

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ**  
**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ – ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ**

На III редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду, одржаној 08.12.2022. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидаткиње Милијане Драгојловић (рођ. Савић), мастер физикохемичара, под насловом: „**Утицај допирања на електронску структуру и стабилност алуминијум-хидрида и литијум-тетрахидридоалумината(III)**”.

Израда докторске дисертације кандидаткиње Милијане Драгојловић под наведеним насловом одобрена је на VI редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију, одржаној 08.03.2018. године (број одлуке: 256/2). На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду на седници одржаној 29.03.2018. године, дало је сагласност на предлог теме докторске дисертације.

На основу прегледа и анализе докторске дисертације кандидаткиње, подносимо Наставно-научном већу следећи

**ИЗВЕШТАЈ**

**А. Приказ садржаја дисертације**

Докторска дисертација кандидаткиње Милијане Драгојловић, мастер физикохемичара, написана је на 87 страна куцаног текста, у складу са Упутством за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду и садржи следеће делове: насловне странице на српском и енглеском језику (2 стране), страницу са информацијама о менторима и члановима комисије (1 страна), захвалницу (2 стране), сажетак и податке о докторској дисертацији на српском и енглеском језику (2 стране), садржај (2 стране). Текст рада по поглављима је подељен на: **Увод** (1 стране), **Складиштење водоника** (7 страна), **Теоријски део** (8 страна), **Експериментални део** (4 стране), **Резултати и дискусија** (44 стране), **Закључак** (2 стране), **Литература** (254 литературна навода, 12 страна), **Прилог** (9 страна), Биографија аутора (1 страна), Прилози прописани правилима Универзитета о подношењу докторске дисертације на одобравање (4 стране) и Публикације и саопштења (2 стране).

Дисертација садржи укупно 24 слика и 14 табела, од којих 24 слике и 13 табела (укупно са прилозима 32 табеле) представљају резултате истраживања кандидаткиње.

У делу општи **Увод** описана је актуелност и занимљивост проблематике докторске дисертације и приказана широј перспектива изазова у области водоничне енергије.

Поглавље **Складиштење водоника** уопштено описује видове и предности складиштења водоника у материјалима, као и изазове којима је научна јавност окупирана у циљу изналажења адекватног материјала за складиштење, и подељено је на пет целина: складиштење водоника у чврстом стању; циљане перформансе материјала за складиштење водоника, метални хидриди, комплексни метални хидриди; карактеристике металних хидрида од интереса за складиштење водоника. У петој целини је акценат на термодинамици сорпције водоника у металима, која је од важности за разумевање дела о стабилности испитиваних материјала у овој докторској дисертацији.

Поглавље **Теоријски део** подељен је на осам целина од којих првих пет целина уводе читаоца у суштину теорије функционала густине (енг. DFT) која представља основну методу коришћену у изради ове докторске дисертације. У сегменту Апроксимације укратко су описане најчешће коришћене апроксимације укључене у DFT прорачуне (LDA, GGA) и ређе коришћен изменско корелациони потенцијал Бека и Џонсона (ТВ-mBJ) који је омогућио шире сагледавање електронске структуре посматраних материјала. У сегменту Псеудопотенцијали, објашњен је концепт прорачуна са коришћењем псеудопотенцијала који се показао као изузетно атрактиван јер смањује број електрона који се третира експлицитно. Последњи сегмент овог поглавља даје увид у програмске поставке и методологију овог дела истраживања (оптимизација параметара у програмским пакетима *Wien2k* и *Quantum Espresso*).

У поглављу **Експериментални део истраживања – методе** описана је метода механохемијске синтезе модификованих материјала на бази  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , физичкохемијске методе за карактеризацију истих (дифракција X зрацима (XRD), температурски програмирана десорпција (TPD), нуклеарна магнетна резонанца (NMR), Месбауерова спектроскопија (MS)) као и оптимизовани услови извођења експерименталних мерења.

Поглавље **Резултати и дискусија** подељено је на основу предмета проучавања у две целине. Обе целине за допуну и проширење постојећих сазнања користе теоријске прорачуне на бази DFT. Прва целина се односи на теоријска истраживања полиморфа  $\text{AlH}_3$  а друга на комбинована теоријска и експериментална истраживања  $\text{LiAlH}_4$  ( $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  је изучаван као производ декомпозиције  $\text{LiAlH}_4$ ).

У првој целини су детаљно испитивани полиморфи  $\text{AlH}_3$  ( $\alpha$ -,  $\beta$ -, и  $\gamma$ ): оптимизовани су структурни параметри и одређена међуатомска растојања; додатно је извршена релаксација параметара кристалне решетке и атомских позиција  $\alpha'$ - $\text{AlH}_3$  (изучаван ради проширења истраживања термодинамике испитиваних полиморфа, јер је идентификован као међустепен декомпозиције  $\beta$ - $\text{AlH}_3$ ). За упоређивање стабилности испитиваних полиморфа  $\text{AlH}_3$  израчуната је енталпија формирања, која је апроксимирана променом електронске енергије између продуката и реактанта реакције. Добијени резултати су упоређени са раније објављеним подацима из DFT студија и резултатима експерименталних истраживања и дискутовани су разлози веће енталпије формирања за  $\beta$ - $\text{AlH}_3$ , која је у истраживањима у оквиру ове дисертације и других теоријских истраживања у сагласности, али у раскораку са резултатима експерименталних истраживања. У наставку је испитивана електронска структура посматраних полиморфа. За превазилажење познатих проблема у ком изменско корелациони функционали подцењују експерименталне вредности енергијских процепца чврстих материјала, коришћен је ТВ-mBJ потенцијал. Према досадашњим сазнањима, не постоје експерименталне вредности за  $\beta$ -,  $\gamma$ - или  $\alpha'$ -полиморф. Према прорачунима тракастих структура, испитивани полиморфи се сврставају у полупроводнике са широким енергијским процепом. Испитивања јачине везе су изведена на основу Бадерове теорије атома у молекулу. Класификација везе је омогућена захваљујући познавању електронске густине ( $\rho$ ) и Лапласијана електронске густине ( $\nabla^2\rho$ ) у критичној тачки везе.

Утицај различитих допаната на структурна и електронска својства испитиван је за два најчешће испитивана полиморфа  $\text{AlH}_3$  ( $\alpha$ -,  $\beta$ -), услед чињенице да тренутно постоји мали

број студија које разматрају утицај металних допаната на структуру и могућа унапређења особина од интереса за складиштења водоника у овим материјалима. Допанти (Li, Sc, Ti, Cu, Cr, Fe, Nb, Mo, Zn, or Zr) су проучени као начин модификације електронске структуре и стабилности испитиваних полиморфа алуминијум-хидрида. Утицај допаната на карактеристике испитиваних полиморфа проучаван је са аспекта супституционе и интерстицијалне инкорпорације атома метала у полазне структуре. Додатно је испитивана и стабилност сопствених дефеката кристалне структуре у одабраним интерстицијално допираним аланима.

Друга целина овог поглавља износи резултате комбинованог приступа, теоријског и експерименталног, у испитивању  $\text{LiAlH}_4$ . TPD методом испитана су десорпциона својства  $\text{LiAlH}_4$  допираног са 5 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Снимањем модификованог узорка методом XRD установљено је присуство продукта декомпозиције  $\text{LiAlH}_4$ . Месбауеровом спектроскопијом је испитана локална структура и наелектрисање јона гвожђа; такође, посматрано је шта се дешава у кристалографским фазама које садрже  $^{57}\text{Fe}$  у различитим етапама експеримента. Методом NMR испитана је локална динамика у систему и праћен процес декомпозиције хидрида, комерцијалног и модификованог механо-хемијски. У теоријском делу истраживања пажња је усмерена на испитивање кристалне структуре, термофинанике, електронске структуре и дестабилизације  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ . Дестабилизација, која је резултат позитивног наелектрисања  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ , испитана је израчунавањем енергије која је потребна да се уклоне нееквивалентни атоми H из неутралних и позитивно наелектрисаних суперћелија.

У поглављу **Закључак** сумирани су сви резултати и закључци који су проистекли из ове дисертације.

У поглављу **Литература** наведене су све цитиране референце, по редоследу њиховог појављивања у тексту.

У поглављу **Прилози**, налазе се табеле које се односе на резултате теоријског испитивања, али су због прегледности изостављене из основног текста.

## **Б. Опис резултата дисертације**

У раду је приказана опсежна студија, теоријска и експериментална, перспективних материјала у области складиштења водоника којима се поклања пажња као делу развоја водоника као горива. Последњих година сведоци смо загађења ваздуха и ефекта стаклене баште који делују на глобално загревање те је употреба водоника као новог погонског средства (носача енергије), које ће, у комбинацији са обновљивим изворима енергије, заменити конвенционалне изворе енергије (угаљ и нафту), идеал коме се тежи у најближој будућности.

Испитивани материјали у овој дисертацији припадају класи металних хидрида (полиморфи  $\text{AlH}_3$ ) и комплексних металних хидрида ( $\text{LiAlH}_4$ ). Коришћењем напредних компјутерских метода и експерименталних техника, испитиване су структурне и електронске особине ових хидрида и размотрене могуће модификације допирањем, како би се што успешније одговорило на проблематику у области складиштења водоника и омогућила примена у неким другим областима дајући научни допринос области физике чврстог стања.

Коришћењем теорије функционала густине испитана су три најчешће синтетисана полиморфа алуминијум-хидрида:  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{AlH}_3$ , у циљу појашњења њихових

специфичности и потенцијалног побољшања особина у сврху складиштења водоника и примене у водоничној електроници. Студија је усмерена ка детаљном испитивању електронске структуре посматраних алана. Одступања између теоријски добијених и експериментално објављених резултата у погледу структурних особина су мање од 2%, што је у рангу прецизности коришћене стандардне методе (GGA-DFT). Добијене енталпије формирања ових алана ( $-7.6 \text{ kJ/mol H}_2$ ,  $-10.4 \text{ kJ/mol H}_2$ ,  $-7.3 \text{ kJ/mol H}_2$  за  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{AlH}_3$ , респективно) су у сагласности са другим теоријским резултатима добијеним коришћењем DFT. Израчуната енергија енергијског процепа за  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$  ( $4.38 \text{ eV}$ ) добијена коришћењем ТВ-mBJ потенцијала је упоредива са литературним подацима, док су за  $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{AlH}_3$  израчунате енергије енергијског процепа  $6.04 \text{ eV}$  и  $5.44 \text{ eV}$ , респективно, по први пут објављене у литератури и представљају значајан научни допринос и основу за даља испитивања. На основу главних карактеристике зонске структуре, закључено је да су испитани алани s-типа и представљају полупроводнике са великим енергијским процепом, док је директан енергијски процеп уочен код  $\alpha$ -полиморфа. Јака интеракција између Al-p и H-s стања омогућила је формирање дисперзивнијих тракастих структура у случају  $\beta$ - у односу на  $\gamma$ - $\text{AlH}_3$  али и већи енергијски процеп.

На основу дискусије о јачини веза испитиваних алана, закључује се да се јача веза огледа негативнијем наелектрисању на атому H, што је и потврђено након интеграције кривих густине електронских стања. Бадерова анализа је потврдила претежно јонски карактер интеракција између атома Al и H.

Анализа зонске структуре указала је на различиту природу испитиваних полиморфа по питању различитог степена дисперзивности тракастих структура, које потичу од локализованих и делокализованих електрона. Поред великог гравиметријског капацитета за складиштење водоника,  $\text{AlH}_3$  полиморфи могу имати и друге примене које су у вези са мобилности електрона. Управо је анализа зонске структуре полиморфа  $\text{AlH}_3$  указала на нове смернице у смислу унапређивања ових материјала и представила темељ за продубљивање стечених сазнања о структурним и електронским особина  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{AlH}_3$ .

Теоријски је испитан утицај допаната инкорпорираних у структуру ових полиморфа алуминијум-хидрида: Li (у циљу корелације са  $\text{LiAlH}_4$ ), Sc, Ti, Cu, Cr, Fe, Nb, Mo, Zn, or Zr. Приказани резултати, добијени у овом делу тезе, су указали на значајне модификације особина  $\text{AlH}_3$  полиморфа када се они допирају супституционо. Поред супституционих, интерстицијални допанти су чести у случају механохемијске синтезе материјала за складиштење водоника. Стога је пет допаната испитано у на интерстицијалној позицији код оба полиморфа. Дискутовне су промене у међуатомским растојањима које су се јавиле као последица допирања, и анализиран је тренд преноса наелектрисања. Краћа дужина везе (између допанта и окружујућих H атома) примећена је у случају Fe-и Cu-допираних полиморфа. Супституција Al атома, атомима Ti, Sc и Zr показала се као најбољи начин да се моделују ови материјали. За интерстицијалне случајеве разматрана је и кинетика десорпције водоника и закључено је да ови допанти утичу на дестабилизацију испитиваних алана. Супституционо и интерстицијално допирање са Li, Cu, Ti, Zr утицало је на опадање (смањење) преноса наелектрисања на околне H атоме у испитиваним аланима, у поређењу са преносом наелектрисања у чистим аланима (пре допирања). Израчуната растојања између допаната и H атома, када је допант у интерстицијалној позицији указује на јак утицај допанта на најближе окружење, и да је растојање између допанта и H атома веће од растојања Al-H у немодификованим случајевима. Краћа међуатомска растојања Al-H у интерстицијално допираним аланима указују на то да допант потискује од себе H атом. Ti,

Zr и Sc су изабрани као допант међу десет испитиваних јер су показали највећи пораст стабилности у случају супституционог допирања  $\text{AlH}_3$ , док су Li и Cu изабрани као допант са супротним ефектом, тј. они који највише дестабилизују полазне алане. Енергије допирања добијене за оба изучавана полиморфа са истим допантима имају блиске вредности, што указује да хемијска природа пре него кристална структура одређује стабилност допаната у овим системима. Показано је да су испитивани прелазни метали стабилнији као супституциони допант док једино Li енергијски фаворизује интерстицијалне позиције. Даље је испитан утицај допаната на десорпциону енергију водоника за супституционо или интерстицијално допиране  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{AlH}_3$ . Примећује се сличност добијених десорпционих енергија у оба полиморфа допирана Li, са изузетком у случају када је Li инкорпориран интерстицијално у  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ . Такође, у случају интерстицијално инкорпорираних Cu и Zn у  $\beta$ - $\text{AlH}_3$ , десорпционе енергије су ниже у односу на одговарајуће енергије за друге позиције допаната или интерстицијално допирање  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ . Sc супституционо допирање води ка значајној дестабилизацији у  $\beta$ - $\text{AlH}_3$  и ка највећој стабилизацији у  $\alpha$ - $\text{AlH}_3$ . Мање изражене разлике у енергијама десорпције су примећене у случају Ti-допираних полиморфа. Већа стабилност допаната у проучаваним хидридима директно је повезана са већом енергијом десорпције водоника (тј. стабилност хидрида је већа) и обрнуто. Израчунате десорпционе енергије су у неким случајевима негативне, наглашавајући да би инкорпорација ових допаната изазвала спонтану десорпцију водоника. Разматрано је формирање позитивно наелектрисане ваканције на нееквивалентним позицијама око допаната; допирање Ti, Zr а нарочито Sc снижава значајно енергију формирања позитивно наелектрисане ваканције водоника што може довести до снижавања енергије активације за десорпцију водоника.

Допант попут Cu могу доприносити *p*-типу проводљивости услед образовања плитког акцепторског нивоа у близини валентне зоне. Супституциони допант као што су Ti и Zr доприносе *n*-типу проводљивости.

Поред теоријских разматрања који указују на могућности развоја ових материјала, комбинованим теоријским и експерименталним истраживањима проучаван је комплексни метални хидрид  $\text{LiAlH}_4$ . За експериментално испитивање утицаја допаната на десорпцију водоника изведена је механохемијска модификација  $\text{LiAlH}_4$  са 5 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . У случају модификованог узорка, примећено је побољшање десорпционих особина у односу на комерцијални  $\text{LiAlH}_4$ . Први и други десорпциони пик модификованог узорка јављају се на нижим температурама: 143 °C и 154 °C, у односу на 150 °C и 210 °C у случају комерцијалног  $\text{LiAlH}_4$ . У односу на литературне податке о десорпцији, у овој студији не само да је постигнута десорпција приближно исте количине водоника на нижим температурама већ је и краћи интервал синтезе: 1 min млевења (литература: испод 200°C 7.47 wt% за  $\text{LiAlH}_4$  који је млевен 30 min и 7.5 wt% у случају Ti-допираног  $\text{LiAlH}_4$  који је млевен 20 min).

Механизам ове поспешене десорпције је даље испитан комбинацијом експерименталног и теоријског приступа. Испитивање модификованог узорка пре и након десорпције водоника путем  $^{57}\text{Fe}$  МС открило је значајне промене у локалном окружењу и валентном стању јона гвожђа.  $^{57}\text{Fe}$ -МС спектар узорка  $\text{LiAlH}_4$  модификованог са хидратисаним гвожђе (III) оксидом након TDP је значајно измењен и веома је сложен. Састоји се од три дистрибуције квадруполног цепања и четири дистрибуције хиперфиног магнетног поља. Након TPD, несумњиво је показано присуство  $\alpha$ -Fe у којој је Fe у нултом-валентном стању на основу типичних МС параметара карактеристичних за метално гвожђе. У случају фаза које садрже Fe, у узорцима пре и након TPD, дата је груба процена, да је

значајан удео јона Fe променио своје валентно стање са  $Fe^{3+}$  пре TPD у  $Fe^0$  и  $Fe^{2+}$  после TPD. У сврху посматрања локалне динамике система коришћена је NMR метода. На нижим температурама нису примећена молекулска кретања; док су се загревањем уочиле ротације  $AlH_4$  тетраедара. Већим порастом температуре, оне се одвајају од структуре, што доводи до декомпозиције. Парамагнетни центри који се повезују са нечистоћама, примећени су и у случају коришћеног комерцијалног узорка.

Промене валентног стања гвожђа током дехидрогенације могу бити индикатор преноса наелектрисања који узрокује дестабилизацију  $LiAlH_4$  и  $Li_3AlH_6$ , што је испитано и теоријски и може послужити као смерница за различита допирања/модификације ових материјала. Дестабилизација  $LiAlH_4$  је проучавана је коришћењем DFT прорачуна, на основу модел ћелија у којима су уклањани H атоми у неутралној и позитивно наелектрисаној суперћелији. Показано је да уклањање једног електрона из суперћелије доводи до значајног смањења кохезионе енергије свих водоникових атома у оба хидрида. Израчунате енергије десорпције добијене за коришћењем GGA-PBE апроксимације у случају испитиваних Li-аланата су 7.5 kJ/molH<sub>2</sub> и 30.4 kJ/molH<sub>2</sub> (за  $LiAlH_4$  и  $Li_3AlH_6$ , респективно), што је у складу са објављеним литературним подацима. На основу прорачуна који укључују ТВ-мВЈ, хидриди  $LiAlH_4$  и  $Li_3AlH_6$  су класификовани као материјали са широким енергијским процепом (7.02 eV и 5.96 eV, респективно) и припадају групи *p*-типа материјала. Као и у случају испитивања чистих полиморфа  $AlH_3$  установљено је да ТВ-мВЈ потенцијал код  $LiAlH_4$  и  $Li_3AlH_6$  сужава валентну зону, у односу на стандардни метод испитивања (GGA-PBE).

## **В. Упоредна анализа резултата дисертације са подацима из литературе**

Еколошки аспект употребе водоника као горива намеће већ више деценија интензивна истраживања начина његовог добијања, складиштења и употребе. Складиштење водоника у чврстом стању, и посебно у виду металних хидрида, показало се као сигурно и отворило је пут бројним применама заснованим на реакцији сорпције водоника у материјалима [1]. Материјали за овакве намене могу складиштити и већу густину водоника у односу на гасне или течне складишне системе [2]. Метални хидрид који се по својим карактеристикама издвојио као перспективан, јер задовољава услове високе гравиметријске и волуметријске густине, јесте алуминијум-хидрид са садржајем водоника од 10.1 wt% [3]. Полиморфи  $AlH_3$  су метастабилни и не разлажу се при амбијенталним условима због постојања оксидног омотача, а показано да се проблем формирања оксида алуминијума на површини  $AlH_3$  током процеса синтезе може избећи допирањем металима [3]. Крајем прошлог века Богдановић и Швикарди [4] су показали да Ti-катализован  $NaAlH_4$  реверзивно адсорбује и десорбује водоник до 4.2 wt% у температурском опсегу 180°C-210°C, што је отворило опсежна истраживања комплексних хидрида алуминијума.

Како енталпија десорпције водоника представља важно својство материјала за складиштење водоника али и важан параметар за дизајн истих, установљено је да се, са аспекта примене, идална енталпија десорпције водоника креће у опсегу 20-50 kJ/molH<sub>2</sub> [1], док је при разматрању ефикасности, оптималан опсег 20-30 kJ/molH<sub>2</sub>. Модификација хидрида допирањем, као и додатни ефекти механохемијске синтезе, која се намеће као метода избора у циљу редукације величине честица и увођења додатних дефеката, показали су се као приступи који значајно мењају термодинамику реакције сорпције водоника [2,5]. Поред термодинамике, допанти имају јак утицај и на кинетику, што је од изузетне важности јер су алани кинетички стабилисани при амбијенталним условима. Нарочито, оксиди

појединих прелазних метала показују значајан каталитички ефекат у реакцији сорпције водоника. Ли и сар. [5] су показали како млевање са 5 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у трајању од 30 min значајно снижава температуру десорпције LiAlH<sub>4</sub>, док је тачан механизам овог ефекта само претпостављен. Истраживања представљена у овој дисертацији су имала за циљ да експерименталним и теоријским приступом испитају промене у десорпцији водоника из LiAlH<sub>4</sub> приликом механохемијског додатка Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Један од могућих ефеката, трансфер електрона, који је идентификован у експерименталном раду и у складу је са резултатима претпоставком Ли-а и сар. [5], је такође и механизам који је специфичан за допирање различитих хидрида, укључујући и алуминијум-хидрид. Са тим у вези теоријски испитан утицај наелектрисања јединичне ћелије LiAlH<sub>4</sub> и његовог производа декомпозиције, Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>.

Теоријски прорачуни, засновани на теорији функционала густине, су се показали као прецизан и поуздан приступ за разумевање утицаја модификација на атомском нивоу на термодинамичке особине различитих хидрида [6] и њихову електронску структуру [7]. Према истраживању Каразанова и сар.[8] нечистоће које супституишу Al могу довести до обе врсте електричне проводљивости (*n*- или *p*-тип). Допирање дефектима поспешује проводљивост и рефлективност материјала што је додатно разматрано у овој дисертацији на основу густине стања у случају интерстицијално и супституционално допираног α-AlH<sub>3</sub>, где је закључено да супституциони допант попут Cu могу доприносити *p*-типу проводљивости услед образовања плитког акцепторског нивоа у близини валентне зоне, док Ti и Zr доприносе *n*-типу проводљивости. Додатно, у испитивању електронске структуре је за превазилажење познатог проблема који GGA-PBE има за одређивање својстава побуђеног стања полупроводника, коришћена модификована верзија Бек-Џонсоновог изменског потенцијала са LDA корелацијом уведена од стране Трана и Блахе [9]. Употреба овог потенцијала, довела је до значајне корекције израчунатих зонских структура алуминијум-хидрида и литијум тетрахиридоалумината (III) у овој тези, што је и прва пријављена вредност за поједине полиморфе.

Ченг и сар. [10] су идентификовали формирање позитивне водоничне ваканције као ограничавајући корак у процесу десорпције водоника из комплексних хидрида алуминијума, и показали да интерстицијални Ti и Sc доводе до померања Фермијевог нивоа ка нижим енергијама чиме доводе до опадања енергије активације и олакшане десорпције из испитиваног аланата. У складу са овим резултатима изведена су и испитивања енергија формирања позитивних водоничних ваканција у интерстицијално допираним полиморфима алуминијум-хидрида у циљу разумевања утицаја допаната на кинетику десорпције водоника.

Прегледом доступне литературе закључено је да постоји мали број истраживања која разматрају утицај металних допаната на структуру и стабилност алуминијум-хидрида, а који је потенцијално пожељан медијум за складиштење водоника за мобилне примене и градивни елемент бројних комплексних хидрида алуминијума. На основу потребе за оваквим истраживањима селектовани су различити метални допант и системски је испитиван утицај ових допаната на структурна и електронска својства α- и β-AlH<sub>3</sub>. Увођење допаната у полазну структуру као нечистоће омогућило је модулацију термодинамичких својстава полазних материјала. За симулацију супституционог допирања, један атом Al је замењен атомом Li, Sc, Ti, Cu, Cr, Fe, Nb, Mo, Zn или Zr у суперћелији одговарајућег полиморфа алуминијум-хидрида, док је интерстицијално допирање симулирано додавањем једног атома допанта од 5 изабраних метала (Li, Ti, Zr, Sc и Cu). Поред тога, дато је и

теоријско објашњење утицаја допаната и различитих сопствених дефеката на кинетику десорпције водоника. На основу изведених прорачуна, закључује се да супституционо постављени допанати (Sc, Ti и Zr) утичу на повећање стабилност хидрида у односу на немодификоване алане и на тај начин их доводе близу жељеног опсега стабилности, док интерстицијално допирање, нарочито Sc, има најповољнији ефекат на кинетику десорпције водоника. Експериментално су испитиване десорпционе особине и локална структура у млевеном узорку  $\text{LiAlH}_4$  са додатком 5 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и постављени су теоријски прорачуни који су показали да је ефекат трансфера електрона са хидрида на метални оксид значајан корак дестабилизације хидрида. Десорпција водоника из  $\text{LiAlH}_4 + 5 \text{ wt}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$  постигнута је у уском температурском интервалу који указује на сличну стабилност H атома, и на значајно нижим температурама у односу на комерцијални узорак, показујући предност механо-хемијске модификације изабраним оксидом у овом случају. Добијени резултати дају значајан допринос развоју лаких хидридних материјала за примену у складиштењу водоника.

### Литература:

- [1] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature* 414 (2001) 353–358.
- [2] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D. J. Siegel, High-capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 656–675.
- [3] G. Sandrock, J. Reilly, J. Graetz, W.-M. Zhou, J. Johnson, J. Wegrzyn, Alkali metal hydride doping of  $\alpha\text{-AlH}_3$  for enhanced  $\text{H}_2$  desorption kinetics, *J. Alloys Compd.* 421(2006)185-189.
- [4] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials, *J. Alloys Compd.* 253-254, (1997) 1-9.
- [5] Z. Li, P. Li, Q. Wan, F. Zhai, Z. Liu, K. Zhao, L. Wang, S. Lü, L. Zou, X. Qu, A. A. Volinsky, Dehydrogenation improvement of  $\text{LiAlH}_4$  catalyzed by  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Co}_2\text{O}_3$  nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 117(36)(2013) 18343-52
- [6] S. V. Alapati, J. K. Johnson, D. S. Sholl, Using first principles calculations to identify new destabilized metal hydride reactions for reversible hydrogen storage, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1438–1452.
- [7] M. J. van Setten, V.A. Popa, G.A. de Wijs, G. Brocks, Electronic structure and optical properties of lightweight metal hydrides, *Phys. Rev. B* 75(3) (2007) 035204–035216.
- [8] S. Z. Karazhanov, A. G. Ulyashin, P. Ravindran, P. Vajeeston, Semiconducting hydrides, *EPL* 82 (2008) 17006–17010.
- [9] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [10] L. Cheng, B. Xu, X. Li, L. Meng, The roles of native defects and transition metal additives in the dehydrogenation mechanism of  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ , *Int. J. Hydrogen Energ.*, 45(35)(2020)17625-17636.



## Г. Научни радови и саопштења публиковани из резултата дисертације

Кандидаткиња Милијана Драгојловић је из резултата докторске дисертације објавила 3 рада на којима је првопотписани аутор, од тога 2 у врхунском међународном часопису (M21) и 1 рад у истакнутом међународном часопису (M22), као и 8 саопштења са међународних научних скупова штампаних у изводу (M34). На 6 саопштења кандидаткиња је првопотписани аутор, док је на 2 коаутор.

### Радови у врхунским међународним часописима (M21)

1. **M. Dragojlović**, I.Milanović, A.Gradišek, S.Kurko, M.Mitrić, A.Umićević, J.Radaković, K.Batalović, Mechanochemical modification of  $\text{LiAlH}_4$  with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - A combined DFT and experimental study, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 13070-13081  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.086>
2. **M. Dragojlović**, J.Radaković, K.Batalović, DFT study of crystal structure and electronic properties of metal-doped  $\text{AlH}_3$  polymorphs, *International Journal of Hydrogen Energy* 47 (2022) 6142-6153  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.213>

### Радови у истакнутим међународним часописима (M22)

1. **M. Savić**, J. Radaković, K. Batalović, Study on electronic properties of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ - $\text{AlH}_3$  – The theoretical approach, *Computational Materials Science* 134 (2017) 100–108  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.03.034>

### Саопштења са међународних научних скупова штампаних у изводу (M34)

1. **Milijana Savić**, Jana Radaković, Katarina Batalović, DFT investigation of  $\text{AlH}_3$  polymorphs-electronic structure guide to the hydrogen storage applications,<sup>m</sup>ESC-IS 2015, International Symposium on Materials for Energy Storage & Conversion, 7-9.09.2015, METU, Ankara, Turkey, Book of abstracts pp. 48.
2. **Milijana Savić**, Jana Radaković, Katarina Batalović, Theoretical study on structure and stability of  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ - alane as promising material for hydrogen storage, The 14th Young Researcher's Conference Materials Sciences and Engineering, 9-11. 12. 2015. Belgrade (SANU), Book of abstracts, ISBN 978-86-80321-31-8, pp. 30
3. Igor Milanović, Sanja Milošević, Sandra Kurko, **Milijana Savić**, Radojka Vujasin, Anđelka Đukić, Jasmina Grbović Novaković, Hydrogen desorption properties of  $\text{LiAlH}_4$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  composite, Workshop of French, Croatian and Serbian Researchers on Hydrogen Storage and Energy Related Materials, 18-19.10.2016., Belgrade ISBN 978-86-7306-136-8, Book of abstracts pp. 16
4. **Milijana Savić**, Jana Radaković, Katarina Batalović, First principles study on electronic structure of  $\text{AlH}_3$  polymorphs, Workshop of French, Croatian and Serbian Researchers on Hydrogen Storage and Energy Related Materials, 18-19.10.2016., Belgrade ISBN 978-86-7306-

136-8, Book of abstracts pp. 22

5. I. Milanović, S. Milošević, S. Kurko, **M. Savić**, R. Vujasin, A. Djukić, J. Grbović Novaković, Influence of milling time on hydrogen desorption properties of  $\text{LiAlH}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  composite, 2<sup>nd</sup> International meeting on Materials science for energy related applications, 29-30.09.2016., Belgrade, ISBN 978-86-82139-62-1, Book of abstracts pp. 44

6. **Milijana Savić**, Jana Radaković, Katarina Batalović, Electronic structure investigations of  $\text{AlH}_3$  polymorphs, 2<sup>nd</sup> International meeting on Materials science for energy related applications, 29-30.09.2016., Belgrade, ISBN 978-86-82139-62-1, Book of abstracts pp. 59

7. **M. Savić**, I. Milanović, Z. Jovanović, M. Bošković, J. Radaković, K. Batalović,  $\text{LiAlH}_4$  doped with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – the theoretical and experimental study, The 2<sup>nd</sup> Workshop of French, Croatian and Serbian Researchers on Hydrogen Storage and Energy Related Materials, 03-04.10.2017. Belgrade, ISBN 978-86-7306-142-9, Book of abstracts pp. 13

8. **M. Savić**, I. Milanović, Z. Jovanović, M. Bošković, J. Radaković, K. Batalović, Combined theoretical and experimental investigation of  $\text{LiAlH}_4$  catalyzed with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , The 16th Youth Researcher's Conference Materials Science and Engineering, 6-8. 12. 2017. Belgrade, ISBN 978-86-80321-33-2, – Book of abstracts pp. 28

#### **Д. Провера оригиналности докторске дисертације**

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма „iThenticate“ којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „**Утицај допирања на електронску структуру и стабилност алуминијум-хидрида и литијум-тетрахидридоалумината(III)**“, дана 9.12.2022, кандидаткиње Милијане Драгојловић (рођ. Савић), констатовано је да подударање текста са другим изворима износи **8%**. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, општих места и података, одређених фраза као и претходно публикованих резултата истраживања проистеклих из дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду. Комисија сматра да је докторска дисертација Милијане Драгојловић **у потпуности оригинална**, као и да су **у потпуности поштована академска правила цитирања**.

#### **Ђ. Закључак Комисије**

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидаткиње Милијане Драгојловић (рођ. Савић), представљају оригинални и значајан научни допринос у области физике чврстог стања хемије и области физичке хемије - квантне хемије. Из резултата дисертације кандидаткиње проистекла су два научна рада објављена у врхунском међународном часопису (M21), један рад у истакнутом међународном часопису (M22) и 8 саопштења са међународних научних скупова штампаних у изводу (M34). Коришћењем програма iThenticate извршена је провера оригиналности докторске дисертације Милијане Драгојловић и увидом у Извештај провере потврђена је оригиналност резултата

кандидаткиње. Наиме, утврђено је подудараре од 8% као последица подудараре са а) претходно публикованим резултатима докторандкињиних истраживања проистеклих из њене дисертације; б) са општим терминима попут звања и институција чланова комисије, и в) са именима аутора, радова и часописа наведених референци.

У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидаткиња испуњава услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду. На основу изложеног Комисија предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду да рад Миљане Драгојловић, под насловом:

**„Утицај допирања на електронску структуру и стабилност алуминијум-хидрида и литијум-тетрахидридоалумината (III)”**

прихвати и одобри њену јавну одбрану, чиме би били испуњени сви услови да кандидаткиња стекне звање доктор физичкохемијских наука.

Београд, 13.12.2022. године

**Чланови комисије**

**1. др Немања Гаврилов, ванредни професор**

Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију,

**2. др Ана Доброта, доцент**

Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију,

**3. др Јана Радаковић, виши научни сарадник**

Институт за нуклеарне науке „Винча“ Универзитет у Београду