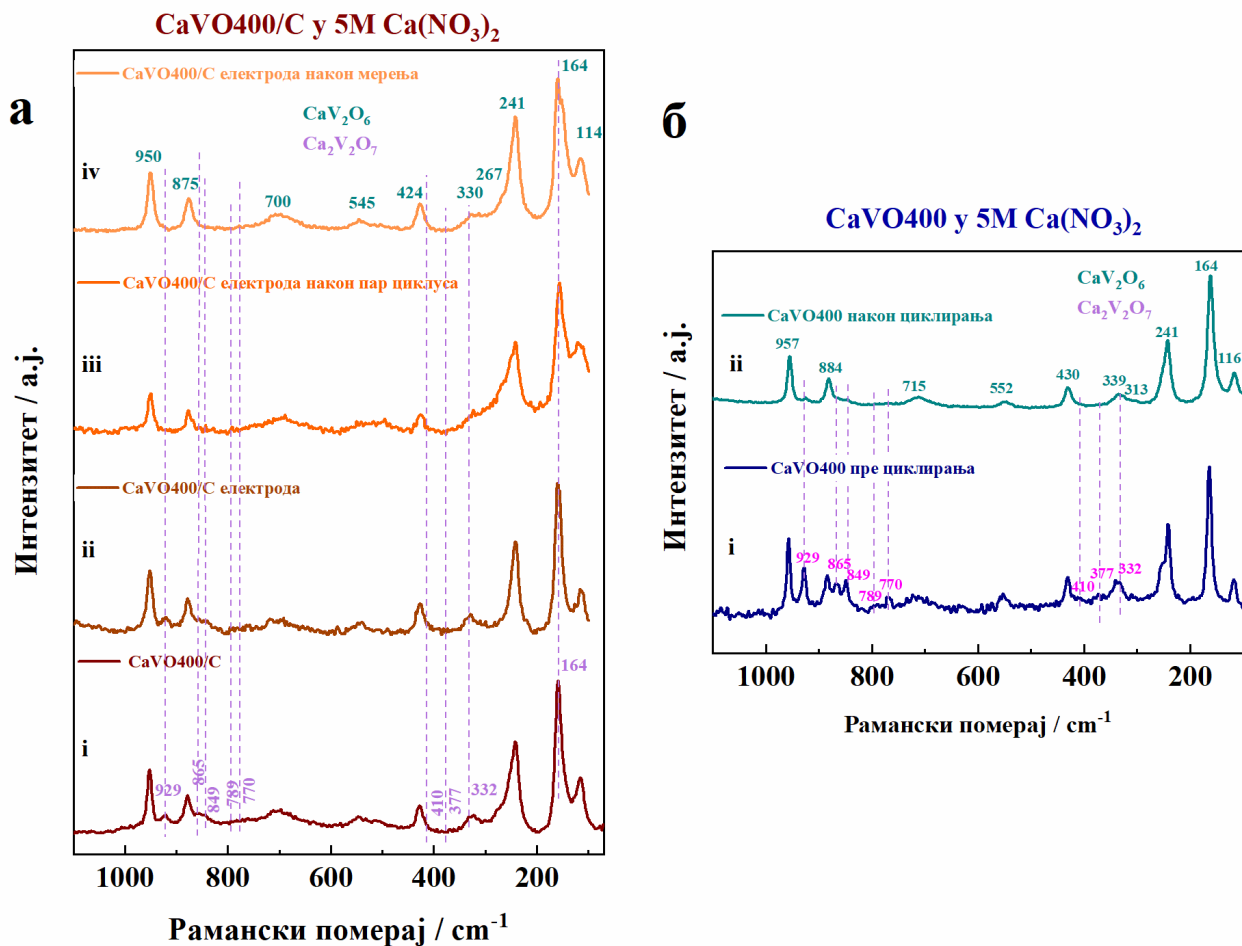
4.10.1.1.2. *Ex-situ* спектроскопска анализа

Након *ex-situ* XRD анализе, извршена је и додатна структурна карактеризација $\text{CaVO}400/\text{C}$ електроде пре и после електрохемијског мерења помоћу спектроскопских метода.

Најпре је раманском спектроскопијом испитана површина $\text{CaVO}400/\text{C}$ електроде пре електрохемијског мерења, а добијени спектар је затим упоређен са спектром $\text{CaVO}400/\text{C}$ узорка (слика 48а i,ii). Уочене су карактеристичне траке CaV_2O_6 фазе, које се јављају на 957, 884, 720, 552, 430, 339, 313, 255, 241, 164 и 116 cm^{-1} (слика 48а) [164]. Поред главне CaV_2O_6 фазе, као што је већ раније наведено, површину нискотемпературних узорка $\text{CaVO}400$ и $\text{CaVO}400/\text{C}$ прекрива и $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фаза, која је током електрохемијских мерења директно изложена електролиту (слика 17а и слика 48а i,ii). Карактеристичне вибрационе траке $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фазе јављају се на 929, 865, 849, 789, 770, 410, 377, 332 и 164 cm^{-1} [166].

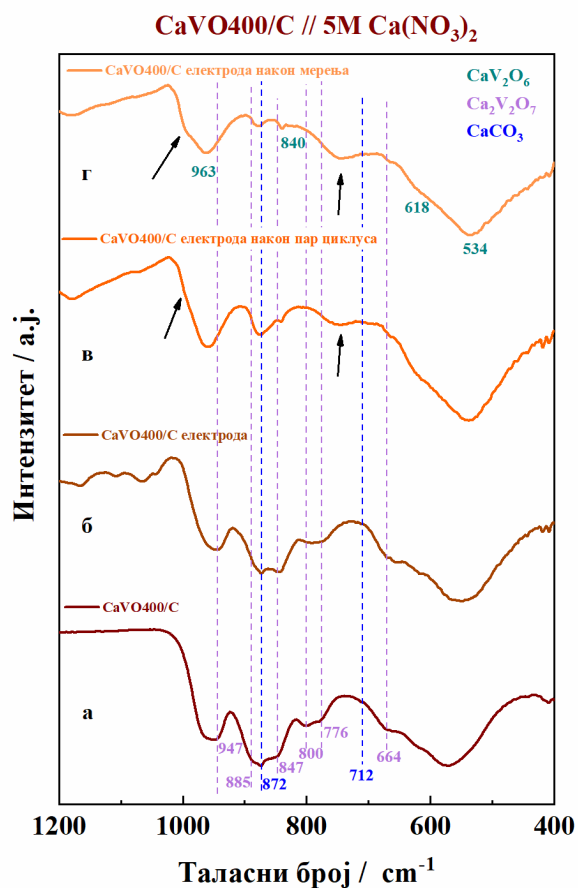
Почетни рамански спектар $\text{CaVO}400/\text{C}$ електроде у доброј мери одговара спектру $\text{CaVO}400/\text{C}$ узорка, при чему је уочено благо повећање нивоа шума. Ова појава се приписује интеракцији ванадатних фаза са угљеником и осталим компонентама пасте. Промене у вибрационим тракама $\text{CaVO}400/\text{C}$ током почетних циклуса у $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ електролиту испитиване су на две различите дубине циклирања (слика 48а iii, iv). Карактеристичне вибрационе траке CaV_2O_6 фазе остају присутне у раманским спектрима и након циклирања, што додатно потврђује високу редокс активност CaV_2O_6 фазе током складиштења Ca^{2+} јона. Супротно томе, вибрационе траке $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фазе нестају након циклирања. Уочена промена боје електролита током почетног циклирања може се управо приписати растварању $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фазе.

Њено уклањање са површине CaVO400/C електроде ослобађа активна места за додатна уградња Ca²⁺/H⁺ јона, као и њихових хидратисаних облика. Поред тога, растварање Ca₂V₂O₇ фазе доводи до повећања киселости електролита, што додатно убрзава уградњу протона и редокс процесе. Исте промене уочене су и након циклирања CaVO400 узорка, што поново сугерише високу електрохемијску активност CaV₂O₆ фазе чак и у условима другачијег полазног фазног састава узорка (Слика 48*б*, *ii*).



Слика 48. Рамански спектар CaVO400/C узорка и мастила пре и после циклирања у 5M Ca(NO₃)₂, а). Рамански спектар CaVO400 узорка и мастила после циклирања у 5 M Ca(NO₃)₂, б).

Структурне промене CaVO400/C узорка тј. CaVO400/C електроде током почетног пораста струјног одговора додатно су испитиване применом *ex-situ* инфрацрвене спектроскопије (слика 49а–г). Инфрацрвени спектар CaVO400/C узорка, као што је већ раније наведено, састоји се од карактеристичних вибрационих трака ванадатне слојевите структуре (слика 176 и слика 49а). Карактеристичне вибрационе траке CaV₂O₆ фазе [169,170] позициониране су на 960, 847, 618 и 500 cm⁻¹. Положај ових трака, нарочито у области ниских таласних бројева, осетљив је на присуство молекула воде и/или протона у кристалној решетки [170,171], као и на присуство секундарних фаза, чији је удео у CaVO400/C узорку минималан. Поред тога, у FTIR спектру уочене су карактеристичне вибрационе траке CaCO₃ фазе позициониране на 1420, 872 и 712 cm⁻¹ [162]. Карактеристичне траке Ca₂V₂O₇ фазе у FTIR спектру CaVO400/C узорка јављају се на 947, 885, 847, 800, 776, 664 и 573 cm⁻¹ [172].

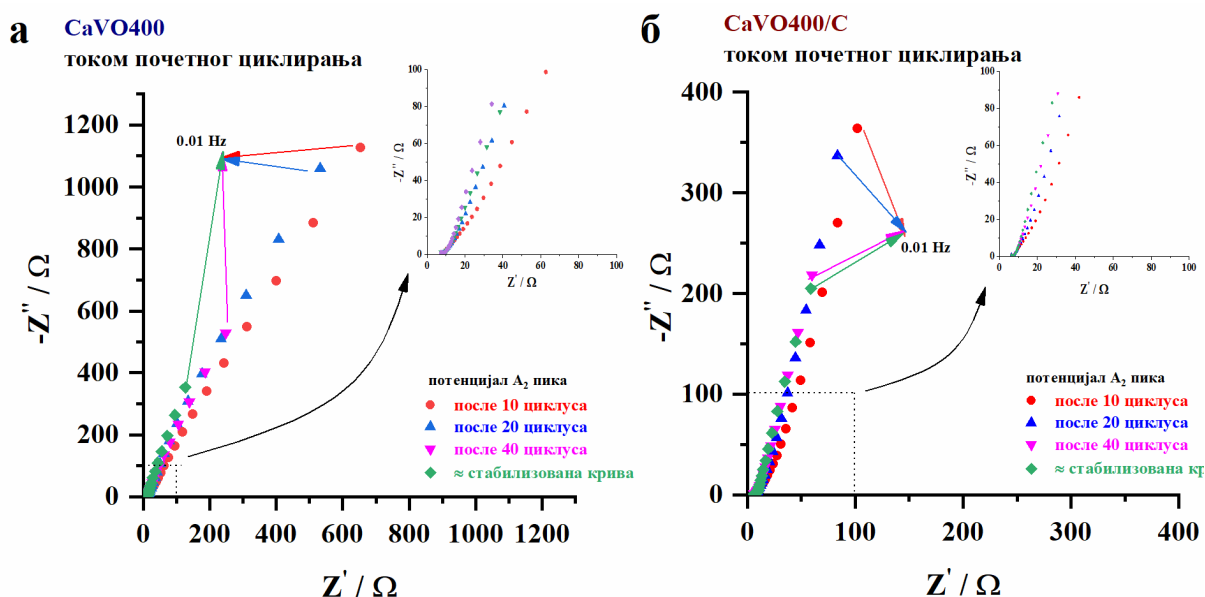


Слика 49. Инфрацрвени спектри CaVO400/C узорка и мастила пре и после циклирања у 5 M Ca(NO₃)₂.

FTIR спектар CaVO400/C електроде, циклиране на две дубине, приказан је на слици 49б и г. Почетни спектар CaVO400/C електроде (слика 49б) у великој мери одговара спектру CaVO400/C узорка (слика 49а), уз мање промене које потичу од интеракција ванадатних фаза са угљеником и осталим компонентама пасте. Ове разлике укључују незнатне промене односа интензитета одређених вибрационих трака у опсегу 740–920 cm⁻¹, као и померање CaV₂O₆ вибрационе траке са 567 на 550 cm⁻¹. FTIR анализа такође потврђује смањење садржаја Ca₂V₂O₇ и CaCO₃ фаза током електрохемијског циклирања, што се најбоље види кроз смањење интензитета вибрационих трака на 885 cm⁻¹, 800/776 cm⁻¹, 663 cm⁻¹, које потичу од Ca₂V₂O₇ фазе, као и на 1420 cm⁻¹ и 872 cm⁻¹, које потичу од CaCO₃ фазе. Као што је већ наведено, уклањање ових секундарних фаза ослобађа активна места и омогућава повећану редокс активност CaV₂O₆ фазе. Након циклирања уочено је померање вибрационе траке на око 960 cm⁻¹ ка већим таласним бројевима. Иако уклањање Ca₂V₂O₇ фазе може делимично допринети овом померању, оно се може повезати и са оксидацијом ванадијума, V⁴⁺ → V⁵⁺ [97], услед изласка јона након завршетка последњег циклуса оксидације тј. анодне поларизације. Додатно, померање вибрационе траке са 550 на 537 cm⁻¹ може бити последица делимичне измене Ca²⁺ и H⁺ јона током почетног циклирања. Поред наведених промена, након електрохемијских мерења у инфрацрвеном спектру је уочена појава рамена на 995 cm⁻¹ и нова трака на 750 cm⁻¹, које се могу приписати протонизованој ванадатној форми [203]. Такође, не може се искључити ни формирање хидроксидне ванадатне фазе на површини оксида, у којој се одвија уградња/излазак Ca²⁺ и H⁺ (или њихових хидратисаних облика) јона. Овакво понашање је слично оном које је уочено код калцијум ванадијум-оксида испитиваних у електролитима који садрже Zn²⁺ јоне [175,176]. Иреверзибилна уградња H⁺ и/или H₃O⁺ јона може довести до привлачења OH⁻ група насталих дисоцијацијом воде и њихове уградње у ванадијум-оксидну

фазу [143], што може допринети стабилности материјала током електрохемијских мерења [103].

Спектроскопске анализе су показале су да се секундарна $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фаза постепено раствара током електрохемијског циклирања. Процес ко-уградње $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ јона, као што је већ наведено, омогућен је управо растварањем ове секундарне фазе, при чему на површини електроде остају дефекти и празна места, а истовремено се повећава концентрација протона у електролиту због повећања киселости електролита приликом растварања ове секундарне фазе. Структурна BVS анализа указује да $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фаза поседује знатну мању покретљивост Ca^{2+} јона у поређењу са CaV_2O_6 фазом, па њено уклањање доводи до убрзаног транспорта јона кроз електрохемијски активну CaV_2O_6 структуру. Ово је у складу са уоченим смањењем импедансног одговора измереног на истој фреквенцији током почетних циклуса (слика 50).



Слика 50. Упоредни импедансни дијаграми CaVO400 , а), и CaVO400/C , б), добијени током почетног раста струјног одговора у $5 \text{ M Ca(NO}_3)_2$; Потенцијали на којима су снимани импедансни дијаграми одговарају A_2 максимумима за дати циклус.

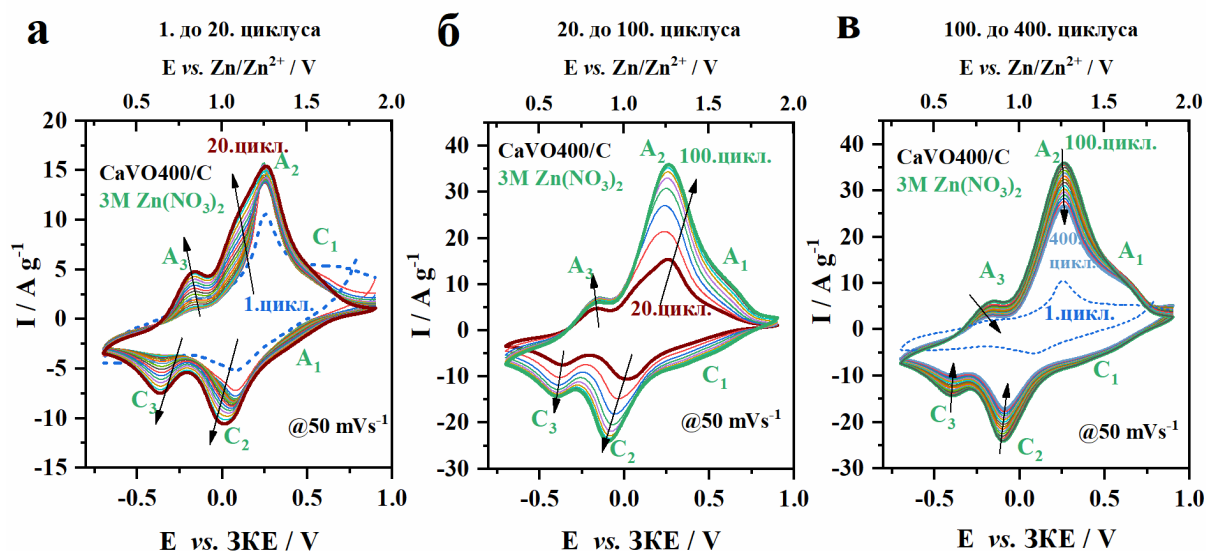
Даљом анализом импедансних дијаграма добијених током процеса активације нискотемпературних узорка (Слика 50), уочава се померање импедансног профила ка вертикалној оси током циклирања, што указује на пораст псеудокапацитивног понашања. Овај ефекат се сада може приписати уласку протона у ванадатну структуру, који олакшавају дифузију јона и редокс процесе, чиме се повећава псеудокапацитивни допринос. Присуство угљеника у узорку композита може додатно деловати као каталитичко место за растварање $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фазе током почетног циклирања, услед чега електролит постаје киселији и концентрацију протона у електролиту се повећава. То, заузврат, олакшава уградњу и излазак $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ јона у ванадатну структуру током даљег електрохемијског циклирања. На основу свега наведеног, угљеник у CaVO400/C узорку се поред већ истакнутих позитивних ефеката (спречава раст честица, повећања њихове растреситости, побољшања електронске проводљивости и олакшавање почетне измене Ca^{2+} и H^+ јона и даљих редокс процеса), може приписати и улога каталитичког места за ефикасније растварање секундарних фаза.

На основу добијених резултата *ex-situ* карактеризације, може се закључити да, иреверзибилан излазак дела структурних Ca^{2+} јона и истовремену уградњу $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ јона током почетног циклирања CaVO400/C узорка у $\text{Ca(NO}_3)_2$ воденом електролиту доводи до активације површине калцијум ванадијум-оксида и олакшава процесе складиштења Ca^{2+} јона [77,78]. Овај ефекат је додатно потврђен смањењем разлике потенцијала између редокс парова (Слика 24б и в) и повећањем специфичног капацитета током фазе јонске размене (слика 45б). На тај начин,

електрохемијски формирана протонизована фаза $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6/\text{C}$ обезбеђује високу и стабилну редокс активност.

4.10.1.2. Водени 3 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ електролит

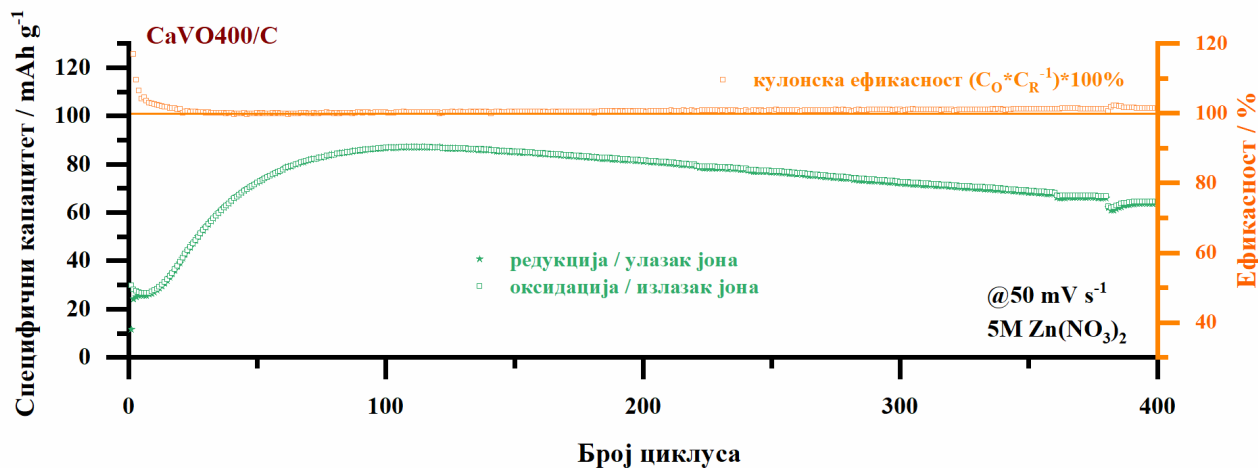
Електрохемијска својства $\text{CaVO400}/\text{C}$ узорка испитивана су у воденом раствору 3 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ цикличном волтаметријом при брзини поларизације од 50 mV s^{-1} , током 400 циклуса. Како би се детаљније анализирано понашање $\text{CaVO400}/\text{C}$ узорка током циклирања, добијени цикловолтамограми су груписани по редним бројевима циклуса, односно од 1.–20. циклуса, 20.–100. циклуса и 100.–400. циклуса (слика 51а–в).



Слика 51. Цикловолтамограми $\text{CaVO400}/\text{C}$ у 3 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ током првих 20 циклуса, а), од 20. до 100. циклуса, б), и од 100. до 400. циклуса, в), при брзини поларизације од 50 mV s^{-1} .

Током првих пар циклуса уочава се изражен пар редокс пикова на потенцијалима око $+0,08/+0,25 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ (слика 51а), који се може приписати реверзибилном уласку и изласку Zn^{2+} јона у/из структуре материјала, праћеном променом оксидационог стања ванадијума [11,17,20]. Поред тога, јавља се и други редокс пар на негативнијим потенцијалима, приближно на око $-0,43/-0,18 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ (слика 51а), који се у литератури доводи у везу са учешћем протона, H^+ , у електрохемијским процесима карактеристичним за ванадијум-оксидне материјале [174,204–206]. Иако је јасно да оба процеса доприносе складиштењу наелектрисања, тачан механизми у воденим Zn^{2+} електролитима још увек није у потпуности разјашњен. Досадашња истраживања на CaNaVO катодном материјалу указују да се уградња и излазак Zn^{2+} јона доминантно одвија на потенцијалима интензивног редокс пара, док су процеси повезани са H^+ јонима израженији при негативнијим потенцијалима [204]. Са друге стране, на основу *ex-situ* протонске нуклеарне магнетне резонанце ($^1\text{H NMR}$) и XPS анализе, показано је да код слојевитих ванадатних материјала у процесу складиштења наелектрисања често истовремено учествују и Zn^{2+} и H^+ јони [206]. Такође се сматра да у процесе могу бити укључени и молекули воде [174,204,205], односно да се јони у структуру уграђују у хидратисаном облику. Присуство воде, као што је већ наведено, има повољан утицај на електрохемијску стабилност ванадатних материјала, јер повећава растојање између слојева, ублажава јаке електростатичке интеракције Zn^{2+} јона путем солватације, повећава флексибилност слојева и смањује енергетску баријеру дифузије јона. Специфични капацитети израчунати из 1. циклуса износе приближно $11,5 \text{ mAh g}^{-1}$ током процеса редукције/катодни смер поларизације и $29,9 \text{ mAh g}^{-1}$ током процеса оксидације/анодни смер поларизације (слика 52). Разлика у вредностима капацитета указује да током почетних оксидационих процеса

(анодни смер поларизације) долази до иреверзибилног ослобађања дела Ca^{2+} јона из структуре CaVO_4/C узорка, као и уградње $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ јона током почетних редукционих процеса (катодни смер поларизације) [144,175,176]. Иреверзибилним изласком структурних Ca^{2+} јона, последично се формирају нова активна места на површини CaVO_4/C , што омогућава додатну уградњу Zn^{2+} и H^+ јона. Слично понашање је већ уочено код других калцијум-ванадатних системима [175,176].



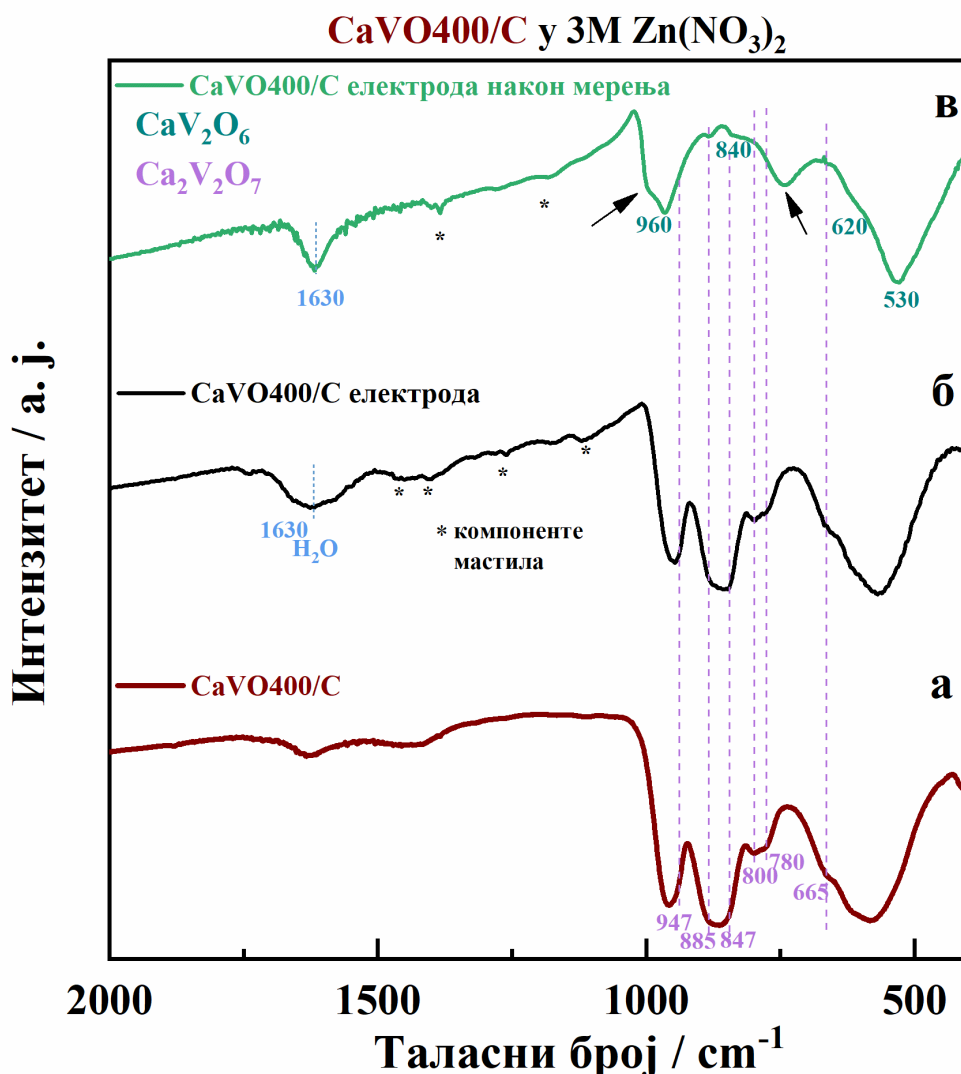
Слика 52. Специфични капацитети у функцији броја циклуса троелектродне CaVO_4/C ћелије током 400 циклуса при брзини поларизације од 50 mV s^{-1} мерене у 3 M раствору $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Током првих 20 циклуса долази до постепеног повећања струјног одговора и специфичног капацитета, посебно у потенцијалном опсегу редокс пара C_2/A_2 (слика 51а). Овај ефекат се приписује постепеној уградњи $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ врста између слојева ванадатне структуре, што доводи до активације материјала [143,174,176]. Процес активације вероватно укључује и даље иреверзибилан излазак Ca^{2+} јона, слично понашању CaVO_4/C у воденом $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ електролиту, где је потврђено у претходном поглављу формирање „протоноване“ $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$ фазе на основу *ex-situ* XRD анализа. Са напредовањем активације јавља се и додатни слабо интензиван редокс пик око $+0,6 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ, што указује на формирање нових структурних положаја доступних за складиштење јона. Након приближно 100 циклуса систем достиже стабилно стање, при чему се катодни и анодни капацитети изједначавају и кулонска ефикасност достиже скоро 100% (слика 52). Током периода циклирања од 20.–100. циклуса примећује се блага промена боје електролита у жуту, што указује на минимално растварање ванадијумових фаза, о чему ће бити речи у наставку рада. Током циклирања од 100.–400. циклуса, CaVO_4/C материјал у $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ воденом електролиту показује стабилан струјни одговор и релативно висок капацитет (слика 51в). Максимални специфични капацитет од око 87 mAh g^{-1} одржава се до приближно 140. циклуса, након чега долази до постепеног опадања, али и након 400 циклуса капацитет остаје висок и износи око $52,5 \text{ mAh g}^{-1}$ (слика 52).

4.10.1.2.1. *Ex-situ* FTIR анализа

Ради детаљнијег увида у структурне промене настале током дугорочног циклирања, снимљен је *ex-situ* FTIR спектар CaVO_4/C електроде након 400 циклуса у 3 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ воденом електролиту и упоређен је са спектром CaVO_4/C узорка и електроде пре циклирања (слика 53а–в). FTIR спектар електроде пре циклирања у великој мери одговара спектру CaVO_4/C узорка, при чему су уочене само пар додатних трака релативно ниског интензитета, у опсегу $1500\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$, које потичу од компонената коришћених при припреми пастер (слика 53а,б) [207]. Као што је већ наведено, карактеристичне вибрационе траке CaV_2O_6 фазе јављају се на око $960, 847, 618$ и 500 cm^{-1} , при чему је њихов положај, нарочито у области ниских

таласних бројева, осетљив на присуство воде и/или протона у кристалној решетки, као и на присуство секундарних фаза [169–171]. Вибрационе траке које припадају $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фази јављају се око 947, 885, 847, 800, 776, 664 и 573 cm^{-1} [172].



Слика 53. Инфрацрвени спектри, CaVO400/C праха, а), мастила пре, б), и после, в), циклорања у 3M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Након 400 циклуса у $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ електролиту, карактеристичне вибрационе траке CaV_2O_6 структуре (960, 865 и 620 cm^{-1}) и даље су присутне, што указује да је основна кристална структура CaVO400/C узорка очувана током дугорочног циклорања (слика 53в). Истовремено, уочава се појава рамена око 995 cm^{-1} и нове вибрационе траке на око 750 cm^{-1} , као и померање траке са 565 на 532 cm^{-1} . Обе промене указују на формирање протонизованих и/или хидратисаних облика слојевитих ванадата [143,203,208,209]. Добијени резултати додатно потврђују да током процеса активације долази до иреверзибилног изласка дела Ca^{2+} јона из структуре, што доводи до локалних структурних промена и настанка нових редокс-активних центара повољних за уградњу $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ врста. Вибрационе траке на око 532 и 750 cm^{-1} могу се приписати симетричном и асиметричном истецању V–O–V веза, док трака око 995 cm^{-1} одговара истецању V=O веза. Поред тога, примећено је слабљење трака које припадају секундарним, мање електрохемијски активним фазама, што указује на њихово делимично растварање. Овај процес вероватно доприноси и промени боје електролита од безбојне ка благо жућкастој. Растварање неактивних фаза, као што су CaCO_3 и $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, може имати и позитиван ефекат на електрохемијске перформансе, јер се њиховим растварањем ослобађају нова активна места на површини електроде доступна за уградњу и излазак Zn^{2+} и H^+ јона. Истовремено је

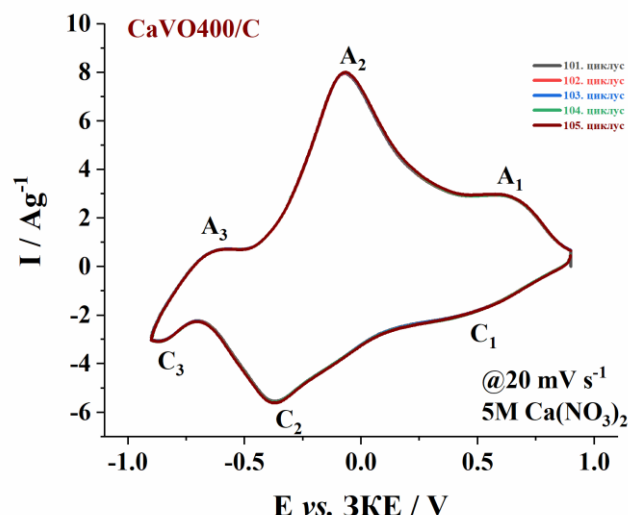
забележен и пораст рН вредности електролита са 2 на 3 након 400 циклуса, што указује на потрошњу H^+ јона из раствора.

Електрохемијска анализе CaVO400/C узорка у воденом $\text{Zn(NO}_3)_2$ електролиту показују да током почетног циклирања долази до одређеног структурног преуређења (Слика 51), која омогућавају боље прилагођавање материјала за даљу уградњу и излазак Zn^{2+} и H^+ јона. Ова преуређења највероватније укључују, као и у случају $\text{Ca(NO}_3)_2$ електролита, иреверзибилан излазак дела Ca^{2+} јона при чему се основна CaV_2O_6 структура задржава. За ефикасно складиштење Zn^{2+} и $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+$ јона неопходна је активација ванадатног материјала, током које се формирају структуре обogaћене протонизованим и хидратисаним ванадијум-оксидним врстама које постају доминантни редокс-активни центри. Као што је већ наведено, интензитет и динамика ових процеса снажно зависе од природе електролита, његове рН вредности, његових солватаних својстава и типа ањона. Најизраженија ко-уградња $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ јона и најбржа активација уочавају се у киселим електролитима попут $\text{Zn(NO}_3)_2$ ($\text{pH} \approx 2$), што је последица веће концентрација протона. Са напредовањем циклирања, део H^+ јона се иреверзибилно уграђује у структуру, а услед одсуства стабилно формираних OH^- фаза након завршетка оксидације, конкретно у случају $\text{Zn(NO}_3)_2$, долази до постепеног повећања рН вредности раствора, која након 400 циклуса достиже вредност око 3. За разлику од $\text{Zn(NO}_3)_2$, у неким воденим Zn^{2+} системима ко-уградња H^+ јона катодним смером поларизације често је праћен формирањем OH^- фаза, које се могу детектовати и након завршетка циклирања у анодном смеру поларизације/оксидације. Конкретно у електролитима попут ZnCl_2 и $\text{Zn(CF}_3\text{SO}_3)_2$, примећено је формирање $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ZVH) фазе и иреверзибилан прелазак ванадатне фазе у стабилну електрохемијски неактивну ZVH фазу [143,144]. У јако киселим срединама попут $\text{Zn(NO}_3)_2$ електролита, ZVH фаза није стабилна [145] и не задржава се на површини електроде након циклирања у анодном смеру поларизације. ZVH фаза поседује карактеристичне вибрационе траке [210,211] и као такве нису детектоване *ex-situ* FTIR анализом (слика 53). Ипак, њено пролазно формирање и растварање (вероватно одмах након завршетка процеса редукције/катодни смер поларизације) може делимично допринети губитку активног материјала и постепеном смањењу капацитета током дуготрајног циклирања (слика 52). Упркос томе, CaVO400/C узорак након 400 циклуса задржава специфични капацитет од око 52 mAh g^{-1} , што одговара приближно 60% максималног капацитета од 87 mAh g^{-1} , при брзини поларизације од 50 mV s^{-1} (слика 52).

4.10.2. Електрохемијске перформансе CaVO400/C током складиштења калцијумових и цинкових јона

4.10.2.1. Водени 5 М $\text{Ca(NO}_3)_2$ електролит

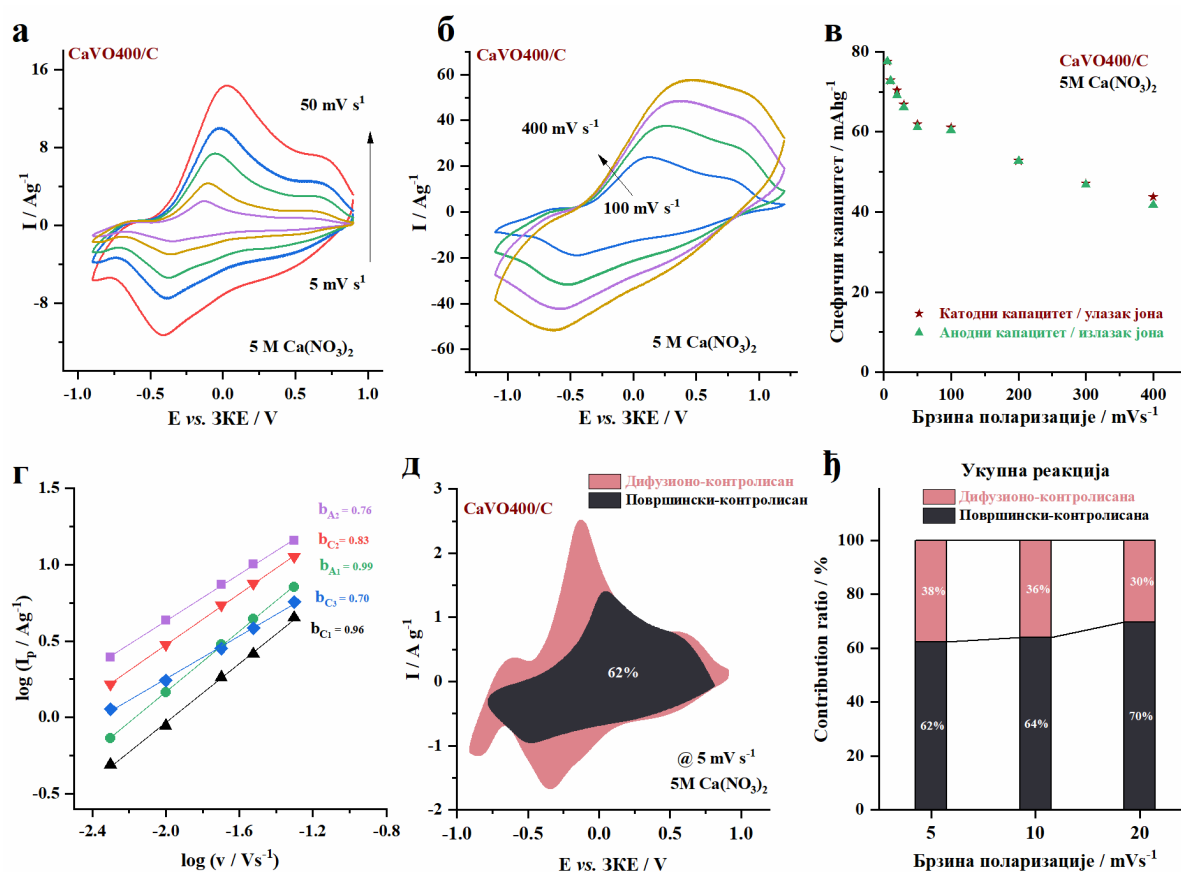
Стабилизовани цикловолтамограми композита CaVO400/C , снимани у 5 М $\text{Ca(NO}_3)_2$ воденом електролиту при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} , приказани су на Слика 54. Стабилизација материјала укључује формирање протонване/хидратисане форме калцијум ванадијум-оксида и у 5 М $\text{Ca(NO}_3)_2$ воденом електролиту. Стабилизовани цикловолтамограми показују присуство три редокс пара на потенцијалима $+0,46/+0,62 \text{ V}$, $-0,37/-0,07 \text{ V}$ и $-0,85/-0,61 \text{ V}$ према ЗКЕ (означени као A_1/C_1 , A_2/C_2 и A_3/C_3), који одговарају процесима уградње/изласка Ca^{2+} и $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ јона у/из различитих кристалографских позиција ванадатне структуре, праћени променом оксидационог стања ванадијума.



Слика 54. Стабилизирани волтамограми CaVO400/C узорка мерени у $5 \text{ M Ca(NO}_3)_2$ брзином поларизације од 20 mV s^{-1} .

Након постизања стабилизације, цикловолтамограми су снимљени при брзинама поларизације од 5 до 400 mV s^{-1} (слика 55а и б). Максимуми редокс пикова остају јасно дефинисани чак и при високим брзинама поларизације до 400 mV s^{-1} , док њихов широк облик указује на доминантно псеудокапацитивни механизам складиштења јона (слика 55в) [212]. Специфични капацитети израчунати из цикловолтамограма (слика 55в), потврђују високу способност складиштења Ca^{2+} јона у композиту CaVO400/C . У наставку је спроведена кинетичка анализа процеса складиштења Ca^{2+} јона. За ту сврху коришћена је једначина 15, односно њен логаритамски облик (једначина 16) у циљу израчунавања параметра b . На основу добијених вредности параметра b (слика 55г), може се закључити да код главног редокс пара A_2/C_2 ($+0,76/+0,83 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ) и „протонског“ катодног пика C_3 ($-0,70 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ) доминира мешовито понашање, које укључује допринос како површинских, тако и дифузионо-контролисаних процеса. Насупрот томе, код редокс пара A_1/C_1 ($+0,99/+0,96 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ) доминира искључиво површинско-контролисано понашање. Додатна кинетичка анализа на различитим фиксним потенцијалима, спроведена је помоћу Дановог модела, при чему је коришћена једначине 17, односно једначина 19. Резултати добијени применом једначине 19 показују да редокс пар A_2/C_2 има већи удео површинско-контролисаних процеса ($\text{A}_2 - 39\%$, $\text{C}_2 - 53\%$ при 5 mV s^{-1}) у поређењу са редокс пиком C_3 ($\text{C}_3 - 28\%$ при 5 mV s^{-1}), који је у већој мери дифузионо-контролисан. Резултати добијени применом једначине 20 (слика 55д и ђ) указују да CaVO400/C припада псеудокапацитивном типу материјала, при чему псеудокапацитивни процеси доприносе приближно 62% , 64% и 70% укупног капацитета складиштења наелектрисања при брзини поларизације од 5 , 10 и 20 mV s^{-1} , редом. Површинско-контролисани процеси чине 69% , 70% и 75% катодног специфичног капацитета (уградња јона) и 57% , 59% и 65% анодног специфичног капацитета (излазак јона) при истим брзинама. Нешто већи удео површинско-контролисаног процеса током катодне поларизације може се приписати ограниченој дифузији Ca^{2+} јона у структури материјала услед већег јонског пречника и/или јачих интеракција са ванадатном околином, као и услед коуградње протонских врста [213]. Такође, током уградње јона могућа је и миграцији Ca^{2+} јона са површине ка унутрашњости структуре, што додатно доприноси повећању површинских процеса. Захваљујући великом уделу површинско-контролисаних процеса, специфични капацитет задржава релативно високе вредности од 61 и 42 mAh g^{-1} при повећању брзине поларизације од 50 на 400 mV s^{-1} (слика 55в). Са друге стране, значајан допринос дифузионо-контролисаних процеса (38% и 36% укупног капацитета складиштења наелектрисања при 5 и

10 mV s^{-1}) омогућава постизање високих капацитета од ≈ 78 и 73 mAh g^{-1} при нижим брзинама поларизације, 5 и 10 mV s^{-1} , редом.

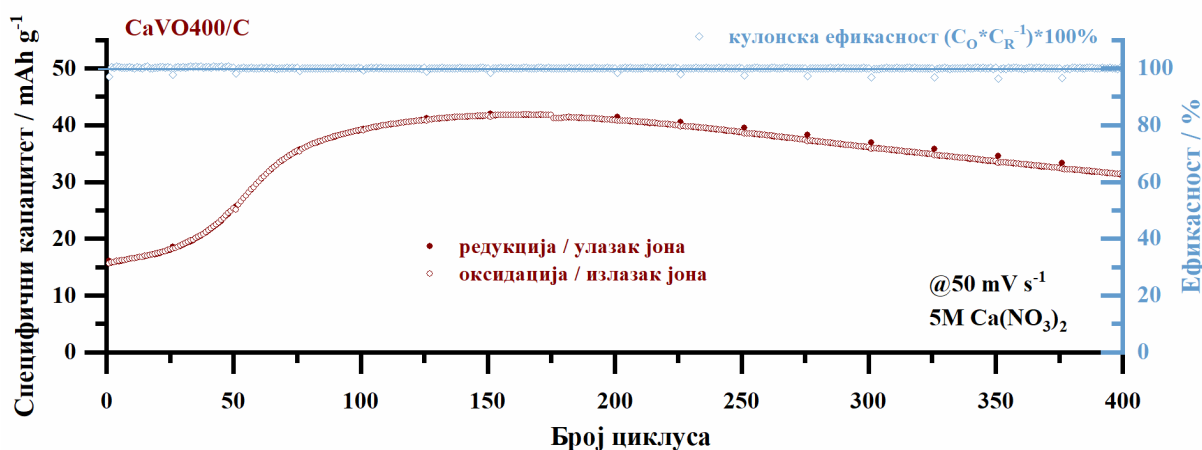


Слика 55. Цикловолтамограми CaVO400/C мерене у 5 М раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ брзином поларизације од 5 до 50 mV s^{-1} , а), и 50–400 mV s^{-1} , б). Специфични капацитети у функцији од брзине поларизације, в). Линеарна зависност $\log(I_{\text{ника}})$ од $\log(v)$ за редокс пикове, г). Допринос површински- и дифузионо-контролисаног процеса у укупном струјном одговору цикловолтамограма добијеног на 5, 10 и 20 mV s^{-1} , д) и ж).

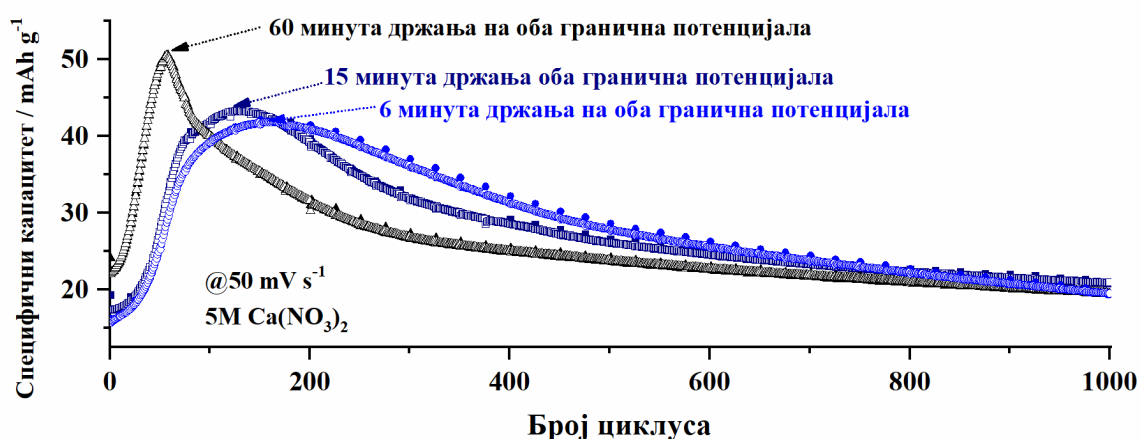
Циклична стабилност CaVO400/C узорка испитана је током 400 циклуса при 50 mV s^{-1} у 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ електролиту у троелектродној ћелији (слика 56). И при брзину поларизације од 50 mV s^{-1} примећен је почетни пораст специфичног капацитета приписан јонској размени Ca^{2+} са $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ и растварању секундарних фаза, што је праћено благом променом боје електролита. Након стабилизације око 100. циклуса, капацитет остаје релативно стабилан све до краја циклирања тј. 400. циклуса. Вредност специфичног капацитета од око $41,98 \text{ mAh g}^{-1}$ се одржава до око 210. циклуса, након чега постепено опада, достижући вредност око $31,5 \text{ mAh g}^{-1}$ у 400. циклусу, што одговара задржавању око 75% почетног капацитета (слика 56).

С обзиром да је показано да током почетних процеса складиштења CaVO400/C узорка јавља јонска измена која укључује Ca^{2+} и $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ јоне, даље истраживање усмерено је на испитивање утицаја почетне јонске измене на дугорочну стабилност CaVO400/C електроде. Да би се то испитало, електрода је задржавана на фиксним позитивним и негативним граничним потенцијалима, који одговарају анодном изласку Ca^{2+} јона и катодном уласку $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ јона (Слика 45а) након чега је циклирана при брзини поларизације од 50 mV s^{-1} током 1000 циклуса (Слика 57). Различита времена задржавања потенцијала (60, 15 и 6 минута на сваком граничном потенцијалном) доводи до различитог степена размене Ca^{2+} са $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ јонима. Као што је приказано на слици 57, крива специфичног капацитета у односу на број циклуса прати исти вулкански тренд. Дуже задржавање потенцијала доводи до већег степена измене катјона,

што резултира повећаном електрохемијском активношћу електроде и већим специфичним капацитетом. Ипак, највећи специфични капацитет измерен на 50 mV s^{-1} (51 mAh g^{-1}) након временски најдужега задржавања потенцијала остаје испод вредности (61 mAh g^{-1}) постигнуте након продужене стабилизације при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} (слика 55в). Након достизања максимума, капацитет почиње да опада при чему је пад израженији код дужих задржавања потенцијала. Није могуће са сигурношћу утврдити да ли је ширина пика на слици 57 последица односа дифузионо- и површинско-контролисаних процеса или различитог степена иреверзибилне измене Ca^{2+} са $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ јона. Након 1000 циклуса капацитети се изједначавају, што указује да степен измене Ca^{2+} и $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ јона није пресудан фактор који одређује дугорочну стабилност (биће показано у последњем поглављу). Претпоставља се да ниска температура калцинације приликом синтезе узорка и мања кристалиничност CaVO_4/C доприноси већој структурној нестабилности [177] и постепеном растварању материјала током дугорочног циклирања.



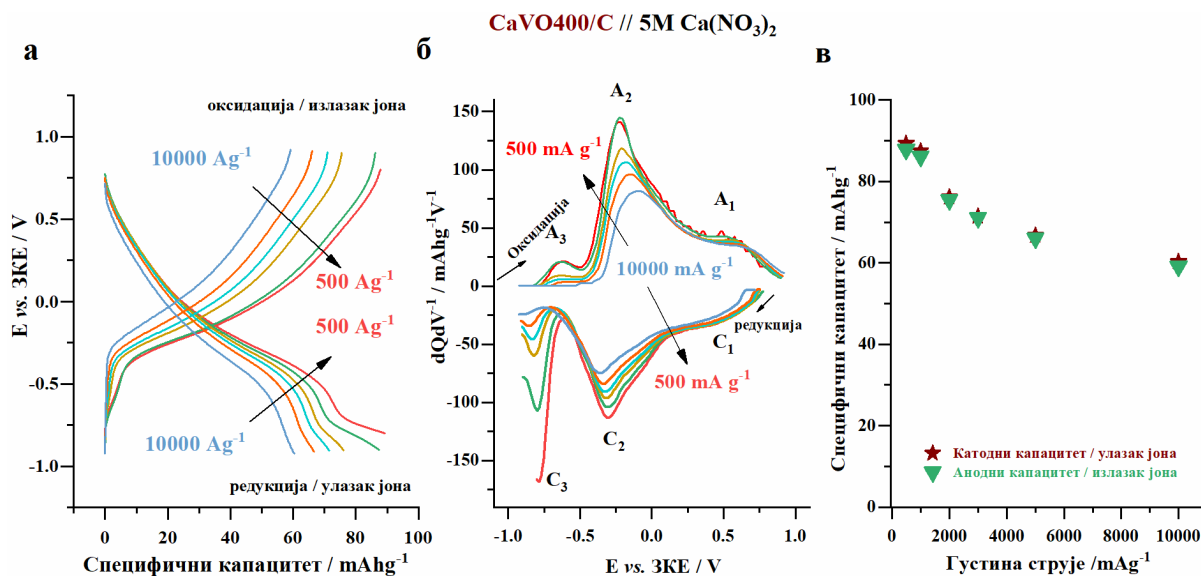
Слика 56. Специфични капацитети у функцији броја циклуса троелектродне CaVO_4/C ћелије током 400 циклуса при брзини поларизације од 50 mV s^{-1} мерене у 5 M раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.



Слика 57. Специфични капацитет у функцији броја циклуса за CaVO_4/C електроду, мерено у 5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ коришћењем троелектродне ћелије при брзини поларизације од 50 mV s^{-1} . Пре циклирања, електрода се активира држањем одређено време на оба гранична потенцијала ($-0,9 \text{ V}$ и $+0,9 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ).

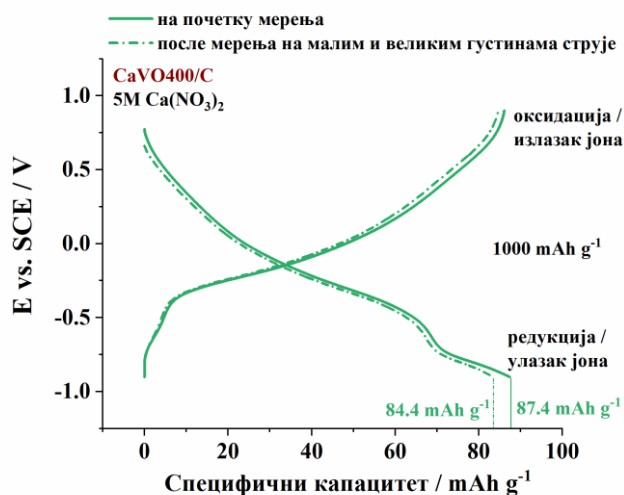
Електрохемијско понашање CaVO_4/C на крају је испитано и методом хронопотенциометрије, при густинама струје од 500 mA g^{-1} до 10000 mA g^{-1} (слика 58). Одсуство јасно дефинисаних платоа на хронопотенциометријским кривама, додатно потврђује

псеудокапацитивно понашање CaVO_4/C узорка током складиштења Ca^{2+} јона. Катодни (уградња јона) и анодни (излазак јона) специфични капацитети износе 89,3/87,8; 87,4/86,2; 76,1/75,4; 71,5/71; 66,7/66 и 60,3/59,2 mAh g^{-1} добијени при густинама струје од 500; 1000; 2000; 3000; 5000 и 10000 mA g^{-1} , редом.



Слика 58. Хронопотенциометријске криве CaVO_4/C мерене у 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ у конвенционалном, а), и диференцијалном, б), облику и специфични капацитети, в), добијени при густинама струје од 500 до 10000 mA g^{-1} .

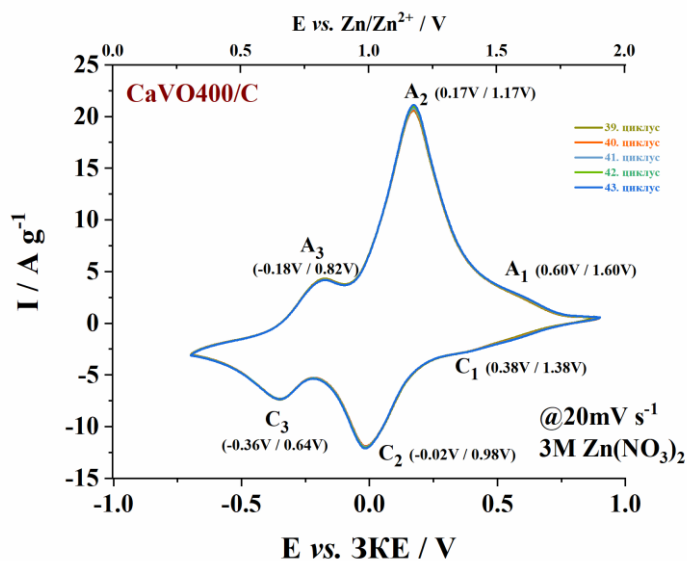
Очекивано, специфични капацитет опада са повећањем густине струје, али задржава високу вредност чак и при 10000 mA g^{-1} (слика 58). Чак и после мењања густина струја од 500 mA g^{-1} до 10000 mA g^{-1} , CaVO_4/C задржава 97% специфичног капацитета на 1000 mA g^{-1} (поређени капацитети на почетку и на крају хронопотенциометријских мерења) (слика 59). Ово се може приписати доминантном доприносу површински-контролисаног редокс понашања, што потврђује и широк облик редокс пикова на dQ/dE vs. E кривама (слика 58б). Положаји максимума на dQ/dE vs. E кривама ($-0,78/-0,6$ V; $-0,31/-0,22$ V и $+0,45/+0,55$ V према ЗКЕ при 500 mA g^{-1}) добро се поклапају са редокс пиковима уоченим на цикловолтамограмима. Израженији катодни пик на гранично негативном потенцијалу, C_3 ($-0,78$ V према ЗКЕ), у односу на одговарајући анодни пик, A_3 ($-0,6$ V према ЗКЕ), потврђује иреверзибилну уградњу протона. Овај процес се одвија на дефектима и празним местима насталим услед иреверзибилног ослобађања дела Ca^{2+} јона и растварање секундарних фаза током почетног циклирања. „Протонски“ редокс пар, A_3/C_3 , показује израженију зависност од густине струје у поређењу са главним редокс паром, A_2/C_2 , који се већински приписује уласку/изласку Ca^{2+} јона [52]. Овакво понашање је последица мањег радијуса протона и њихове лакше дифузије и продирања у структуру материјала, посебно при нижим густинама струје. Међутим, услед „заробљавања“ протона у решетки $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$, одговарајуће повећање анодног пика није уочено. Ова накнадна уградња протонских врста вероватно се одвија на празним местима насталим почетним ослобађањем дела Ca^{2+} јона и растварањем секундарних фаза. Таква активна места могу остати непопуњена током мерења цикличном волтаметријом због релативно високе брзине поларизације од 20 mV s^{-1} , у поређењу са нижом ефективном брзином јонског транспорта при густини струје од 500 mA g^{-1} примењеној у хронопотенциометријским мерењима.



Слика 59. Поређење хронопотенциометријских кривих CaVO400/C добијених на почетку и на крају хронопотенциометријских мерења при густини струје од 1000 mA g^{-1} и мерених у $5 \text{ M Ca(NO}_3)_2$.

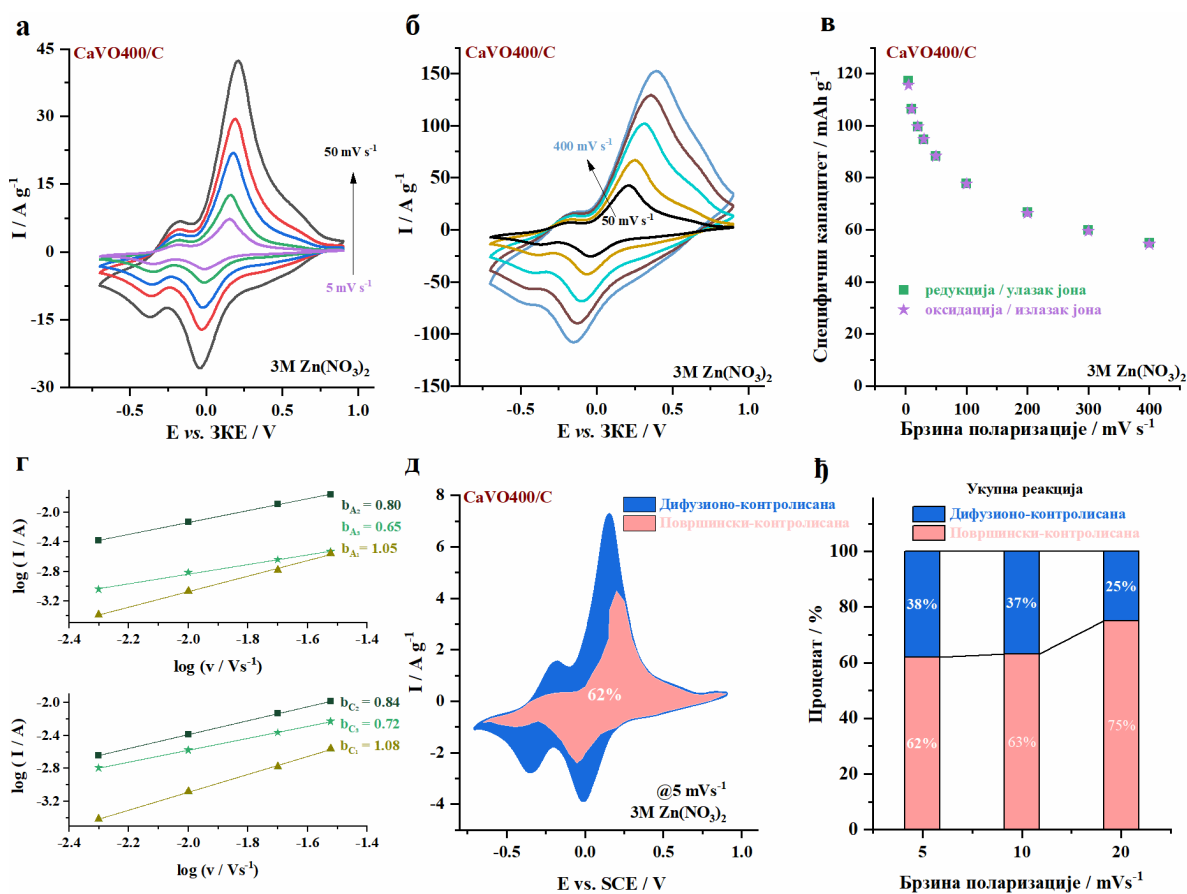
4.10.2.2. Водени $3 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ електролит

Стабиловани цикловолтамограми композита CaVO400/C , снимани у $3 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ воденом електролиту при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} , приказани су на слици 60. Стабилизација материјала укључује формирање протонване/хидратисане форме калцијум ванадијум-оксида и у $3 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ воденом електролиту. Као што је већ објашњено, стабиловани цикловолтамограми композита CaVO400/C снимљени при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} , показују два изражена редокс пара на потенцијалима $+0,17/-0,02 \text{ V}$ и $-0,18/-0,36 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ (означени као A_2/C_2 и A_3/C_3). Ови редокс парови одговарају вишестепеним процесима уградње/изласка Zn^{2+} и $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ јона у/из различитих кристалографских позиција ванадатне структуре, праћени променом оксидационог стања ванадијума. Поред тога, уочава се и мање изражен редокс пар A_1/C_1 на потенцијалима $+0,60/+0,38 \text{ V}$ у односу на ЗКЕ.



Слика 60. Стабиловани волтамограми CaVO400/C узорка мерени у $3 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ брзином поларизације од 20 mV s^{-1} .

Након стабилизације, цикловолтамограми су снимљени при брзинама поларизације од 5 до 400 mV s^{-1} (слика 61а и б), а на основу њих су израчунати специфични капацитети складиштења (слика 61в). Са повећањем брзине поларизације, максимуми редокс пара A_2/C_2 остају јасно дефинисани чак и при највишој брзини поларизације од 400 mV s^{-1} , док њихово ширење указује на релативно висок удео псеудокапацитивног типа складиштења (слика 61б). Насупрот томе, редокс пар A_3/C_3 постаје једва уочљив са порастом брзине поларизације, што указује да су процеси складиштења при гранично негативним потенцијалима претежно дифузионо-контролисани. У циљу квантитативне анализе механизма складиштења и увида у природу процеса складиштења, израчунат је параметар b из једначине 15, односно једначине 16 (слика 61г). Добијене вредности параметра b износе: за редокс пар A_1/C_1 : 1,05/1,08, за A_2/C_2 : 0,80/0,84, а за A_3/C_3 : 0,65/0,72 (слика 61г). Ови резултати указују да код редокс парова A_2/C_2 и A_3/C_3 капацитет одређују комбинација дифузионо- и површинско-контролисаних процеса, док редокс пар A_1/C_1 показује понашање карактеристично за претежно капацитивни тј. површински-контролисан процес.



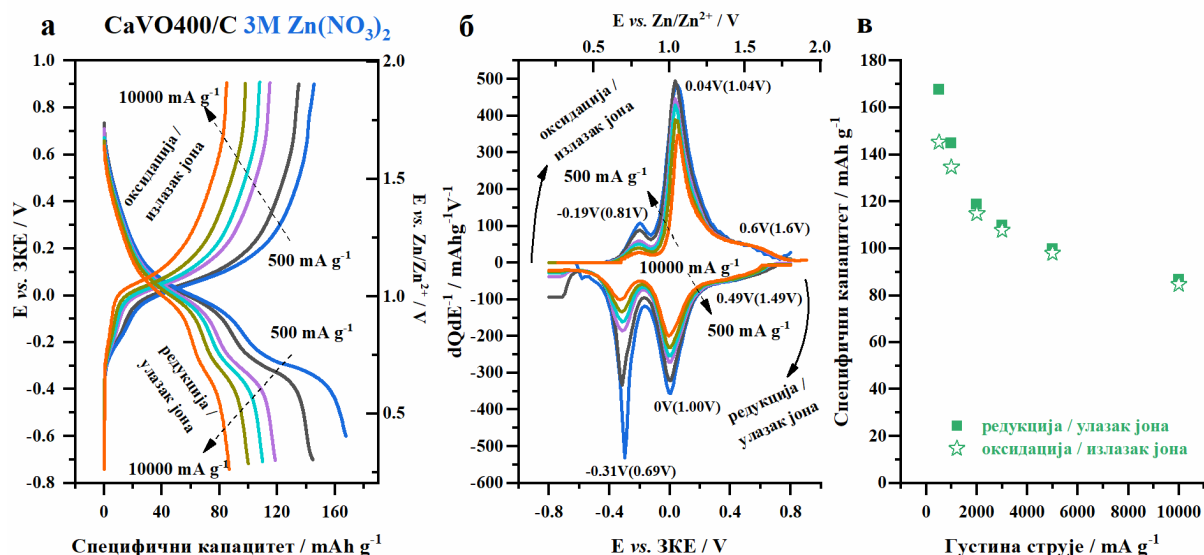
Слика 61. Цикловолтамограми CaVO400/C мерене у 3 М раствору $\text{Zn(NO}_3)_2$ брзином поларизације од 5 до 50 mV s^{-1} , а), и 50 до 400 mV s^{-1} , б). Специфични капацитети у функцији од брзине поларизације, в). Линеарна зависност $\log(I_{\text{пика}})$ од $\log(v)$ за редокс пикове, г). Допринос површински- и дифузионо-контролисаног процеса у укупном струјном одговору цикловолтамограма добијеног на 5, 10 и 20 mV s^{-1} , д) и ж).

Да би се одредили релативни доприноси дифузионо- и површинско-контролисаних процеса на потенцијалима максимума редокс парова A_2/C_2 и A_3/C_3 , примењена је једначина 19. Редокс пар A_2/C_2 показује већи удео површински-контролисаног понашања (A_2 – 49%, C_2 – 57% при 5 mV s^{-1}) у поређењу са редокс паром A_3/C_3 (A_3 – 21%, C_3 – 33% при 5 mV s^{-1}), који је у већој мери контролисан дифузијом. Даљом применом једначине 20 одређен је удео псеудокапацитивних процеса у укупном специфичном капацитету складиштења наелектрисања у воденом раствору $\text{Zn(NO}_3)_2$. Добијени резултати показују да CaVO400/C

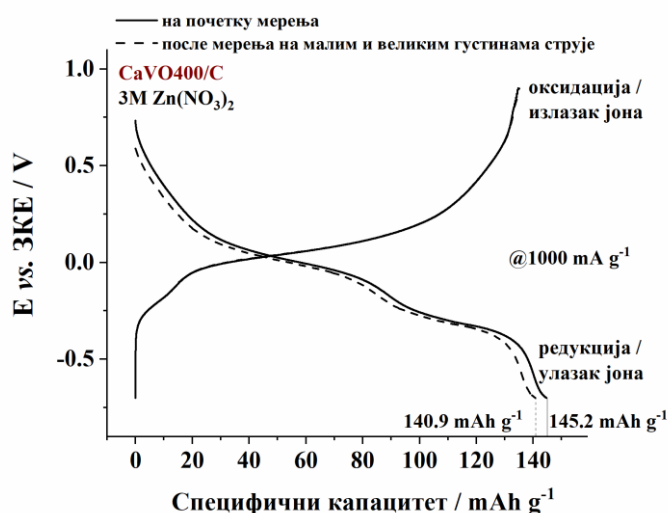
припада псеудокапацитивном типу материјала, са доминантним уделом псеудокапацитивних процеса од приближно 62%, 63% и 75% при брзинама поларизације од 5, 10 и 20 mV s^{-1} (слика 61д). Конкретно, површински-контролисани процеси доприносе 63%, 65% и 77% катодном специфичном капацитету (уградња јона) и 60%, 63% и 74% анодном специфичном капацитету (излазак јона) при истим брзинама (слика 61ђ). И у овом случају нешто већи удео површинско-контролисаног процеса током редукције/катодног смера поларизације може се довести у везу са ограниченом дифузијом Zn^{2+} јона у структури материјала због јаких интеракција са ванадатном решетком, као и са ко-уградњом протона [213]. Сходно томе, највеће вредности специфичног капацитета постижу се при нижим брзинама поларизације у опсегу од 5–50 mV s^{-1} , достижући 117 и 88 mAh g^{-1} при 5 и 50 mV s^{-1} , редом. При повећању брзине поларизације са 50 на 400 mV s^{-1} ко-уградња протонских врста вероватно значајно опада услед њихове ограничене пенетрације при већим брзинама, док доминантно псеудокапацитивно понашање омогућава задржавање релативно високог капацитета (88 mAh g^{-1} при 50 mV s^{-1} и 55 mAh g^{-1} до 400 mV s^{-1}).

Циклична стабилност CaVO_4/C узорка у 3 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ у троелектродној ћелији при брзини поларизације од 50 mV s^{-1} током 400 циклуса приказана на слици 52. Стабилизација специфичног капацитета постиже се око 100. циклуса, након чега узорак показује релативно стабилно електрохемијско понашање до 400. циклуса. Специфични капацитет од 87 mAh g^{-1} одржава се до приближно 140. циклуса, након чега постепено опада и износи 52,5 mAh g^{-1} (задржава 60% стабилизованог капацитета) у 400. циклусу.

Електрохемијско понашање CaVO_4/C у $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ електролиту додатно је испитано методом хронопотенциометрије при густинама струје од 500 mA g^{-1} до 10000 mA g^{-1} (слика 62). Одсуство јасно дефинисаних платоа на хронопотенциометријским кривама указује на истовремено присуство површинско-контролисаних и дифузионо-контролисаних процеса (слика 62а). Као последица тога, катодни (уградња јона) и анодни (излазак јона) специфични капацитети износе 167/145; 145/135; 119/115; 110/108; 100/98 и 87/85 mAh g^{-1} при струјама од 500; 1000; 2000; 3000; 5000 и 10000 mA g^{-1} , редом. Са порастом густине струје специфични капацитет опада услед ограничене дифузије јона, док кулоновска ефикасност расте са од 86% при 500 mA g^{-1} до 97% при 10000 mA g^{-1} . И након промене густина струје, CaVO_4/C задржава око 97% капацитета при 1000 mA g^{-1} (поређени капацитети на почетку и на крају хронопотенциометријских мерења) (слика 63), што указује на високу реверзибилност и стабилност CaVO_4/C материјала и у киселом $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ воденом електролиту. Доминантан допринос површински-контролисаних процеса директно доприноси овој стабилности. Положаји максимума на dQ/dE vs. E кривама (+0,49/+0,60 V; 0,00/+0,04 V; -0,31/-0,19 V у односу на ЗКЕ при 500 mA g^{-1}) (слика 62б) добро се поклапају са положајима положајима редокс парова уоченим на стабилованим цикловолтамограмима (слика 60). Смањена кулонска ефикасности при нижим густинама струје, као и израженији катодни пик на гранично негативном потенцијалу, C_3 (-0,31 V према ЗКЕ), у односу на одговарајући анодни пик, A_3 (-0,19 V према ЗКЕ), указује на „заробљавање“ протона у структури CaVO_4/C (слика 62б). При нижим густинама струје, дуже трајање процеса омогућава ефикаснију пенетрацију Zn^{2+} и протонских врста, нарочито при граничним негативним потенцијалима. Накнадна уградња протона, као и у случају $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, највероватније се одвија на дефектима и празним местима насталим почетним неповратним изласком фракције Ca^{2+} јона и растварањем секундарних фаза, која могу остати непопуњена током мерења методом цикловолтаметрије при релативно високој брзине поларизације од 20 mV s^{-1} у односу коришћену густину струје од 500 mA g^{-1} приликом мерења методом хронопотенциометрије. Поређењем диференцијалних CaVO_4/C хронопотенциометријских кривих током складиштења Ca^{2+} и Zn^{2+} јона (слика 58б и слика 62б), може се приметити значајнији пораст интензитета C_3 пика у случају складиштења Zn^{2+} јона при малим густинама струје, што је вероватно последица већег доприноса ко-уградња H^+ јона због киселије електролитичке средине.



Слика 62. Хронопотенциометријске криве CaVO400/C мерене у $3 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ у конвенционалном, а), и диференцијалном облику, б), и специфични капацитети, в), добијени при густинама струје од 500 до 10000 mA g^{-1} .

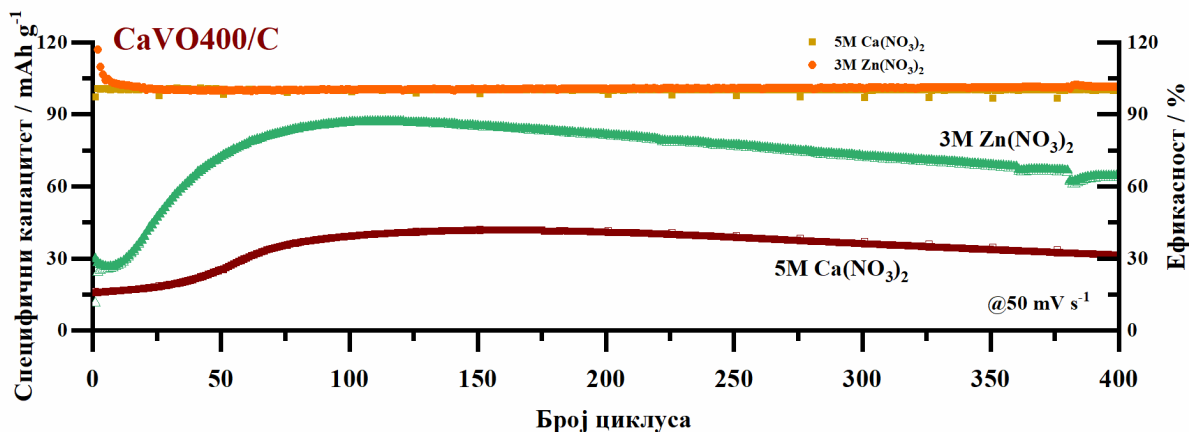


Слика 62. Поређење хронопотенциометријских кривих CaVO400/C добијених на почетку и на крају хронопотенциометријских мерења при густини струје од 1000 mA g^{-1} и мерених у $3 \text{ M Zn(NO}_3)_2$.

4.11. Двоелектродни $\text{AC}_{\text{vs}}//5 \text{ M Ca(NO}_3)_2//\text{CaVO400/C}$ хибридни батеријски систем

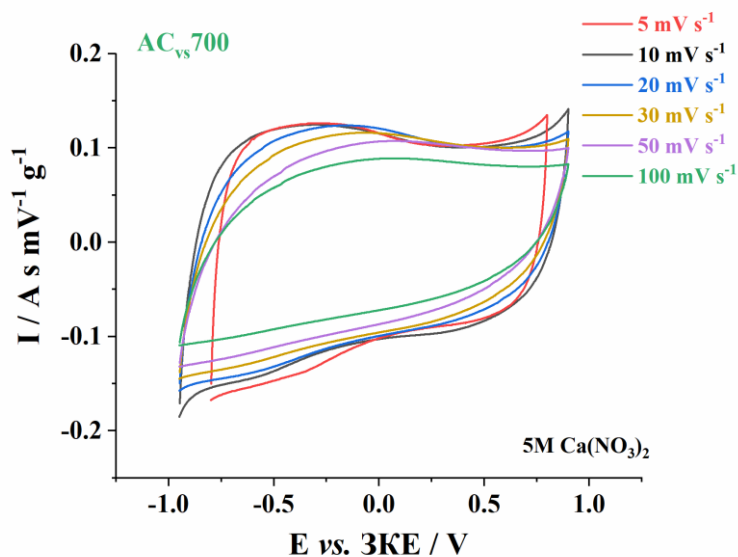
Иако CaVO400/C у оба електролита ($\text{Ca(NO}_3)_2$ и $\text{Zn(NO}_3)_2$) показује обећавајућа електрохемијска својства, систем на бази Zn^{2+} јона обезбеђује већи специфични капацитет, али пад капацитета током циклирања је израженији, што се може довести у везу са киселијом средином $\text{Zn(NO}_3)_2$ воденог електролита и релативно бржим растварањем ванадатне структуре током дуготрајног циклирања (слика 64). Насупрот томе, резултати добијени у слабо киселом воденом електролиту који садржи Ca^{2+} јоне указују на знатно бољу структурну и цикличну стабилност CaVO400/C материјала (слика 64), уз задовољавајуће вредности специфичног капацитета. Поред стабилнијег понашања током дугорочног циклирања, предност Ca^{2+} система

огледа се и у мање израженој ко-уградњи протона, што може допринети већој структурној стабилности ванадатне структуре током дугорочног циклорања [52]. Релативно слабије електростатичке интеракције Ca^{2+} јона са ванадатном структуром такође могу повољно утицати на структурну стабилност, а то може бити и узрок нешто боље цикличне стабилности добијене након 400 циклуса (слика 64). Имајући у виду и чињеницу да су водени Ca^{2+} -јонски системи знатно мање истражени у односу на водене Zn^{2+} -јонске системе, за даљу оптимизацију и склапање двоелектродне електрохемијске ћелије изабран је водени 5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ електролит.



Слика 63. Поређење специфичних капацитета троелектродне CaVO_4/C ћелије током 400 циклуса при брзини поларизације од 50 mV s^{-1} мерене у 5 M раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 3 M раствору $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

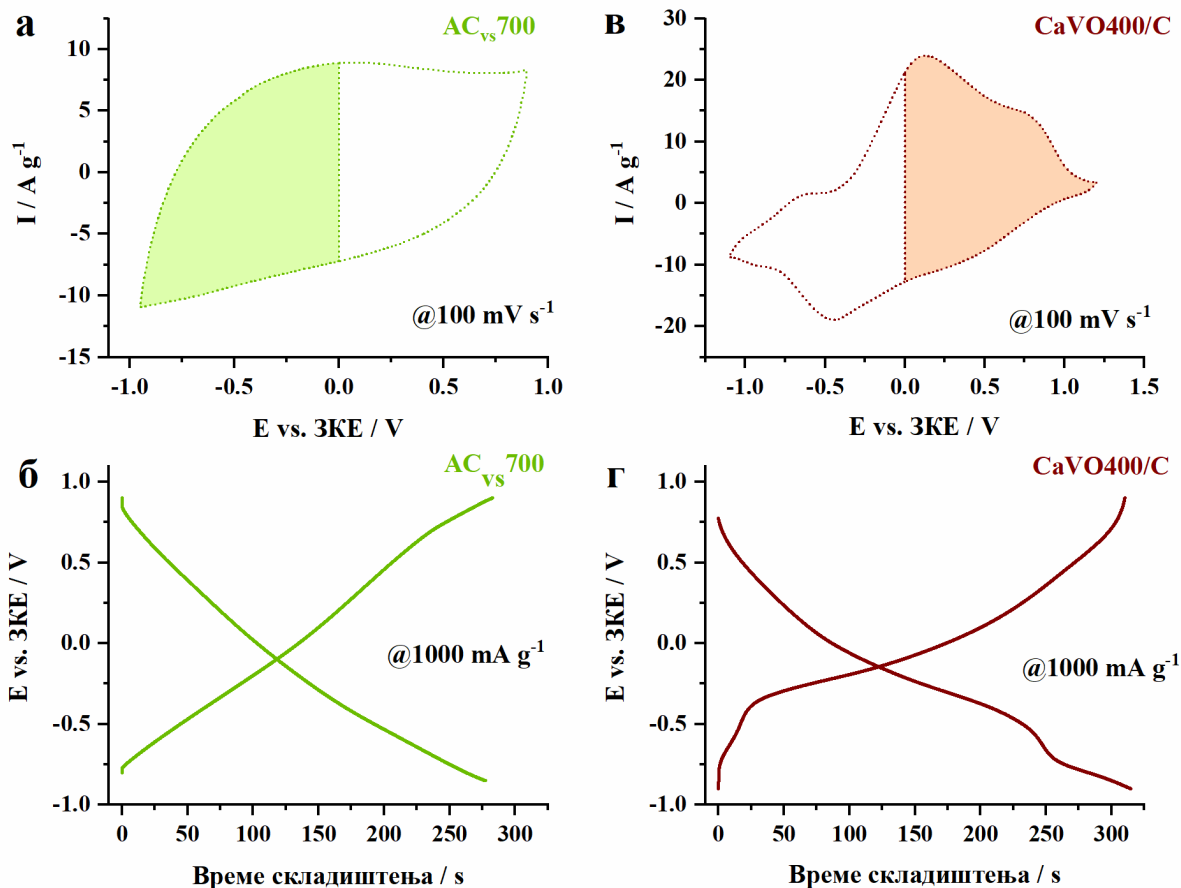
Активни угљеник добијен из винове лозе ($\text{AC}_{\text{vs}700}$) испитан је у воденом 5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ електролиту, користећи троелектродну електрохемијску ћелију у електрохемијском прозору стабилности CaVO_4/C материјала. Стабилизирани цикловолтамограм $\text{AC}_{\text{vs}700}$, снимљен при брзини поларизације од 100 mV s^{-1} , приказан је на слици 65 и 66а.



Слика 64. Цикловолтамограми $\text{AC}_{\text{vs}700}$ аноде, нормализовани по брзини поларизације, мерени у троелектродној ћелији у $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при различитим брзинама поларизације.

При нижим брзинама поларизације облик цикловолтамограма (слика 65), указује на типично псеудокапацитивно понашање, које укључује адсорпцију и десорпцију Ca^{2+} јона у стабилном потенцијалном прозору воденог електролита, као и учешће протона при граничним негативним потенцијалима. Специфична капацитивност $\text{AC}_{\text{vs}700}$, добијена методом

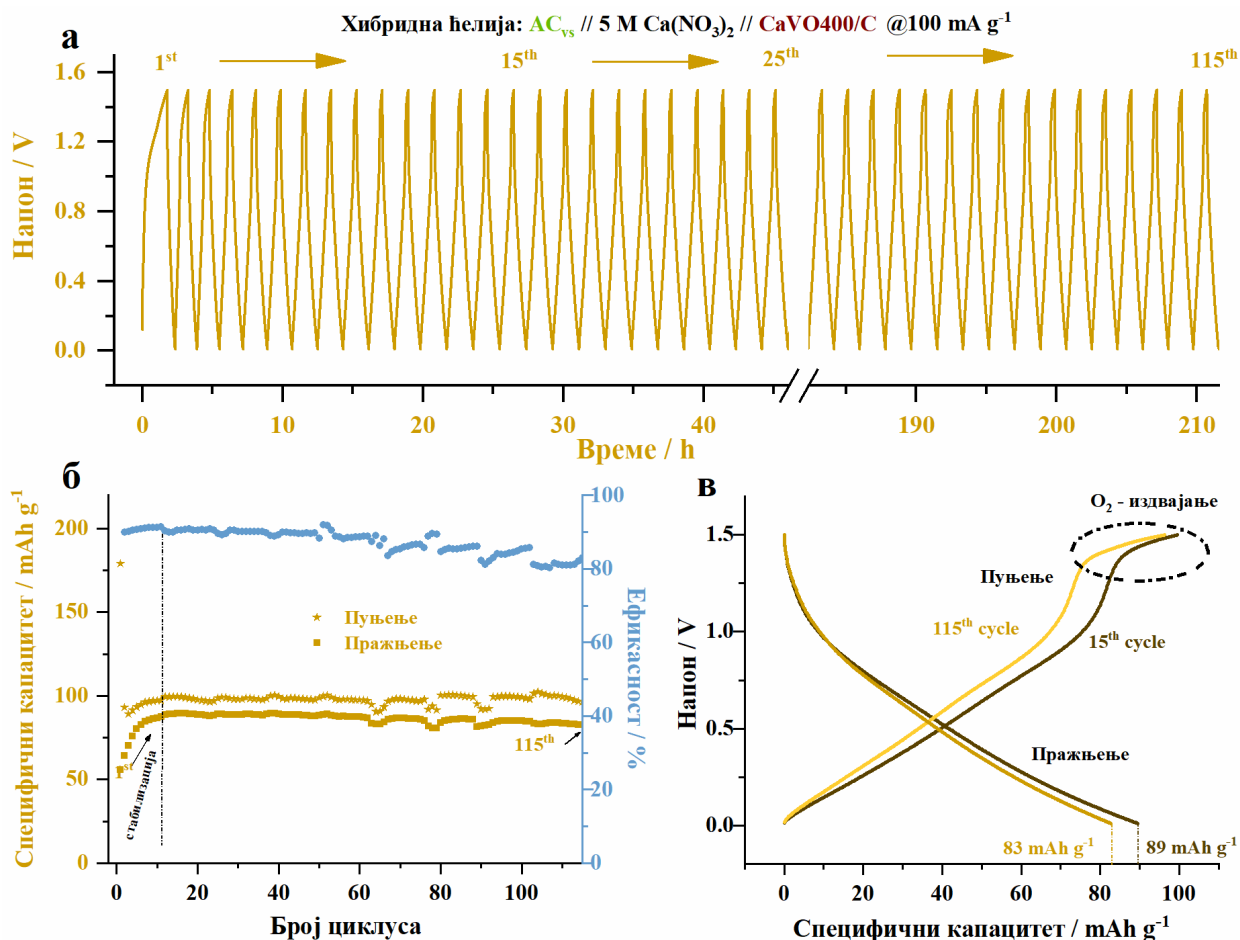
хронопотенциометрије у 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ електролиту при густини струје од 1000 mA g^{-1} , износи 158 F g^{-1} (слика 66б), што представља релативно високу вредност, нарочито имајући у виду благо киселу природу 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ воденог електролита. Протоновани $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6/\text{C}$ композит формиран током процеса активације у почетној фази цикларања, показује израженији струјни одговор (слика 66в) при бром складиштењу Ca^{2+} јона, што се такође приписује доминантно псеудокапацитивном механизму складиштења. Иако су цикломолтамограми (слици 66а и в) и хронопотенциометријске криве (слици 66б и г) $\text{AC}_{\text{vs}}700$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6/\text{C}$ приказани у целом електрохемијском опсегу потенцијала, њихови негативни и позитивни делови (обојени сегменти на слици 66а, б) одговарају катодним и анодним потенцијалима, редом.



Слика 65. Цикловолтамограми и хронопотенциометријске криве $\text{AC}_{\text{vs}}700$, а) и б), и CaVO400/C , в) и г), мерене у 5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при брзини поларизације од 20 mV s^{-1} и густини струје од 1 A g^{-1} , редом.

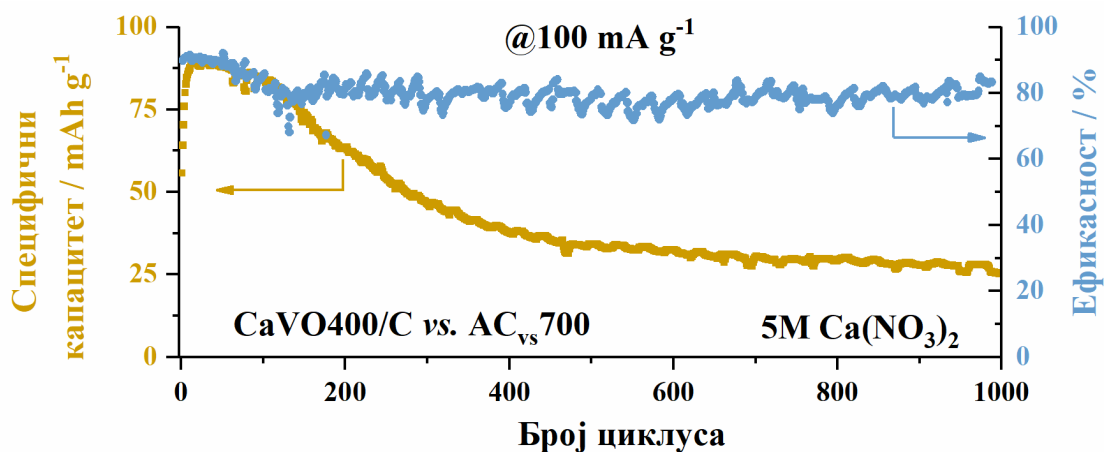
Резултати електрохемијског испитивања појединачних електродних материјала у троелектродној ћелије при истој густини струје од 1000 mA g^{-1} (слика 66б, г) указују на могућност комбиновања $\text{AC}_{\text{vs}}700$ и CaVO400/C у двоелектродни систем хибридног типа. У том систему, $\text{AC}_{\text{vs}}700$ представља негативну электроду (анода при пражњењу), а CaVO400/C позитивну электроду (катода при пражњењу), док је електролит водени раствор 5М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Циклично понашање тако конструисане $\text{AC}_{\text{vs}}700//\text{Ca}(\text{NO}_3)_2//\text{CaVO400/C}$ ћелије, испитиване у потенцијалном опсегу од 0.01 до 1,5 V, при густини струје од 100 mA g^{-1} , приказано је на слици 67а. И у овом случају уочава се почетни пораст специфичног капацитета, који је повезан са процесима активације обе електроде. Након активације, капацитет хибридне ћелије се стабилизује. Стабилизовани специфични капацитет пражњења, израчунат у односу на масу катоде CaVO400/C , достиже вредност од 90 mAh g^{-1} при 100 mA g^{-1} и остаје стабилан током 100 циклуса (слика 67б). Већа вредност специфичног капацитета пуњења од 100 mAh g^{-1} , уз кулонску ефикасност од 90%, потиче од потрошње наелектрисања на реакцију издвајања кисеоника (слика 67в). Стабилизоване криве пуњења и пражњења (слика 67в) указују на

високу ефикасност редокс процеса повезаних са складиштењем Ca^{2+} јона, док појава платоа близу 1,5 V, који одговара реакцији издвајања кисеоника, доводи до смањења кулонске ефикасности. Ћелија показује стабилно понашање током 100 циклуса пуњења и пражњења. Међутим, дугорочно циклирање указују на постепени пад капацитета хибридне ћелије (слика 68), који постаје израженији након 200 циклуса. Након 1000 циклуса задржава се приближно 45,6 % почетног специфичног капацитета, што одговара око 28,0 % стабилизоване вредности специфичног капацитета.



Слика 66. Електрохемијске перформансе током пуњења / пражњења $\text{AC}_{\text{vs}}700//\text{Ca}(\text{NO}_3)_2//\text{CaVO400/C}$ хибридне ћелије током 100 циклуса при густини струје од 100 mA g^{-1} , а) и б). Криве пуњења/пражњења, а) и в).

Уочени пад капацитета хибридне електродне ћелије (слика 68) прати исти тренд као CaVO400/C у електродној ћелији (слика 57) током 1000 циклуса пуњења/пражњења. Ово указује да електрохемијско понашање CaVO400/C катоде доминантно одређује укупне перформансе хибридне ћелије. С обзиром на сличан тренд пада капацитета при различитим условима електрохемијског испитивања, као и чињеницу да у електродној ћелији CaVO400/C катода ради на позитивнијим потенцијалима (слика 66б), вероватно је да губитак специфичног капацитета током 1000 циклуса, потиче пре од релативно ниске температуре коришћене у процесу синтезе композита радије него од процеса јонске Ca^{2+} и $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ измене и протонизације. Наиме, нижа кристаличност композита може довести до структурне нестабилности и постепеног растварања оксидне фазе.



Слика 67. Специфични капацитети у функцији броја циклуса хибридне $AC_{vs700}/5 M Ca(NO_3)_2/CaVO400/C$ пуне ћелије током 1000 циклуса при густини струје од $100 mA g^{-1}$.

На основу добијених резултата може се закључити да дугорочна стабилност представља једно од главних ограничења за комерцијалну примену овог система. Због тога је неопходна даља оптимизација материјала, пре свега у погледу фазног састава и степена кристалиничности пре него што почну да се разматрају други параметри значајни за практичну примену, као што су активна маса електроде, радни напон и могућност производње ових двоелектродних система на већој скали. Иако присуство секундарних фаза у испитиваним узорцима може повољно да утиче на електрохемијско понашање, будућа истраживања треба усмерити на синтезу чисте CaV_2O_6 фазе већег степена кристалиничности са побољшаним перформансама. Поред тога, у будућим истраживањима било би оправдано комбиновати CaV_2O_6 материјал са неким псеудокапацитивним материјалом, попут графена или МХен материјала, како би се ублажили његови главни недостаци и истовремено побољшала електрична проводљивост, убрзао процес складиштења и повећала стабилност система [215].

5. Закључци

У циљу развоја нових катодних материјала за мултивалентне водене системе за складиштење енергије, оксиди ванадијума са уграђеним двовалентним катјоном, односно ванадати типа $M^{II}V_2O_6$, издвајају су се као перспективни материјали.

У оквиру ове докторске дисертације синтетисани су MV_2O_6 ванадати који у својој структури садрже природно заступљене и релативно нетоксичне метале Ca, Mg и Zn. Материјали CaV_2O_6 , MgV_2O_6 и ZnV_2O_6 синтетисани су методом синтезе сагоревања гела из раствора, уз примену малонске киселине коришћена као комплексирајуће средство, при температурама од 400 °C и 700 °C, након чега је уследила детаљна физичкохемијска карактеризација. Узорци добијени на нижој температури, MVO400, поред главних MV_2O_6 фаза, садржали су и секундарне ванадатне фазе. Са друге стране, високотемпературни узорци $CaVO_700$ и $MgVO_700$ садржали су чисте CaV_2O_6 и MgV_2O_6 фазе, док је узорак $ZnVO_700$ поред главне ZnV_2O_6 фазе садржао и одређену количину секундарних ванадатних фаза. Полазећи од $CaVO_400$ и $CaVO_700$ узорака, припремљени су и композитни материјали, $CaVO_400/C$ и $CaVO_700/C$, додавањем сахарозе као извора угљеника, праћено калцинацијом на истим температурама у атмосфери аргона. У односу на $CaVO_400$, композит $CaVO_400/C$ показује већи удео CaV_2O_6 фазе, смањено присуство секундарних ванадатних фаза и мању величину честица док код високотемпературног композита, $CaVO_700/C$, добијена је мања количина главне CaV_2O_6 фазе.

Електрохемијска испитивања првобитно су урађена на $CaVO$ узорцима, користећи троелектродну ћелију у воденим електролитичким растворима који садрже Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} јоне, применом цикличне волтаметрије. Закључено је да су узорци добијени на вишим температурама калцинације, који уједно садрже чисту, односно CaV_2O_6 фазу у највећој мери, електрохемијски мање активни у сва три испитивана електролита. Ово се може приписати ниској електричној проводљивости и израженој агломерацији честица, која ограничава дифузију јона електролита кроз структуру материјала. Насупрот томе, нискотемпературни $CaVO_400$ узорак показао је већу електрохемијску активност, док је његов композит, $CaVO_400/C$, показао значајно побољшање перформанси у сва три испитивана електролита, што се може приписати повећаној електронској и јонској проводљивости услед присуства угљеника и наночестичне морфологије. За $CaVO_400/C$ узорак добијене су највеће вредности специфичног капацитета у воденим електролитима Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} јона. Највећи специфични капацитет добијен је током складиштења Zn^{2+} јона ($97,43 \text{ mAh g}^{-1}$), нешто нижи током складиштења Ca^{2+} јона ($70,28 \text{ mAh g}^{-1}$), док је најнижи специфични капацитет остварен током складиштењу Mg^{2+} јона ($32,98 \text{ mAh g}^{-1}$). Услед показаног значајног побољшања електрохемијске активности нискотемпературног композитног $CaVO_400/C$ узорка, синтетисани су и нискотемпературни $MgVO$ и $ZnVO$ композитни узорци, $MgVO_400/C$ и $ZnVO_400/C$, који су даље електрохемијски испитани. Као и у случају $CaVO_400/C$ узорка, и код композита $MgVO_400/C$ и $ZnVO_400/C$ највећи специфични капацитети добијени су у електролиту цинкове соли ($MgVO_400/C$ $77,22 \text{ mAh g}^{-1}$; $ZnVO_400/C$ $125,82 \text{ mAh g}^{-1}$), док су нешто ниже вредности остварене у електролиту калцијумове соли ($MgVO_400/C$ $67,37 \text{ mAh g}^{-1}$; $ZnVO_400/C$ $57,04 \text{ mAh g}^{-1}$), а најниже у електролиту магнезијумове соли ($MgVO_400/C$ $29,42 \text{ mAh g}^{-1}$; $ZnVO_400/C$ $39,07 \text{ mAh g}^{-1}$). Добијени резултати указују да током складиштења мултивалентних јона из водених електролита долази и до ко-уградње молекула воде и H^+ јона, при чему су ови процеси, због разлике у рН вредности, најизраженији у случају електролита који садрже Zn^{2+} јоне, а нешто мање изражени у електролитима који садрже Ca^{2+} и Mg^{2+} јоне. Такође, показано је да су електрохемијске перформансе MVO400/C материјала у великој мери одређене јонским карактеристикама мултивалентних јона, као и њиховим солватним својствима у воденој средини.

Након поређења свих физичкохемијских и електрохемијских резултата $CaVO_400/C$, $MgVO_400/C$ и $ZnVO_400/C$ узорака, за детаљније електрохемијско испитивање изабран је

CaVO400/C узорак, који садржи највећи проценат метаванадатне фазе. На основу његове електрохемијске активности, односно на основу вредности специфичних капацитета, за даље испитивање механизма складиштења мултивалентних јона коришћени су водени раствори Ca^{2+} и Zn^{2+} јона. CaVO400/C је даље подвргнут детаљној електрохемијској карактеризацији у комбинацији са физичкохемијским методама, ради разумевања механизма складиштења јона у воденим електролитичким растворима 5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 3 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

На основу резултата *ex-situ* XRD, FTIR и раманске спектроскопије, у комбинацији са цикличном волтаметријом, хронопотенциометријом и методом електрохемијске импедансе, показано је да у CaVO400/C структури током почетног циклорања у 5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ електролиту долази до делимичне иреверзибилне измене Ca^{2+} и H^+ јона. Као последица овог процеса формира се високо електрохемијски активна протонвана $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$ фаза, која омогућава брзо и реверзибилно складиштење Ca^{2+} и H^+ јона. Процеси складиштења су додатно олакшани растварањем присутне секундарне $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фазе, услед чега се ослобађају нова редокс-активних места и повећава се концентрација протона у електролиту. CaVO400/C узорак показује добру цикличну стабилност током 400 циклуса уз задржавање 75% стабилизованог капацитета при брзини поларизације од 50 mV s^{-1} , а хронопотенциометријска мерења показују висок специфични капацитет CaVO400/C узорка од око 89 mAh g^{-1} добијен при густини струје од 500 mA g^{-1} .

У електролиту који садржи Zn^{2+} јоне показано је, на основу добијених резултата *ex-situ* FTIR анализом у комбинацији са цикличном волтаметријом и хронопотенциометријом, да су електрохемијске особине CaVO400/C одређене ко-уградњом H^+ и Zn^{2+} јона. Након циклорања CaVO400/C у 3 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ електролиту на FTIR спектру CaVO400/C електроде није детектовано присуство секундарних фаза које садрже OH^- јоне, карактеристичне за неке Zn^{2+} -јонске системе. Претпоставља се да и у овом случају током почетног циклорања долази до делимичне измене Ca^{2+} , Zn^{2+} и $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ јона, што доводи до формирања електрохемијски активне цинк протонване/хидратисане $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$ фазе. Ова фаза омогућава брзо и реверзибилно складиштење Zn^{2+} и H^+ јона. И у овом случају делимично растварање присутне секундарне $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ фазе може имати повољан утицај на капацитет складиштења CaVO400/C узорка јер се њеним растварањем ослобађају нова редокс-активна места на површини електроде доступна за улазак и излазак Zn^{2+} и H^+ јона. CaVO400/C узорак показује релативно добру цикличну стабилност током 400 циклуса циклуса уз задржавање 60% стабилизованог капацитета при брзини поларизације од 50 mV s^{-1} , а хронопотенциометријска мерења показују висок специфични капацитет CaVO400/C узорка од 167 mAh g^{-1} добијен при густини струје од 500 mA g^{-1} .

У циљу процене потенцијала практичне примене, CaVO400/C узорак испитан је у двоелектродном хибридном систему, где је коришћен као катодни материјал, у комбинацији са активним угљеником као анодним материјалом, и 5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ као електролитом. Добијена двоелектродна ћелија показује специфични капацитет од приближно 90 mAh g^{-1} при густини струје од 100 mA g^{-1} и потенцијалном прозору од 1,5 V.

Добијени резултати пружају боље разумевање процеса складиштења мултивалентних јона у оксидима ванадијума, а такође указују на потенцијал коришћења CaVO400/C материјала као катоде у алтернативним електрохемијским системима за складиштење електричне енергије.

6. Литература

- [1] F. Wu, G. Yushin, Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 435–459. <https://doi.org/10.1039/c6ee02326f>.
- [2] N.R. Chodankar, H.D. Pham, A.K. Nanjundan, J.F.S. Fernando, K. Jayaramulu, D. Golberg, Y.K. Han, D.P. Dubal, True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: asymmetric versus hybrid supercapacitors, *Small* 16 (2020). <https://doi.org/10.1002/smll.202002806>.
- [3] A. Mahmood, Z. Bai, T. Wang, Y. Lei, S. Wang, B. Sun, H. Khan, K. Khan, K. Sun, G. Wang, Enabling high-performance multivalent metal-ion batteries: current advances and future prospects, *Chem. Soc. Rev.* 54 (2025) 2369–2435. <https://doi.org/10.1039/d4cs00929k>.
- [4] Michael. Root, *The TAB™ Battery Book*, An in-depth guide to construction, design, and use, 2011. ISBN–13: 978–0071739900.
- [5] Z. Šimić, G. Knežević, D. Topić, D. Pelin, Battery energy storage technologies overview, *IJECES* 12 (2021) 53–65. <https://doi.org/10.32985/IJECES.12.1.6>.
- [6] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, G. Pasaoglu, The lithium-ion battery: state of the art and future perspectives, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 89 (2018) 292–308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>.
- [7] P. Bernard, SECONDARY BATTERIES – NICKEL SYSTEMS | Nickel–cadmium: sealed, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (2009) 459–481. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00154-4>.
- [8] Z. Zhao, G.K. Walia, G. Li, T. Tang, Recycling battery metallic materials, *Nano Technology for Battery Recycling, Remanufacturing, and Reusing* (2022) 321–347. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91134-4.00007-8>.
- [9] A. Parasuraman, T.M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, A comparative overview of large-scale battery systems for electricity storage, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27 (2013) 778–788. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.017>.
- [10] A. Leba Akman, M.Z. Arslan, M. Farsak, The rise of vanadium redox flow batteries: A game-changer in energy storage, *J. Alloys Compd.* 1038 (2025) 182869. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.016>.
- [11] A.S. Lakhot, R.A. Panchal, J. Datta, V. Mahajani, K. Bhimani, R. Jain, D. Datta, N. Koratkar, Intercalation hosts for multivalent-ion batteries, *Small Struct.* 4 (2023) 2200290. <https://doi.org/10.1002/sstr.202200290>.
- [12] Y. Shao, M.F. El-Kady, J. Sun, Y. Li, Q. Zhang, M. Zhu, H. Wang, B. Dunn, R.B. Kaner, Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors, *Chem. Rev.* 118 (2018) 9233–9280. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252>.
- [13] D.P. Chatterjee, A.K. Nandi, A review on the recent advances in hybrid supercapacitors, *J. Mater. Chem. A Mater.* 9 (2021) 15880–15918. <https://doi.org/10.1039/d1ta02505h>.
- [14] J.T. Frith, M.J. Lacey, U. Ulissi, A non-academic perspective on the future of lithium-based batteries, *Nat. Commun.* 2023 14:1 14 (2023) 420. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-35933-2>.
- [15] M. Rastgoo-Deylami, M.S. Chae, S.T. Hong, H₂V₃O₈ as a high energy cathode material for nonaqueous magnesium-ion batteries, *Chem. Mater.* 30 (2018) 7464–7472. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01381>.

- [16] F. Cui, J. Li, C. Lai, C. Li, C. Sun, K. Du, J. Wang, H. Li, A. Huang, S. Peng, Y. Hu, Superlattice cathodes endow cation and anion co-intercalation for high-energy-density aluminium batteries, *Nat. Commun.* 2024 15:1 15 (2024) 8108. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-51570-9>.
- [17] F. Wang, E. Hu, W. Sun, T. Gao, X. Ji, X. Fan, F. Han, X.Q. Yang, K. Xu, C. Wang, A rechargeable aqueous Zn^{2+} -battery with high power density and a long cycle-life, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 3168–3175. <https://doi.org/10.1039/c8ee01883a>.
- [18] L. Wu, Y. Li, Z. Fu, B.L. Su, Hierarchically structured porous materials: synthesis strategies and applications in energy storage, *Natl. Sci. Rev.* 7 (2020) 1667–1701. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa183>.
- [19] A. Afif, S.M. Rahman, A. Tasfiah Azad, J. Zaini, M.A. Islam, A.K. Azad, Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – a review, *J. Energy Storage* 25 (2019) 100852. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100852>.
- [20] K.S. Teoh, M. Melchiorre, F.A. Kreth, A. Bothe, L. Köps, F. Ruffo, A. Balducci, γ -valerolactone as sustainable and low-toxic solvent for electrical double layer capacitors, *ChemSusChem* 16 (2023) e202201845. <https://doi.org/10.1002/cssc.202201845>.
- [21] H.W. Park, K.C. Roh, Recent advances in and perspectives on pseudocapacitive materials for Supercapacitors—a review, *J. Power Sources* 557 (2023) 232558. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232558>.
- [22] S. Kong, K. Cheng, T. Ouyang, Y. Gao, K. Ye, G. Wang, D. Cao, Facile electrodeposition processed of RuO_2 -graphene nanosheets-CNT composites as a binder-free electrode for electrochemical supercapacitors, *Electrochim. Acta* 246 (2017) 433–442. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.019>.
- [23] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1597–1614. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>.
- [24] C. Han, X. Wang, J. Peng, Q. Xia, S. Chou, G. Cheng, Z. Huang, W. Li, Recent progress on two-dimensional carbon materials for emerging post-lithium (Na^+ , K^+ , Zn^{2+}) hybrid supercapacitors, *Polymers* 2021, Vol. 13, 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13132137>.
- [25] Y. Liu, G. He, H. Jiang, I.P. Parkin, P.R. Shearing, D.J.L. Brett, Cathode design for aqueous rechargeable multivalent ion batteries: challenges and opportunities, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 2010445. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010445>.
- [26] Y.Y. Hsieh, H.Y. Tuan, Emerging trends and prospects in aqueous electrolyte design: Elevating energy density and power density of multivalent metal-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 68 (2024) 103361. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103361>.
- [27] S. Mentus, *Electrochemistry*, Faculty of Physical Chemistry - University of Belgrade (2001). ISBN: 978–86–82139–20–1
- [28] D. Aurbach, *Nonaqueous Electrochemistry*, CRC Press, 1999. <https://doi.org/10.1201/9780367800499>.
- [29] Z. Song, X. Wang, W. Feng, M. Armand, Z. Zhou, H. Zhang, Designer anions for better rechargeable lithium batteries and beyond, *Adv. Mater.* 36 (2024) 2310245. <https://doi.org/10.1002/adma.202310245>.
- [30] J. Li, C. Han, X. Ou, Y. Tang, Concentrated electrolyte for high-performance Ca-ion battery based on organic anode and graphite cathode, *Angew. Chem. Int. Ed.* 61 (2022) e202116668. <https://doi.org/10.1002/anie.202116668>.

- [31] Y. Sun, Y. Wang, L. Jiang, D. Dong, W. Wang, J. Fan, Y.C. Lu, Non-nucleophilic electrolyte with non-fluorinated hybrid solvents for long-life magnesium metal batteries, *Energy Environ. Sci.* 16 (2023) 265–274. <https://doi.org/10.1039/d2ee03235j>.
- [32] R. He, F. Yu, K. Wu, H.X. Liu, Z. Li, H.K. Liu, S.X. Dou, C. Wu, A dual organic solvent zn-ion electrolyte enables highly stable Zn metal batteries, *Nano Lett.* 23 (2023) 6050–6058. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c01406>.
- [33] X. Li, X. Wang, L. Ma, W. Huang, Solvation structures in aqueous metal-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 12 (2022) 2202068. <https://doi.org/10.1002/aenm.202202068>.
- [34] Z. Tong, R. Lian, R. Yang, T. Kang, J. Feng, D. Shen, Y. Wu, X. Cui, H. Wang, Y. Tang, C.S. Lee, An aqueous aluminum-ion electrochromic full battery with water-in-salt electrolyte for high-energy density, *Energy Storage Mater.* 44 (2022) 497–507. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.11.001>.
- [35] Z. Tong, T. Kang, Y. Wan, R. Yang, Y. Wu, D. Shen, S. Liu, Y. Tang, C.S. Lee, A Ca-ion electrochromic battery via a water-in-salt electrolyte, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 2104639. <https://doi.org/10.1002/adfm.202104639>.
- [36] E. R. Logan, E. M. Tonita, K. L. Gering, J. Li, X. Ma, L. Y. Beaulieu, J. R. Dahn, A study of the physical properties of Li-ion battery electrolytes containing esters, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A21. <https://doi.org/10.1149/2.0271802jes>.
- [37] V. Piacentini, C. Simari, A. Gentile, S. Marchionna, I. Nicotera, S. Brutti, E. Bodo, Lithium-ion transport properties in DMSO and TEGDME: exploring the influence of solvation through molecular dynamics and experiments, *ChemSusChem* 17 (2024) e202301962. <https://doi.org/10.1002/cssc.202301962>.
- [38] S.H. Lapidus, N.N. Rajput, X. Qu, K.W. Chapman, K.A. Persson, P.J. Chupas, Solvation structure and energetics of electrolytes for multivalent energy storage, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 21941–21945. <https://doi.org/10.1039/c4cp03015j>.
- [39] B. Tansel, Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: hydrated radius, hydration free energy and viscous effects, *Sep. Purif. Technol.* 86 (2012) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.033>.
- [40] M. Okoshi, Y. Yamada, A. Yamada, H. Nakai, Theoretical analysis on de-solvation of lithium, sodium, and magnesium cations to organic electrolyte solvents, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A2160. <https://doi.org/10.1149/2.074311jes>.
- [41] L.H.B. Nguyen, T. Picard, C. Iojoiu, F. Alloin, N. Sergent, M.L. Doublet, J.S. Filhol, Investigating the abnormal conductivity behaviour of divalent cations in low dielectric constant tetraglyme-based electrolytes, *Physical Chemistry Chemical Physics* 24 (2022) 21601–21611. <https://doi.org/10.1039/d2cp03200g>.
- [42] J. Häcker, T. Rommel, L. Rademacher, S. Riedel, Z. Zhao-Karger, J.A. Blázquez, K.A. Friedrich, M. Nojabaei, Electrolyte transport parameters and interfacial effects in calcium metal batteries: analogies and differences to magnesium and lithium counterparts, *Adv. Sci.* 12 (2025) e06498. <https://doi.org/10.1002/advs.202506498>.
- [43] Y. Chen, R. Atwi, D.T. Nguyen, J.D. Bazak, N.T. Hahn, J. Ryu, J.A. Sears, K.S. Han, M. Song, Z. Li, A.J. Karkamkar, J.Z. Hu, K.R. Zavadil, N.N. Rajput, K.T. Mueller, V. Murugesan, From bulk to interface: solvent exchange dynamics and their role in ion transport and the interfacial model of rechargeable magnesium batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 146 (2024) 12984–12999. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c13627>.

- [44] D. Kundu, S. Hosseini Vajargah, L. Wan, B. Adams, D. Prendergast, L.F. Nazar, Aqueous vs. nonaqueous Zn-ion batteries: consequences of the desolvation penalty at the interface, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 881–892. <https://doi.org/10.1039/c8ee00378e>.
- [45] N.N. Rajput, T.J. Seguin, B.M. Wood, X. Qu, K.A. Persson, Elucidating solvation structures for rational design of multivalent electrolytes—a review, *Top. Curr. Chem.* 2018 376:3 376 (2018) 19. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0195-2>.
- [46] Y. Murata, S. Takada, T. Obata, T. Tojo, R. Inada, Y. Sakurai, Effect of water in electrolyte on the Ca²⁺ insertion/extraction properties of V₂O₅, *Electrochim. Acta* 294 (2019) 210–216. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.103>.
- [47] S. Jin, F. Duan, X. Wu, J. Li, X. Dan, X. Yin, K. Zhao, Y. Wei, Y. Sui, F. Du, Y. Wang, Stabilizing interface pH by mixing electrolytes for high-performance aqueous Zn metal batteries, *Small* 18 (2022) 2205462. <https://doi.org/10.1002/sml.202205462>.
- [48] N. Patil, C. de la Cruz, D. Ciurdac, A. Mavrandonakis, J. Palma, R. Marcilla, An ultrahigh performance zinc-organic battery using poly(catechol) cathode in Zn(TFSI)₂-based concentrated aqueous electrolytes, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021) 2100939. <https://doi.org/10.1002/aenm.202100939>.
- [49] X. Tang, P. Wang, M. Bai, Z. Wang, H. Wang, M. Zhang, Y. Ma, Unveiling the reversibility and stability origin of the aqueous V₂O₅–Zn Batteries with a ZnCl₂ “water-in-salt” electrolyte, *Adv. Sci.* 8 (2021) 2102053. <https://doi.org/10.1002/advs.202102053>.
- [50] X. Tang, D. Zhou, B. Zhang, S. Wang, P. Li, H. Liu, X. Guo, P. Jaumaux, X. Gao, Y. Fu, C. Wang, C. Wang, G. Wang, A universal strategy towards high-energy aqueous multivalent-ion batteries, *Nat. Commun.* 2021 12 (2021) 2857. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23209-6>.
- [51] Y. Mizuno, M. Okubo, E. Hosono, T. Kudo, K. Oh-Ishi, A. Okazawa, N. Kojima, R. Kurono, S.I. Nishimura, A. Yamada, Electrochemical Mg²⁺ intercalation into a bimetallic CuFe Prussian blue analog in aqueous electrolytes, *J. Mater. Chem. A Mater.* 1 (2013) 13055–13059. <https://doi.org/10.1039/c3ta13205f>.
- [52] L. Liu, Y.-C. Wu, P. Rozier, P.-L. Taberna, P. Simon, Ultrafast synthesis of calcium vanadate for superior aqueous calcium-ion battery, *Research* 2019 (2019) 6585686. <https://doi.org/10.34133/2019/6585686>.
- [53] D. Li, L. Cao, T. Deng, S. Liu, C. Wang, Design of a solid electrolyte interphase for aqueous Zn batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 13035–13041. <https://doi.org/10.1002/anie.202103390>.
- [54] M. Xue, J. Bai, M. Wu, Q. He, Q. Zhang, L. Chen, Carbon-assisted anodes and cathodes for zinc ion batteries: from basic science to specific applications, opportunities and challenges, *Energy Storage Mater.* 62 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102940>.
- [55] J. Zhou, H.Y. Hu, H.Q. Li, Z.P. Chen, C.Z. Yuan, X.J. He, Advanced carbon-based materials for Na, K, and Zn ion hybrid capacitors, *Rare Metals* 42 (2023) 719–739. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02154-3>.
- [56] Y. Guo, C. Wang, C. Tan, D. Zhang, A comprehensive review of anode materials in rechargeable calcium-ion batteries, *Chem. Eur. J.* 31 (2025) e202500071. <https://doi.org/10.1002/chem.202500071>.
- [57] X. Deng, L. Li, G. Zhang, X. Zhao, J. Hao, C. Han, B. Li, Anode chemistry in calcium ion batteries: a review, *Energy Storage Mater.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.09.033>.
- [58] S. Wu, F. Zhang, Y. Tang, S. Wu, F. Zhang, Y.B. Tang, A novel calcium-ion battery based on dual-carbon configuration with high working voltage and long cycling life, *Adv. Sci.* 5 (2018) 1701082. <https://doi.org/10.1002/advs.201701082>.

- [59] S.J. Richard Prabakar, A.B. Ikhe, W.B. Park, K.C. Chung, H. Park, K.J. Kim, D. Ahn, J.S. Kwak, K.S. Sohn, M. Pyo, Graphite as a long-life Ca^{2+} -intercalation anode and its implementation for rocking-chair type calcium-ion batteries, *Adv. Sci.* 6 (2019) 1902129. <https://doi.org/10.1002/advs.201902129>.
- [60] D. Datta, J. Li, V.B. Shenoy, Defective graphene as a high-capacity anode material for Na- and Ca-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 1788–1795. <https://doi.org/10.1021/am404788e>.
- [61] D. Er, E. Detsi, H. Kumar, V.B. Shenoy, Defective graphene and graphene allotropes as high-capacity anode materials for Mg-ion batteries, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 638–645. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00308>.
- [62] Y. Gao, Z. Li, P. Wang, W. Cui, X. Wang, Y. Yang, F. Gao, M. Zhang, J. Gan, C. Li, Y. Liu, X. Wang, F. Qi, J. Zhang, X. Han, W. Du, H. Pan, Z. Xia, Highly pseudocapacitive storage design principles of heteroatom-doped graphene anode in calcium-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 33 (2023) 2305610. <https://doi.org/10.1002/adfm.202305610>.
- [63] J. Zhang, G. Liu, H. Hu, L. Wu, Q. Wang, X. Xin, S. Li, P. Lu, Graphene-like carbon-nitrogen materials as anode materials for Li-ion and Mg-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 487 (2019) 1026–1032. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.155>.
- [64] A. Gezović, J. Mišurović, B. Milovanović, M. Etinski, J. Krstić, V. Grudić, R. Dominko, S. Mentus, M.J. Vujković, High Al-ion storage of vine shoots-derived activated carbon: new concept for affordable and sustainable supercapacitors, *J. Power Sources* 538 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231561>.
- [65] N.M. Keppetipola, M. Dissanayake, P. Dissanayake, B. Karunaratne, M.A. Dourges, D. Talaga, L. Servant, C. Olivier, T. Toupance, S. Uchida, K. Tennakone, G.R.A. Kumara, L. Cojocar, Graphite-type activated carbon from coconut shell: a natural source for eco-friendly non-volatile storage devices, *RSC Adv.* 11 (2021) 2854–2865. <https://doi.org/10.1039/d0ra09182k>.
- [66] J.C. Icaza, R.K. Guduru, Effect of ion charges on the electric double layer capacitance of activated carbon in aqueous electrolyte systems, *J. Power Sources* 336 (2016) 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.017>.
- [67] X. Ma, J. Cheng, L. Dong, W. Liu, J. Mou, L. Zhao, J. Wang, D. Ren, J. Wu, C. Xu, F. Kang, Multivalent ion storage towards high-performance aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors, *Energy Storage Mater.* 20 (2019) 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.020>.
- [68] B. Tekin, Y. Topcu, Novel hemp biomass-derived activated carbon as cathode material for aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors: synthesis, characterization, and electrochemical performance, *J. Energy Storage* 77 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109879>.
- [69] M.M. Vasić, M. Milović, M. Novaković, D.B. Bogdanović, A.M. Stephan, D. Jugović, M. Vujković, The gamma vanadium oxide as a potential cathode material for rechargeable aqueous multivalent ion batteries, *Ceram. Int.* 51 (2025) 26280–26292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.03.310>.
- [70] M. Petranikova, A.H. Tkaczyk, A. Bartl, A. Amato, V. Lapkovskis, C. Tunsu, Vanadium sustainability in the context of innovative recycling and sourcing development, *Waste Manag.* 113 (2020) 521–544. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.007>.
- [71] H. Chen, S. Cheng, D. Chen, Y. Jiang, E.H. Ang, W. Liu, Y. Feng, X. Rui, Y. Yu, Vanadate-based electrodes for rechargeable batteries, *Mater. Chem. Front.* 5 (2021) 1585–1609. <https://doi.org/10.1039/d0qm00656d>.

- [72] Y. Liu, X. Wu, Review of vanadium-based electrode materials for rechargeable aqueous zinc ion batteries, *J. Energy Chem.* 56 (2021) 223–237. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.016>.
- [73] D. Rehder, The potentiality of vanadium in medicinal applications, *Future Med. Chem.* 4 (2012) 1823–1827. <https://doi.org/10.4155/fmc.12.103>.
- [74] J. Yao, Y. Li, R.C. Massé, E. Uchaker, G. Cao, Revitalized interest in vanadium pentoxide as cathode material for lithium-ion batteries and beyond, *Energy Storage Mater.* 11 (2018) 205–259. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.10.014>.
- [75] Y. Li, J. Yao, E. Uchaker, J. Yang, Y. Huang, M. Zhang, G. Cao, Leaf-like V₂O₅ nanosheets fabricated by a facile green approach as high energy cathode material for lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 1171–1175. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300188>.
- [76] S. Chen, D. Zhao, L. Chen, G. Liu, Y. Ding, Y. Cao, Z. Chen, Emerging intercalation cathode materials for multivalent metal-ion batteries: status and challenges, *Small Struct.* 2 (2021) 2100082. <https://doi.org/10.1002/sstr.202100082>.
- [77] D. Ni, J. Shi, W. Xiong, S. Zhong, B. Xu, C. Ouyang, The effect of protons on the Mg²⁺ migration in an α -V₂O₅ cathode for magnesium batteries: a first-principles investigation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 7406–7411. <https://doi.org/10.1039/c9cp00528e>.
- [78] P. Untarabut, S. Singsen, L. Ngamwongwan, I. Fongkaew, A. Junkaew, S. Suthirakun, Unraveling the role of hydrogen insertion in enhancing the electrochemical performance of the V₂O₅ cathode for Mg-ion batteries: A First-Principles Study, *ACS Appl. Energy Mater.* 6 (2023) 8666–8676. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00830>.
- [79] G. Wang, B. Guan, J. Wang, J. Song, J. Liu, X. Shi, Z. Zhao, Y. Tai, Y. Wang, Y. Li, Z. Song, L. Li, Reconstruction effects of layered vanadium oxides by nanoengineering and preintercalation for high zinc-ion storage performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16 (2024) 66018–66031. <https://doi.org/10.1021/acsaami.4c11392>.
- [80] Y. Ma, H. Zhou, S. Zhang, S. Gu, X. Cao, S. Bao, H. Yao, S. Ji, P. Jin, Long Straczekite δ -Ca_{0.24}V₂O₅·H₂O Nanorods and Derived β -Ca_{0.24}V₂O₅ Nanorods as Novel Host Materials for Lithium Storage with Excellent Cycling Stability, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 13221–13232. <https://doi.org/10.1002/chem.201702814>.
- [81] Y. Tang, H. Zhang, S. Zhang, L. Li, Z. Liu, Z. Li, J. Shen, H. Shao, High performance anode for sodium-ion batteries: calcium pre-intercalated layered vanadium oxide/carbon composite, *Chem. Eng. J.* 424 (2021) 130378. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130378>.
- [82] W. Zhong, J. Huang, S. Liang, J. Liu, Y. Li, G. Cai, Y. Jiang, J. Liu, New prelithiated V₂O₅ superstructure for lithium-ion batteries with long cycle life and high power, *ACS Energy Lett.* 5 (2019) 31–38. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b02048>.
- [83] X. Xu, M. Duan, Y. Yue, Q. Li, X. Zhang, L. Wu, P. Wu, B. Song, L. Mai, Bilayered Mg_{0.25}V₂O₅·H₂O as a stable cathode for rechargeable Ca-ion batteries, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 1328–1335. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b00830>.
- [84] Y. Xu, X. Deng, Q. Li, G. Zhang, F. Xiong, S. Tan, Q. Wei, J. Lu, J. Li, Q. An, L. Mai, Vanadium oxide pillared by interlayer Mg²⁺ ions and water as ultralong-life cathodes for magnesium-ion batteries, *Chem* 5 (2019) 1194–1209. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.02.014>.
- [85] M.S. Chae, J.W. Heo, J. Hyoun, S.T. Hong, Double-sheet vanadium oxide as a cathode material for calcium-ion batteries, *ChemNanoMat* 6 (2020) 1049–1053. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000011>.

- [86] L. Wang, K. W. Huang, J. Chen, J. Zheng, Ultralong cycle stability of aqueous zinc-ion batteries with zinc vanadium oxide cathodes, *Sci. Adv.* 5 (2019). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax4279>.
- [87] M. Yan, P. He, Y. Chen, S. Wang, Q. Wei, K. Zhao, X. Xu, Q. An, Y. Shuang, Y. Shao, K.T. Mueller, L. Mai, J. Liu, J. Yang, Water-lubricated intercalation in $V_2O_5 \cdot nH_2O$ for high-capacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries, *Adv. Mater.* 30 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201703725>.
- [88] H. Wang, X. Bi, Y. Bai, C. Wu, S. Gu, S. Chen, F. Wu, K. Amine, J. Lu, Open-structured $V_2O_5 \cdot nH_2O$ nanoflakes as highly reversible cathode material for monovalent and multivalent intercalation batteries, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017). <https://doi.org/10.1002/aenm.201602720>.
- [89] Q. Fu, A. Sarapulova, V. Trouillet, L. Zhu, F. Fauth, S. Mangold, E. Welter, S. Indris, M. Knapp, S. Dsoke, N. Bramnik, H. Ehrenberg, In operando synchrotron diffraction and in operando x-ray absorption spectroscopy investigations of orthorhombic V_2O_5 nanowires as cathode materials for Mg-Ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 2305–2315. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08998>.
- [90] N. Zhang, Y. Dong, M. Jia, X. Bian, Y. Wang, M. Qiu, J. Xu, Y. Liu, L. Jiao, F. Cheng, Rechargeable aqueous Zn- V_2O_5 battery with high energy density and long cycle life, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 1366–1372. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b00565>.
- [91] F. Cui, J. Zhao, D. Zhang, Y. Fang, F. Hu, K. Zhu, $VO_2(B)$ nanobelts and reduced graphene oxides composites as cathode materials for low-cost rechargeable aqueous zinc ion batteries, *Chem. Eng. J.* 390 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124118>.
- [92] G. Sun, H. Ren, Z. Shi, L. Zhang, Z. Wang, K. Zhan, Y. Yan, J. Yang, B. Zhao, V_2O_5 /vertically-aligned carbon nanotubes as negative electrode for asymmetric supercapacitor in neutral aqueous electrolyte, *J. Colloid Interface Sci.* 588 (2021) 847–856. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.11.126>.
- [93] Y. Liu, Y. Liu, X. Wu, Y.R. Cho, General carbon modification avenue to construct highly Stable V_2O_5 electrodes for aqueous zinc-ion batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 11 (2023) 13298–13305. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c02379>.
- [94] G. Lu, T. Yong, Y. Wang, Y. Yang, X. Li, Discrete V_2O_5 /NCQDs heterogeneous assemblies synergizing built-in fields and confinement for enhanced aqueous zinc ion storage, *Appl. Phys. Lett.* 126 (2025). <https://doi.org/10.1063/5.0278578>.
- [95] X. Wang, Y. Li, S. Wang, F. Zhou, P. Das, C. Sun, S. Zheng, Z.S. Wu, 2D Amorphous V_2O_5 /Graphene heterostructures for high-safety aqueous Zn-ion batteries with unprecedented capacity and ultrahigh rate capability, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.202000081>.
- [96] W. Guo, D. Fu, H. Song, C. Wang, Advanced V-based materials for multivalent-ion storage applications, *Energy Mater.* 4 (2024). <https://doi.org/10.20517/energymater.2023.82>.
- [97] J. Wang, J. Wang, Y. Jiang, F. Xiong, S. Tan, F. Qiao, J. Chen, Q. An, L. Mai, $CaV_6O_{16} \cdot 2.8H_2O$ with Ca^{2+} pillar and water lubrication as a high-rate and long-life cathode material for Ca-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022). <https://doi.org/10.1002/adfm.202113030>.
- [98] M. Adil, A. Sarkar, S. Sau, D. Muthuraj, S. Mitra, Non-aqueous rechargeable calcium-ion batteries based on high voltage zirconium-doped ammonium vanadium oxide cathode, *J. Power Sources* 541 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231669>.
- [99] X. Wang, X. Zhang, G. Zhao, H. Hong, Z. Tang, X. Xu, H. Li, C. Zhi, C. Han, Ether-water hybrid electrolyte contributing to excellent Mg ion storage in layered sodium vanadate, *ACS Nano* 16 (2022) 6093–6102. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c11590>.

- [100] L.W. Dong, R.G. Xu, P.P. Wang, S.C. Sun, Y. Li, L. Zhen, C.Y. Xu, Layered potassium vanadate $K_2V_6O_{16}$ nanowires: a stable and high capacity cathode material for calcium-ion batteries, *J. Power Sources* 479 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228793>.
- [101] D. He, Y. Peng, Y. Ding, X. Xu, Y. Huang, Z. Li, X. Zhang, L. Hu, Suppressing the skeleton decomposition in Ti-doped $NH_4V_4O_{10}$ for durable aqueous zinc ion battery, *J. Power Sources* 484 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229284>.
- [102] P. He, M. Yan, X. Liao, Y. Luo, L. Mai, C.W. Nan, Reversible V^{3+}/V^{5+} double redox in lithium vanadium oxide cathode for zinc storage, *Energy Storage Mater.* 29 (2020) 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.04.005>.
- [103] M.J. Vujković, D. Mladenović, M. Milović, T. Petrović, D. Bajuk-Bogdanović, B. Šljukić Paunković, S. Mentus, Sodium-pillared vanadium oxides as next-gen materials: Does co-inserted water control the cyclic stability of vanadates in an aqueous electrolyte?, *Electrochim. Acta* 425 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140603>.
- [104] G.-L. Liu, T. Zhang, X.-J. Li, R.-P. Cao, J.-K. Shen, D.-L. Guo, N.-T. Wu, W.-W. Yuan, A. Cao, X.-M. Liu, Oxygen-deficient ammonium vanadate/GO composites with suppressed vanadium dissolution for ultra-stable high-rate aqueous zinc-ion batteries, *Rare Metals* 42 (2023) 3792–3740. <https://doi.org/10.1007/s12598-023-02364-3>.
- [105] F. Qiao, W. Zhang, J. Wang, J. Cheng, J. Li, L. Cui, L. Zhou, Q. An, Synergistic regulation of electrolyte and electrode structures enhance ammonium vanadate Mg-storage performance for 100 mAh-level Mg-ion pouch cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 64 (2025). <https://doi.org/10.1002/anie.202514410>.
- [106] S. Hong, S.J. Burkhov, R.M. Doughty, Y. Cheng, B.J. Ryan, A. Mantravadi, L.T. Roling, M.G. Panthani, F.E. Osterloh, E.A. Smith, J. V. Zaikina, Local structural disorder in metavanadates MV_2O_6 ($M = Zn$ and Cu) synthesized by the deep eutectic solvent route: photoactive oxides with oxygen vacancies, *Chem. Mater.* 33 (2021) 1667–1682. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04155>.
- [107] K. Mocala, J. Zolkowski, Polymorphism of the bivalent metal vanadates MeV_2O_6 ($Me = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$), *Solid State Chem.* 69 (1987) 299–311. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90087-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90087-9).
- [108] R. Tang, Y. Li, S. Xie, N. Li, J. Chen, C. Gao, P. Zhu, X. Wang, Exploring the coordination change of vanadium and structure transformation of metavanadate MgV_2O_6 under high pressure, *Sci. Rep.* 6 (2016) 38566. <https://doi.org/10.1038/srep38566>.
- [109] R. Yu, N. Xue, S. Huo, J. Li, J. Wang, Structure characteristics and photoactivity of simultaneous luminescence and photocatalysis in CaV_2O_6 nanorods synthesized by the sol-gel Pechini method, *RSC Adv.* 5 (2015) 63502–63512. <https://doi.org/10.1039/c5ra10465c>.
- [110] Y. Sun, C. Li, L. Wang, Y. Wang, X. Ma, P. Ma, M. Song, Ultralong monoclinic ZnV_2O_6 nanowires: Their shape-controlled synthesis, new growth mechanism, and highly reversible lithium storage in lithium-ion batteries, *RSC Adv.* 2 (2012) 8110–8115. <https://doi.org/10.1039/c2ra20825c>.
- [111] X. Jin, X. Ding, Z. Qin, Y. Li, M. Jiao, R. Wang, X. Yang, X. Lv, Comprehensive Study of Electronic, Optical, and Thermophysical Properties of Metavanadates CaV_2O_6 and MgV_2O_6 , *Inorg. Chem.* 61 (2022) 17623–17633. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02673>.
- [112] Y. Sun, C.S. Li, Q.R. Yang, S.L. Chou, H.K. Liu, Electrochemically active, novel layered m - ZnV_2O_6 nanobelts for highly rechargeable Na-ion energy storage, *Electrochim. Acta* 205 (2016) 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.086>.

- [113] A. Bafaqeer, M. Tahir, N.A.S. Amin, Synthesis of hierarchical ZnV_2O_6 nanosheets with enhanced activity and stability for visible light driven CO_2 reduction to solar fuels, *Appl. Surf. Sci.* 435 (2018) 953–962. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.116>.
- [114] N. Abhiram, B. Shunmughanathan, A. Kesavan, M.M. Alam, A.G. Al-Sehemi, T. Dheivasigamani, Comprehensive analysis of structural, optical, and photocatalytic properties of single-phase calcium vanadates: Insights into CaV_2O_6 and $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, *Physica B Condens. Matter* 705 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2025.417095>.
- [115] M. Watanabe, M. Muto, Y. Abe, T. Kaneko, A. Toda, K. Uematsu, T. Ishigaki, M. Sato, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, T. Masaki, D.-H. Yoon, S.-W. Kim, K. Toda, Synthesis of Red-Emissive CaV_2O_6 nanophosphor via a water assisted solid state reaction method, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 10 (2021) 106010. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac2e4c>.
- [116] A. Sasidharanpillai, S.M. Thomas, Y. Lee, H.T. Kim, Ultra-low temperature co-fired CaV_2O_6 -glass composite ceramic substrate for microelectronics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 7637–7644. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01079-5>.
- [117] G.G. Yao, C.J. Pei, J.G. Xu, P. Liu, J.P. Zhou, H.W. Zhang, Microwave dielectric properties of CaV_2O_6 ceramics with low dielectric loss, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 7719–7722. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3414-4>.
- [118] Y. Liu, Y. Liu, X. Wu, Rational design of bi-phase $\text{CaV}_2\text{O}_6/\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ cathode materials for long-life aqueous zinc batteries, *EcoMat* 5 (2023) e12409. <https://doi.org/10.1002/eom2.12409>.
- [119] C.L. Huang, J.L. Huang, M.H. Tsai, Ultra-low temperature sintering and temperature stable microwave dielectrics of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{V}_2\text{O}_6$ ($x=0-0.09$) Ceramics, *J. Asian Ceram. Soc.* 9 (2021) 83–89. <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1848037>.
- [120] M.A. Rahman, M.A.R. Sarker, Synthesis, characterization and physical properties of high quality MgV_2O_6 crystals by solid-state reaction and ab-initio methods, *J. Alloys Compd.* 797 (2019) 630–639. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.081>.
- [121] J. Bhagwan, J.I. Han, High-performance aqueous hybrid supercapacitor applications enabled by $\text{MgV}_2\text{O}_6/\text{MXene}$, *J. Power Sources* 663 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.238854>.
- [122] X. Wang, Z. Zhang, S. Xiong, F. Tian, Z. Feng, Y. Jia, J. Feng, B. Xi, A high-rate and ultrastable aqueous zinc-ion battery with a novel $\text{MgV}_2\text{O}_6 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ nanobelt cathode, *Small* 17 (2021). <https://doi.org/10.1002/smll.202100318>.
- [123] A. Yang, J. Luo, Z. Xie, Synthesis and applications of ZnV_2O_6 nanomaterials, *Ferroelectrics* 581 (2021) 125–143. <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1906125>.
- [124] A. Yang, J. Luo, X. Cao, Z. Xie, First-principles study on the electronic structures and optical properties of ZnV_2O_6 , *Optik* 207 (2020) 163789. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163789>.
- [125] F.K. Butt, F. Idrees, M. Tahir, C. Cao, R. Hussain, R. Ahmed, B. Ul-Haq, Fabrication of ZnV_2O_6 nanostructures: Their energy storage and PL properties, *Mater. Lett.* 155 (2015) 15–17. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.089>.
- [126] J. Bhagwan, J.I. Han, Facile synthesis of ZnV_2O_6 microstructure for hybrid supercapacitor, *J. Energy Storage* 137 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.118546>.
- [127] E. Andrukaitis, J.P. Cooper, J.H. Smit, Lithium intercalation in the divalent metal vanadates MeV_2O_6 (Me Cu, Co, Ni, Mn or Zn), *J. Power Sources.* 54 (1995) 465-469. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02126-N](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02126-N).

- [128] J. Ma, S. Ni, J. Zhang, X. Yang, L. Zhang, The charge/discharge mechanism and electrochemical performance of CuV_2O_6 as a new anode material for Li-ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 21442–21447. <https://doi.org/10.1039/c5cp03435c>.
- [129] M.M. Vasić, M. Milović, D. Bajuk-Bogdanović, T. Petrović, M.J. Vujković, Simply prepared magnesium vanadium oxides as cathode materials for rechargeable aqueous magnesium ion batteries, *Nanomaterials* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12162767>.
- [130] G. Chen, J. Ning, L. Wang, Q. Liu, Y. Wang, Z. Cao, Y. Zhang, S. Luo, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZnV}_2\text{O}_6$ nano-heterojunction cathodes for high-performance aqueous zinc ion battery, *New J. Chem.* 49 (2025) 11920–11929. <https://doi.org/10.1039/d5nj01693b>.
- [131] S.-S. Kim, H. Ikuta, M. Wakihara, Synthesis and characterization of MnV_2O_6 as a high capacity anode material for a lithium secondary battery, *Solid State Ion.* 139 (2001) 57–65. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00816-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00816-X).
- [132] M. Sivakumar, P. Prahasini, R. Subadevi, W.R. Liu, F.M. Wang, An efficacy of “nano” in brannerite-type CoV_2O_6 conversion electrode for lithium batteries, *RSC Adv.* 6 (2016) 112813–112818. <https://doi.org/10.1039/c6ra20989k>.
- [133] F. Hu, M. Li, Y. Wei, F. Du, G. Chen, C. Wang, Synthesis and electrochemical properties of highly crystallized CuV_2O_6 nanowires, *Chem. Res. Chin. Univ.* 31 (2015) 708–711. <https://doi.org/10.1007/s40242-015-5136-9>.
- [134] F. Cheng, J. Chen, Transition metal vanadium oxides and vanadate materials for lithium batteries, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9841–9848. <https://doi.org/10.1039/c0jm04239k>.
- [135] H. Ma, S. Zhang, W. Ji, Z. Tao, J. Chen, $\alpha\text{-CuV}_2\text{O}_6$ nanowires: hydrothermal synthesis and primary lithium battery application, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5361–5367. <https://doi.org/10.1021/ja800109u>.
- [136] H. Liu, D. Tang, Synthesis of ZnV_2O_6 powder and its cathodic performance for lithium secondary battery, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 656–659. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.055>.
- [137] X. Yu, F. Hu, F. Cui, J. Zhao, C. Guan, K. Zhu, The displacement reaction mechanism of the CuV_2O_6 nanowire cathode for rechargeable aqueous zinc ion batteries, *Dalton Trans.* 49 (2020) 1048–1055. <https://doi.org/10.1039/c9dt04226a>.
- [138] Y. Liu, Q. Li, K. Ma, G. Yang, C. Wang, Graphene oxide wrapped CuV_2O_6 nanobelts as high-capacity and long-life cathode materials of aqueous zinc-ion batteries, *ACS Nano* 13 (2019) 12081–12089. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b06484>.
- [139] Y. Tian, N. Liu, T.A. Otitoju, Y. Wang, Z. Feng, T. Sun, $\text{H}^+/\text{Mg}^{2+}$ dual ions insertion mechanism in vanadium oxide nanosheet anode for aqueous magnesium-ion batteries, *J. Energy Storage* 72 (2023) 108357. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108357>.
- [140] L. Qian, W. Yao, R. Yao, Y. Sui, H. Zhu, F. Wang, J. Zhao, C. Zhi, C. Yang, Cations coordination-regulated reversibility enhancement for aqueous Zn-ion battery, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 2105736. <https://doi.org/10.1002/adfm.202105736>.
- [141] J. Yu, F. Zhao, J. He, A. Li, C. Que, Z. Chen, L. Tan, Z. Li, Y. Wu, Regulating zinc hydroxide sulfate (001) preferential growth and Zn (002) deposition by trace dibenzenesulfonimide additive toward long cycle lifespan for aqueous Zn-ion batteries, *Chem. Eng. J.* 497 (2024) 154795. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154795>.
- [142] W.G. Lim, X. Li, D. Reed, Understanding the role of zinc hydroxide sulfate and its analogues in mildly acidic aqueous zinc batteries: a review, *Small Methods* 8 (2024). <https://doi.org/10.1002/smt.202300965>.

- [143] K. Zhu, T. Wu, K. Huang, Understanding the dissolution and phase transformation mechanisms in aqueous Zn/ α -V₂O₅ batteries, *Chem. Mater.* 33 (2021) 4089–4098. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00715>.
- [144] L. Zhang, I.A. Rodríguez-Pérez, H. Jiang, C. Zhang, D.P. Leonard, Q. Guo, W. Wang, S. Han, L. Wang, X. Ji, ZnCl₂ “water-in-salt” electrolyte transforms the performance of vanadium oxide as a Zn battery cathode, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1902653. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902653>.
- [145] W. Li, W. Jiang, K. Zhu, Z. Wang, W. Xie, H. Yang, M. Ma, W. Yang, Unlocking the performance degradation of vanadium-based cathodes in aqueous zinc-ion batteries, *Chem. Eng. J.* 496 (2024) 153786. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153786>.
- [146] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-ray diffraction crystallography x-ray diffraction crystallography introduction, examples and solved problems, Springer (2011). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>.
- [147] J.Louise. Liu, B. Sājid, Advanced nanomaterials and their applications in renewable energy, Elsevier (2015). <https://doi.org/10.1016/C2013-0-23140-8>.
- [148] S. Mentus, L. Damjanović, Fizičko-hemijska analiza, (2015). ISBN: 978–86–82139–50–8.
- [149] P. Hwakes W., J. Spence C.H., Science of Microscopy, Springer New York (2007). <https://doi.org/10.1007/978-0-387-49762-4>.
- [150] E. Talaie, P. Bonnicks, X. Sun, Q. Pang, X. Liang, L.F. Nazar, Methods and protocols for electrochemical energy storage materials research, *Chem. of Mater.* 29 (2017) 90–105. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02726>.
- [151] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Inc. (2001). ISBN–13: 978–0471055426.
- [152] J. Pedro Aguiar dos Santos, F. Cesar Rufino, J.I. Yutaka Ota, R.C. Fernandes, R. Vicentini, C.J.B. Pagan, L. Morais Da Silva, H. Zanin, Best practices for electrochemical characterization of supercapacitors, *J. Energy Chem.* 80 (2023) 265–283. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.12.034>.
- [153] W. Kraus, G. Nolze, POWDER CELL—a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns, *J. Appl. Cryst.* 29 (1996) 301–303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>.
- [154] M. Sale, M. Avdeev, 3DBVSMAPPER: A program for automatically generating bond-valence sum landscapes, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 1054–1056. <https://doi.org/10.1107/S0021889812032906>.
- [155] S. Adams, Practical considerations in determining bond valence parameters, *Struct. Bond.* 158 (2014) 91–128. https://doi.org/10.1007/430_2013_96.
- [156] G. Pei, Z. Li, M. Jiao, Y. Li, N. Zhang, D. Zhong, J. Xiang, Y. Xin, X. Lv, Phase transition and thermodynamic properties of CaV₂O₆ at high temperature, *CALPHAD* 82 (2023) 102595. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2023.102595>.
- [157] C. Peng, Y. Xilong, P. Yi, F. Zibi, C. Liang, Research on the mechanism of producing calcium vanadate, *Adv. Mat. Res.* 581–582 (2012) 996–1001. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.581-582.996>.
- [158] Q. Huang, J. Xiang, X. Wang, G. Pei, X. Lv, Dissolution kinetics of calcium vanadates in sulfuric acid: a fundamental study for the vanadium extraction process, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 95 (2020) 1773–1780. <https://doi.org/10.1002/jctb.6375>.

- [159] M.K. Hossain, P. Sotelo, H.P. Sarker, M.T. Galante, A. Kormányos, C. Longo, R.T. Macaluso, M.N. Huda, C. Janáky, K. Rajeshwar, Rapid one-pot synthesis and photoelectrochemical properties of copper vanadates, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 2837–2847. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00179>.
- [160] J. qi Cao, X. you Wang, A. Tang, X. Wang, Y. Wang, W. Wu, Sol-gel synthesis and electrochemical properties of CuV_2O_6 cathode material, *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 875–878. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.095>.
- [161] M.K. Hossain, H.P. Sarker, P. Sotelo, U. Dang, I. Rodríguez-Gutiérrez, J. Blawat, A. Vali, W. Xie, G. Oskam, M.N. Huda, R.T. MacAluso, K. Rajeshwar, Phase-pure copper vanadate ($\alpha\text{-CuV}_2\text{O}_6$): solution combustion synthesis and characterization, *Chem. of Mater.* 32 (2020) 6247–6255. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02227>.
- [162] L. Sobrados, S. Goni, J.L. Sagrera, M.J. Martinez, Study of the evolution of $\text{CaCO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ (1:1) mixture at room temperature by thermal analysis, *J. Therm. Anal* 38 (1992) 997–1004. <https://doi.org/10.1007/BF01979433>.
- [163] D. Zhuang, Z. Chen, B. Sun, Thermal decomposition of calcium carbonate at multiple heating rates in different atmospheres using the techniques of TG, DTG, and DSC, *Crystals* 15 (2025) 108. <https://doi.org/10.3390/cryst15020108>.
- [164] E.J. Baran, C.I. Cabello, A.G. Nord, Raman spectra of some $\text{M}^{\text{II}}\text{V}_2\text{O}_6$ brannerite-type metavanadates, *J. Raman Spectrosc.* 18 (1987) 405–407. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250180606>.
- [165] R.K. Sharma, P. Kumar, G.B. Reddy, Synthesis of vanadium pentoxide (V_2O_5) nanobelts with high coverage using plasma assisted PVD approach, *J. Alloys Compd.* 638 (2015) 289–297. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.178>.
- [166] R. Han, H. Cao, B. Li, Microwave dielectric properties of a novel low-temperature sintering H_3BO_3 -added $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ceramics, *J. Alloys Compd.* 890 (2022) 161803. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161803>.
- [167] N. Kaur, K. Singh, A comparative study of Raman spectroscopic and photoluminescence properties of the eggshell powder and conventional calcium carbonate, *J. Phys. Conf. Ser.* 2426 (2023) 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2426/1/012001>.
- [168] X. Liang, J. Hao, B. Tan, X. Lu, W. Li, Binder-free CaV_3O_7 nanobelts with rich oxygen defects as high energy cathode for aqueous Zn-ion battery, *J. Power Sources* 472 (2020) 228507. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228507>.
- [169] T. Vaz, A. V Salker, Low temperature synthesis, characterization and some physical studies on alkaline earth metal vanadates, *J. Adv. Sci. Res.* 11 (2020) 107–111. <https://www.sciensage.info/index.php/JASR/article/view/1073>.
- [170] T. Dupuis, V. Lorenzelli, Etude de vanadates du vanadium(V) par analyse thermique, *J. Therm. Anal.* 1 (1969) 15–28. <https://doi.org/10.1007/BF01911242>.
- [171] A.M. Chippindale, P.G. Dickens, The thermochemistry of the hydrogen vanadium bronzes $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$, *Solid State Ion.* 23 (1987) 183–188. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(87\)90049-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(87)90049-X).
- [172] A. Sharma, M. Varshney, K.H. Chae, S.O. Won, Electronic structure and luminescence assets in white-light emitting $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ pyro-vanadates: X-ray absorption spectroscopy investigations, *RSC Adv.* 8 (2018) 26423–26431. <https://doi.org/10.1039/c8ra03347a>.
- [173] T. Tojo, H. Tawa, N. Oshida, R. Inada, Y. Sakurai, Electrochemical characterization of a layered $\alpha\text{-MoO}_3$ as a new cathode material for calcium ion batteries, *J. Electroanal. Chem.* 825 (2018) 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.08.008>.

- [174] R. Li, H. Zhang, Q. Zheng, X. Li, Porous V_2O_5 yolk-shell microspheres for zinc ion battery cathodes: activation responsible for enhanced capacity and rate performance, *J. Mater. Chem. A Mater.* 8 (2020) 5186–5193. <https://doi.org/10.1039/c9ta11750d>.
- [175] Y. Zeng, S. Peng, X. Yang, Y. Dong, Q. Fan, Q. Kuang, Y. Zhao, An in-situ structural self-optimization strategy toward $Ca_{1-x}V_3O_7$ cathode for aqueous zinc-ion batteries with ultra-high capacity and lifespan, *Chem. Eng. J.* 478 (2023) 147312. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147312>.
- [176] Y. Du, X. Wang, Y. Zhang, H. Zhang, J. Man, K. Liu, J. Sun, High mass loading CaV_4O_9 microflowers with amorphous phase transformation as cathode for aqueous zinc-ion battery, *Chem. Eng. J.* 434 (2022) 134642. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134642>.
- [177] S. Liu, J. He, D. sheng Liu, M. Ye, Y. Zhang, Y. Qin, C.C. Li, Suppressing vanadium dissolution by modulating aqueous electrolyte structure for ultralong lifespan zinc ion batteries at low current density, *Energy Storage Mater.* 49 (2022) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.03.038>.
- [178] E.R. Nightingale, Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective radii of hydrated ions, *J. Phys. Chem.* 63 (2002) 1381–1387. <https://doi.org/10.1021/j150579a011>.
- [179] E. Duboué-Dijon, P.E. Mason, H.E. Fischer, P. Jungwirth, Hydration and ion pairing in aqueous Mg^{2+} and Zn^{2+} solutions: force-field description aided by neutron scattering experiments and ab initio molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B* 122 (2018) 3296–3306. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.7b09612>.
- [180] C. Liu, F. Min, L. Liu, J. Chen, Hydration properties of alkali and alkaline earth metal ions in aqueous solution: a molecular dynamics study, *Chem. Phys. Lett.* 727 (2019) 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.04.045>.
- [181] B. Zhou, H. Shi, R. Cao, X. Zhang, Z. Jiang, Theoretical study on the initial stage of a magnesium battery based on a V_2O_5 cathode, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 18578–18585. <https://doi.org/10.1039/c4cp02230k>.
- [182] M. Vujković, I. Pašti, I.S. Simatović, B. Šljukić, M. Milenković, S. Mentus, The influence of intercalated ions on cyclic stability of V_2O_5 /graphite composite in aqueous electrolytic solutions: experimental and theoretical approach, *Electrochim. Acta* 176 (2015) 130–140. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.004>.
- [183] D. Imamura, M. Miyayama, Characterization of magnesium-intercalated V_2O_5 /carbon composites, *Solid State Ion.* 161 (2003) 173–180. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00267-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00267-4).
- [184] D. Nassini, G.G. Fouga, F.J. Alvarez, G. De Micco, A.E. Bohé, Understanding the solid-state calcium metavanadate synthesis pathway, *J. Alloys Compd.* 989 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174345>.
- [185] C. Jiao, T. Meng, H. Lu, Y. Zuo, X. Zhi, G. Liang, Improvement of the electrochemical properties of a $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material formed by a new solid-state synthesis method, *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 495–501. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3393-2>.
- [186] J. yi Xiang, M. shuai Luo, L. wei Bai, X. Lu, Z. peng Zhu, Q. yun Huang, K. song Zhu, G. shang Pei, X. wei Lü, Phase transformation in solid-state reaction of $MgO-V_2O_5$ binary system and dissolution behavior of products, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 34 (2024) 1994–2006. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(24\)66521-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(24)66521-0).
- [187] F. Baudin, N. Bouton, A. Wattripont, X. Carrier, Carbonates thermal decomposition kinetics and their implications in using Rock-Eval® analysis for carbonates identification and quantification, *Sci. Tech. Energ. Transition* 78 (2023) 38. <https://doi.org/10.2516/stet/2023038>.

- [188] X. Zheng, J. Zhao, L. Li, P. Zhang, J. Li, Q. Wan, X. Wei, Three-dimensional porous MgV_2O_6 as the zero-strain anode material for stable lithium storage, *J. Energy Storage* 122 (2025) 116699. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.116699>.
- [189] G. Busca, G. Ricchiardi, D.S.H. Sam, J.C. Volta, Spectroscopic characterization of magnesium vanadate catalysts. Part 1.—vibrational characterization of $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and MgV_2O_6 powders, *J. Chem. Soc.* 90 (1994) 1161–1170. <https://doi.org/10.1039/FT9949001161>.
- [190] Y. He, H. Xu, F. Liu, H. Bian, D. Li, A. Wang, D. Sun, Structural evolution of dendritic-structured $\text{Mg}_{0.01}\text{V}_2\text{O}_5$ film electrodes of lithium-ion batteries during cycling, *Electrochim. Acta* 446 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142078>.
- [191] G. Pei, X. Jin, M. Jiao, Z. Li, D. Zhong, J. Xiang, R. Zhu, R. Wang, Y. Xin, X. Lv, Phase transitions, lattice dynamics, thermal transport, and thermodynamic properties of $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ from experiments and first-principle calculations, *J. Magnes. Alloy.* 13 (2025) 3632–3641. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.11.013>.
- [192] D. Dollimore, J.A. France, B.W. Krupay, R. Whitehead, Kinetic aspects of the thermal decomposition of zinc carbonate, *Thermochim. Acta.* 36 (1980) 343–349. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(80\)87029-8](https://doi.org/10.1016/0040-6031(80)87029-8).
- [193] S. Chalotra, R.A. Mir, G. Kaur, O.P. Pandey, Oxygen deficient V_2O_3 : a stable and efficient electrocatalyst for HER and high performance EDLCs, *Ceram. Int.* 46 (2020) 703–714. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.023>.
- [194] H. Cao, L. Chen, B. Li, A new microwave dielectric ceramic $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ with low sintering temperature, *Mater. Lett.* 326 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132924>.
- [195] Y. Lin, K. Lin, X. Xu, J. Chen, Advanced lithium storage properties and first-principles investigation of $\text{Zn}_3\text{V}_3\text{O}_8/\text{VO}_2@\text{NG}$ heterostructure, *Electrochim. Acta* 534 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146595>.
- [196] K.R. Rakshitha, Udayabhanu, K.R. Pooja, K.N. Nandeesh, H.N. Shwetha, M. Shkir, G. Nagaraju, *Sesamum indicum* L.-assisted facile green synthesis of multifunctional ZnV_2O_6 NPs for photocatalysis and forensic applications, *Ionics* (31 (2025) 4625–4641. <https://doi.org/10.1007/s11581-025-06177-5>.
- [197] R. Lakshmana Naik, T. Bala Narsaiah, Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline zinc vanadate ($\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$) on graphene oxide scaffolds, *Mater. Today Proc.* 72 (2023) 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.266>.
- [198] X.-Y. Wen, W. Li, H. Chen, W. Zhou, K.-X. Xiang, $\text{Zn}_3\text{V}_3\text{O}_8$ nanorods with outstanding electrochemical kinetics as novel anode for aqueous ammonium-ion batteries, *Rare Metals* 44 (2025) 3881–3892. <https://doi.org/10.1007/s12598-024-03227-1>.
- [199] K. Zhu, T. Wu, W. van den Bergh, M. Stefik, K. Huang, Reversible molecular and ionic storage mechanisms in high-performance $\text{Zn}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ xerogel cathode for aqueous Zn-ion batteries, *ACS Nano* 15 (2021) 10678–10688. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c03684>.
- [200] S. Münchau, H. Müller-Buschbaum, $\text{Cd}_{0.73}\text{Cu}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_6$: eine verbindung mit branneritstruktur, *zeitschrift für naturforschung, J. Chem. Sci.* 49 (1994) 927–930. <https://doi.org/10.1515/znb-1994-0712>.
- [201] P. Hartman, H.K. Chan, Application of the periodic bond chain (PBC) theory and attachment energy consideration to derive the crystal morphology of hexamethylmelamine, *Pharm. Res.* 10 (1993) 1052–1058. <https://doi.org/10.1023/A:1018927109487>.
- [202] J. Hyoung, J.W. Heo, S.T. Hong, Investigation of electrochemical calcium-ion energy storage mechanism in potassium birnessite, *J. Power Sources* 390 (2018) 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.050>.

- [203] Y. Mettan, R. Caputo, T. Chatterji, A theoretical and experimental study of the crystal structure of $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, *RSC Adv.* 5 (2015) 106543–106550. <https://doi.org/10.1039/c5ra19665e>.
- [204] C. Zhang, Y. Huang, X. Xu, Z. Chen, G. Xiao, Y. Zhong, X. Wang, C. Gu, J. Tu, Bulk-to-surface co-modification of layered hydrated vanadate cathode for aqueous zinc ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 17 (2024) 4090–4103. <https://doi.org/10.1039/d4ee00535j>.
- [205] K. Zhu, W. Yang, Vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries: mechanisms, challenges, and strategies, *Acc. Chem. Res.* 57 (2024) 2887–2900. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00484>.
- [206] F. Wan, L. Zhang, X. Dai, X. Wang, Z. Niu, J. Chen, Aqueous rechargeable zinc/sodium vanadate batteries with enhanced performance from simultaneous insertion of dual carriers, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1656. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04060-8>.
- [207] H. Rafiei, M. Abbasian, R. Yegani, Polyvinylidene fluoride as a neat and the synthesized novel membranes based on PVDF/polyvinyl pyrrolidone polymer grafted with TiO_2 nanoparticles through RAFT method for water purification, *Iran. Polym. J.* 30 (2021) 769–780. <https://doi.org/10.1007/s13726-021-00928-7>.
- [208] W. Chen, Q. Xu, Y.S. Hu, L.Q. Mai, Q.Y. Zhu, Effect of modification by poly(ethylene oxide) on the reversibility of insertion/extraction of Li^+ ion in V_2O_5 xerogel films, *J. Mater. Chem.* (2002) 1926–1929. <https://doi.org/10.1039/b203056j>.
- [209] C. O'Dwyer, V. Lavayen, S.B. Newcomb, M.A. Santa Ana, E. Benavente, G. González, C.M. Sotomayor Torres, Vanadate conformation variations in vanadium pentoxide nanostructures, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) K29. <https://doi.org/10.1149/1.2746556>.
- [210] T.L. Soundarya, B. Nirmala, S. Alarifi, G. Nagaraju, Exploring the synergy of $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ @Betalains as a promising photoluminescent nanocomposite for sustainable optical and electrochemical applications, *Ceram. Int.* 50 (2024) 36458–36471. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.031>.
- [211] P. Huang, G. Yuan, T. Wei, J. Li, M.N.R. Ashfold, Introducing carbon dots to moderate the blue emission from zinc vanadium oxide hydroxide hydrate nanoplates, *RSC Adv.* 8 (2018) 20686–20691. <https://doi.org/10.1039/c8ra03359e>.
- [212] J. Liu, J. Wang, C. Xu, H. Jiang, C. Li, L. Zhang, J. Lin, Z.X. Shen, Advanced energy storage devices: basic principles, analytical methods, and rational materials design, *Adv. Sci.* 5 (2018) 1700322. <https://doi.org/10.1002/advs.201700322>.
- [213] L. Zhang, L. Miao, B. Zhang, J. Wang, J. Liu, Q. Tan, H. Wan, J. Jiang, A durable $\text{VO}_2(\text{M})/\text{Zn}$ battery with ultrahigh rate capability enabled by pseudocapacitive proton insertion, *J. Mater. Chem. A Mater.* 8 (2020) 1731–1740. <https://doi.org/10.1039/c9ta11031c>.
- [214] M.H. Han, N. Sharma, E. Gonzalo, J.C. Pramudita, H.E.A. Brand, J.M. López Del Amo, T. Rojo, Moisture exposed layered oxide electrodes as Na-ion battery cathodes, *J. Mater. Chem. A Mater.* 4 (2016) 18963–18975. <https://doi.org/10.1039/C6TA07950D>.
- [215] Z. Bo, K. Yi, H. Yang, X. Guo, Z. Huang, Z. Zheng, J. Yan, K. Cen, K. (Ken) Ostrikov, More from less but precise: industry-relevant pseudocapacitance by atomically-precise mass-loading MnO_2 within multifunctional mxene aerogel, *J. Power Sources* 492 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229639>.

7. Библиографија и библиографија аутора

Тамара Петровић рођена је 1994. године у Београду. Завршила је основну школу „Браћа Барух“ у Београду 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 2018. године са просеком 9,23. Одбранила је дипломски рад на тему „*Ab initio* израчунавања малих кластера злата“ са оценом 10. Мастер студије уписала је 2018. године и завршила их је 2019. године са просечном оценом 10,0. Одбранила је мастер рад на тему „Утицај услова синтезе на електрохемијско понашање $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ у воденим електролитичким растворима“ са оценом 10. Током студија учествовала је на разним фестивалима за промоцију науке, у Студентском парламенту и Савету Факултета за физичку хемију, као и летњој пракси на Факултету за Физичку хемију Универзитета у Београду. Докторске студије уписала је октобра 2019. године на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, 16.12.2019. године изабрана је у звање истраживач приправник и запослила се 17.12.2019. године на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Ангажована је у оквиру истраживачке теме „Литијум-јон батерије и горивне ћелије-истраживање и развој“ финансиран од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије. 2020. године положила је све испите предвиђене наставним планом докторских студија. У звање истраживач сарадник изабрана је 12.09.2022. године. Истраживачки рад кандидата фокусиран је на катодне материјале за мултивалентне пуњиве батерије, док њена научна интересовања укључују синтезу, физичкохемијску и електрохемијску карактеризацију катодних и анодних материјала за пуњиве батерије са и без литијума, као и електродне материјале за суперкондензаторе.

Кандидаткиња је током трајања докторских студија била ангажована на следећим међународним пројектима и сарадњама:

2025–2028 ENaBLE, „Полианјонске катодне без Li, Co, V за Na-јонске батерије: Смернице за синтезу, стратегије за побољшање перформанси и истраживање оперативних механизма“ који подржава Канцеларија за научна истраживања Ратног ваздухопловства (AFOSR).

2025–2027 Мултилатерална научна и технолошка сарадња у Дунавском региону између Србије, Словачке и Чешке републике под називом „Battery research for innovative growth in high-energy technologies: lithium-sulfur and redox flow systems“.

2024–2027 Билатерални пројекат Србија – Русија под називом „The correlation of structural features and functional properties of new and perspective multiferroic material“.

2024–2026 Билатерални пројекат Србија – Немачка под називом „New and eco-friendly sodium-ion battery cathode free from lithium, cobalt and vanadium“.

2022–2025 Билатерални пројекат Србија – Индија под називом „Development of State of Health Monitoring Device for Battery Management Systems in Electric Vehicles“.

2022–2024 Билатерални пројекат Србија - Аустрија под називом „Ferrites from bulk to nanoscale: Magnetic properties and energy-related applications“.

2021–2024 SUPERCAR - Carbon-based Batteries and Supercapacitors, финансирано од стране NATO SPS (Наука за мир и безбедност) програма, G5836, између Словеније, Србије и Црне Горе.

Кандидаткиња је била члан техничког комитета за симпозијум COIN 2022, који је организован 2022. године од стране Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду, Националног института за хемију (Љубљана, Словенија) и Металуршко-технолошког факултета Универзитета Црне Горе (Подгорица) и одржан у Српској академији наука и уметности, Београд, Србија. Такође била је члан техничког комитета током 26. годишње конференције о науци о материјалима – YUCOMAT 2025, који је организован 2025. године од

стране Друштва за istraživanje materijala iz Srbije, a održan u Herceg Novom, Crna Gora. Takođe je bila član lokalnog organizacionog odbora za 9. Regionalni simpozijum o elektrohemiји – Југоисточна Европа (RSE-SEE 2024), који је организован 2024. године од стране Удружења електрохемичара југоисточне Европе, а одржан у Новом Саду, Србија.

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

- T. Petrović, M. Milović, D. Bajuk-Bogdanović, J. Mišurović, D. Bresser, M. J. Vujković, Ca-ion storage enhancement of Ca-pillared vanadium oxide using a malonic-assisted solution combustion process and a novel aqueous AC//Ca(NO₃)₂//CaVO/C hybrid cell, *J. Power Sources* 655 (2025) 237927, 10.1016/j.jpowsour.2025.237927.
- T. Petrović, M. M. Vasić, M. Milović, D. Bajuk-Bogdanović, S. Mentus, M. J. Vujković, The role of aqueous electrolytes in the electrochemical performance of calcium vanadate cathode for Zn-ion storage, *Ceram. Int.* 51 (2025) 60285-60297, 10.1016/j.ceramint.2025.10.229.

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

- T. Petrović, M. Vujković, M. Milović, D. Bajuk-Bogdanović, Layered CaV₂O₆ as promising electrode material for multivalent storage, Nineteenth Young Researchers Conference – Materials Sciences and Engineering: Program and the Book of Abstracts, Institute of Technical Sciences of SASA, p. 53, ISBN 978-86-80321-36-3, December 01-03, Belgrade, Serbia, 2021
- T. Petrović, M. Vujković, D. Bajuk-Bogdanović, Layered CaV₂O₆ as promising electrode material for aqueous calcium-ion batteries, Coin2022-Contemporary Batteries and Supercapacitors – International Symposium, Program and the Book of Abstracts, Institute of Technical Sciences of SASA, p. 29, ISBN 978-86-82139-86-7, Jun 01-02, Belgrade, Serbia, 2022.
- T. Petrović, M. Milović, A. Gezović, J. Mišurović, V. Grudić, M. Vujković. Hybrid aqueous Ca-ion battery: Design and Performance, Twentieth Young Researchers Conference – Materials Sciences and Engineering: Program and the Book of Abstracts, Institute of Technical Sciences of SASA, p. 67, ISBN 978-86-80321-37-0, November 30 - December 02, Belgrade, Serbia, 2022.
- T. Petrović, M. Milović, D. Bajuk-Bogdanović, J. Mišurović, D. Bresser, M. J. Vujković, Structural and electrochemical tuning of Ca-intercalated vanadium oxide for enhanced Ca-ion storage in aqueous half- and full-cells, Twenty-sixth Annual Conference on Material Science YUCOMAT 2025: Program and the Book of Abstracts, p. 74, ISBN 978-86-919111-8-8, September 1-5, Herceg Novi, Montenegro, 2025.
- T. Petrović, M. Vasić, M. Milović, D. Jugović, M. Vujković, CaV₂O₆ vs. ZnV₂O₆: evaluating Zn²⁺ storage behavior in aqueous electrolytes, The electrolytes and interfaces in post-Li batteries - ELLIPSE conference, Book of abstracts, p. 77, September 15-16, Ulm, Germany, 2025.

Други радови на којима је кандидат аутор или коаутор:

- M. Vujković, D. Mladenović, M. Milović, T. Petrović, D. Bajuk-Bogdanović, B. Šljukić Paunković, S. Mentus. Sodium-pillared vanadium oxides as next-gen materials: Does co-inserted water control the cyclic stability of vanadates in an aqueous electrolyte? *Electrochim. Acta* 245 (2022) 140603, 10.1016/j.electacta.2022.140603.
- M.M. Vasić, M. Milović, D. Bajuk-Bogdanović, T. Petrović, M.J. Vujković, Simply Prepared Magnesium Vanadium Oxides as Cathode Materials for Rechargeable Aqueous Magnesium Ion Batteries. *Nanomaterials* 12 (2022) 2767, 10.3390/nano12162767.

- J. Acković, R. Micić, Z. Nedić, T. Petrović, J. Senčanski, M. Pagnacco, P. Tančić, Synthesis, characterization and electrochemical properties of iron doped phosphate tungsten heteropoly acid (Fe-PWA) and its bronze (Fe-PWB): comparative study, *Sci. Sinter.* 56 (2024) 367, 10.2298/SOS230812053A.
- J. Acković, T. Petrović, J. Sencanski, A. Mijatović, S. Blagojević, P. Tančić; R. Micic; M. Pagnacco, Synthesis, characterization and electrochemical properties of cobalt-doped phosphate tungsten heteropoly acid and its bronze, *Hem. Ind.* 79 (2025) 103, 10.2298/HEMIND240928008A.
- S. R. Al-Bashaish, A. Y. Al-Reyahi, M. Vujković, T. Petrović, I. Petronijević, S. Maletić, R. Dallaev, A. Alsoud, D. Sobola, Design and Characterization of Epoxy/Graphite Flake Composites for Enhanced Electrical Conductivity and Electrochemical Performance in Energy Storage Applications. *Polymers*, 18 (2026) 502. 10.3390/polym18040502

Учешће на другим међународним конференцијама

- T. Petrović, M. Vujković, M. Milović, D. Bajuk-Bogdanović, Electrochemical oxidation of maricite NaFePO_4 in mild aqueous solutions as a way to boost its charge storage capacity, Eighteenth Young Researchers Conference - Materials Sciences and Engineering: Program and the Book of Abstracts, Institute of Technical Sciences of SASA, p. 48, ISBN 978-86-80321-35-6, Belgrade, Serbia, 2019.
- T. Petrović, M. Vujković, M. Milović, D. Bajuk-Bogdanović, S. Mentus, Sodium redox behavior of maricite NaFePO_4 in an aqueous electrolytic solution, 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Belgrade, Serbia, 2020.
- J. Acković, Zoran Nedić, T. Petrović, Ružica Micić, Synthesis of zinc doped phosphate tungsten bronzes and its redox activity in aqueous solution of LiNO_3 , Coin2022-Contemporary Batteries and Supercapacitors – International Symposium, Program and the Book of Abstracts, Institute of Technical Sciences of SASA, p. 30, ISBN 978-86-82139-86-7, Jun 01-02, Belgrade, Serbia, 2022.
- D. Mladenović, T. Petrović, D. Bajuk-Bogdanović, B. Šljukić Paunković, S. Mentus, M. Vujković, Cyclic stability of sodium-pillared vanadium oxides-carbon composite in aqueous electrolytes, Coin2022-Contemporary Batteries and Supercapacitors – International Symposium, Program and the Book of Abstracts, Institute of Technical Sciences of SASA, p. 31, ISBN 978-86-82139-86-7, Jun 01-02, Belgrade, Serbia, 2022.
- M. Gandara, T. Petrović, M. Vujković, L. Rakočević, E. Sarmento Goncalves, E. Yoshie Kawachi, B. Šljukić, Improved electrochemical properties of niobium MXens via addition of lanthanum for application in supercapacitors, Twenty-sixth Annual Conference on Material Science - YUCOMAT 2025, Program and Book of Abstracts, p. 80, ISBN 978-86-919111-8-8, September 1-5, Herceg Novi, Montenegro, 2025.
- D. Jugović, M. Milović, M. Novaković, T. Petrović, M. Vujković, Synthesis of cathode materials based on NaFeO_2 polymorphs, The electrolytes and interfaces in post-Li batteries - ELLIPSE conference, Book of abstracts, p. 62, September 15-16, Ulm, Germany, 2025.

Прилози

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____

Број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

- 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.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада _____

Ментор _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања 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.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

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).

Потпис аутора

У Београду, _____

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