

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Na VII redovnoj sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju, održanoj **16.04.2015.** godine, imenovani smo u Komisiju za pregled i ocenu doktorske disertacije diplomiranog fizikohemičara Igora Milanovića, istraživača saradnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu, pod naslovom: „**Sinteza i karakterizacija kompleksnih i metalnih hidrida za primenu u vodoničnoj energetici**“. Pošto smo pregledali doktorsku disertaciju podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija Igora Milanovića napisana je na 127 strana kucanog teksta i sadrži sledeća poglavlja: *Pregled literature* (33 strane), *Cilj rada* (1 strana), *Eksperimentalni deo* (34 strane), *Rezultati i diskusija* (47 strana), *Zaključak* (3 strane), *Literatura* 149 referenci (9 strana). Kandidat je uz tekst disertacije priložio i spisak radova proisteklih iz doktorske disertacije (3 strane), Biografiju (1 strana) i dodatke propisane pravilima Univerziteta o podnošenju doktorskih teza na odobravanje.

Rad sadrži ukupno 56 slika (21 sliku iz postojeće literature, 35 slika predstavlja vlastite rezultate) i 21 tabelu od čega su 3 tabele preuzete iz dostupne naučne literature, a 18 je sadržano u poglavljima *Eksperimentalni deo* i *Rezultati i diskusija* i predstavlja naučni doprinos kandidata.

U poglavlju *Pregled literature* su prikazane osnove tematike ove doktorske disertacije koji se odnose na proučavanje nanostrukturnih materijala na osnovi MgH_2 u oblasti skladištenja vodonika. Dat je detaljan pregled materijala koji se koriste za modifikaciju strukture magnezijum hidrida, kao i metoda koje se u tim procesima koriste. Zatim su predstavljeni dostupni rezultati koji se odnose na modifikaciju strukture magnezijum hidrida dopiranjem sa neoksidnom keramikom (TiB_2 i SiC) i kompleksnim hidridima ($LiAlH_4$ i $NaNH_2$). Analizirani su literaturni podaci koji se odnose na ispitivanje sledećih kompozita: $MgH_2-SiC-TiB_2$, MgH_2-SiC , MgH_2-TiB_2 , $MgH_2-LiAlH_4$ i MgH_2-NaNH_2 . U okviru datog poglavlja posebna pažnja je posvećena dobijanju nanomaterijala na osnovi MgH_2 mehaničkim mlevenjem, kao i uticajem mlevenja na morfološke, mikrostrukturne i desorpcione osobine datog materijala. Takođe, u ovom poglavlju se nalazi i opis termodinamičkih karakteristika metalnih hidrida. Uvodni deo poglavlja se odnosi na potencijalnu primenu hidrida u automobilskoj industriji, kao i poređenju postojećih rešenja na vozilima sa sistemima koje pokreću gorivne ćelije.

U poglavlju *Eksperimentalni deo* predstavljene su metode fizičko-hemijske karakterizacije ispitivanih materijala koje obuhvataju: skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM), lasersku metodu za određivanje veličine čestica (PSD) i rendgenostrukturnu analizu (RSA). U drugom delu ovog poglavlja opisan je princip funkcionisanja uređaja za analizu desorpcionih osobina sintetisanih nanokompozita. Tačnije, opisan je princip metode temperaturski programirane desorpcije (TPD) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Potom je opisana analiza dobijenih termodesorpcionih spektara kao i kinetička analiza pomoću softvera napisanog u Institutu u Vinči, a nakon toga i odabir najpogodnijeg kinetičkog modela.

U poglavlju *Cilj rada* istaknuta je u kratkim crtama namera ove disertacije, a to je ispitivanje desorpcionih osobina nanomaterijala na osnovi MgH_2 dopiranih naoksidnim keramikama (tandiborid i silicijum-karbid (TiB_2 i SiC)) i kompleksnim hidridima kao što su litijum-alanat i natrijum-amid ($LiAlH_4$ i $NaNH_2$) u cilju dobijanja materijala sa nižom temperaturom desorpcije i poboljšanim kinetičkim parametrima. Stoga je predmet ove teze ispitivanje uticaja male količine (5 masenih procenata) neoksidnih keramika TiB_2 i SiC na morfološke i desorpcione osobine hidrida magnezijuma i predlaganje mehanizma po kome se reakcija desorpcije odvija. Takođe, cilj disertacije jeste da se ispita katalitičko dejstvo litijum-alanata i natrijum-amida na morfološke i

strukturne osobine i na proces desorpcije kod MgH_2 . Kao i u predhodnom slučaju, cilj je postizanje destabilizacije strukture MgH_2 i predlaganje mehanizma po kome se reakcija desorpcije odvija.

Poglavlje *Rezultati i diskusija* podeljeno je na dva celine, u skladu sa zadatim ciljevima teze. To su mikrostrukturalna i morfološka karakterizacija i desorpcione osobine. Predstavljani su rezultati teze koji se odnose na ispitivanje sintetisanih nanomaterijala na osnovi MgH_2 , dobijenih mehaničkim mlevenjem u mlinu sa kuglama, čija se potencijalna primena zasniva u skladištenju vodonika. Poboljšanje desorpcionih osobina, tj. smanjenje temperature desorpcije vodonika, kao i promena mehanizma desorpcije vodonika kod sintetisanih nanokompozita uporedo su analizirani u zavisnosti od vremena mlevenja i veličine čestica.

U poglavlju *Zaključak* su sumirani rezultati teze.

B. Opis rezultata teze

U okviru ove doktorske disertacije ispitane su desorpcione i kinetičke osobine nanokompozita na bazi MgH_2 dopiranog sa neoksidnim keramikama i kompleksnim hidridima u koncentraciji do 5 masenih procenata aditiva. Pokazano je da pri desorpciji vodonika iz svih dopiranih nanokompozita dolazi do promene kinetičkog modela desorpcije u odnosu na čisti MgH_2 . Usled male količine aditiva nije došlo do značajnijeg smanjenja iovako zadovoljavajućeg gravimetrijskog sadržaja vodonika, čime je sačuvana jedna od najznačajnijih osobina magnezijum hidrida – njegov veliki kapacitet skladištenja vodonika. Ispitana je promena morfologije i mikrostrukture izazvana uticajem aditiva i mehaničkog mlevenja. Ovime su svojstva materijala sintetisanih pri različitim vremenima mlevenja i dopiranjem sa aditivima različitih mehaničkih i hemijskih osobina poboljšana u odnosu na početni, nemleveni MgH_2 . Potencijalna primena ovih kompozita se zasniva na njihovom korišćenju kao materijala za skladištenje vodonika, koji bi se primenjivao za pokretanje gorivnih ćelija unutar automobila.

Ispitivan je katalitički efekat neoksidnih keramika TiB_2 i SiC na morfološke osobine i desorpcionu kinetiku kompozita kod kojih je kao osnova uzet MgH_2 . Ovi kompoziti pokazuju tri desorpciona maksimuma od kojih je visokotemperaturni maksimum (HT-H_2) blago pomeren ka većim temperaturama u odnosu na komercijalni MgH_2 (sa 447°C na 463°C). Ovakvo ponašanje se može pripisati povećanju količine Mg(OH)_2 koji nastaje tokom mehaničkog mlevenja. Na osnovu dobijenih rezultata, jasno se uočava da dodatak TiB_2 dovodi do značajnog smanjenja energije aktivacije za reakciju desorpcije vodonika ($E_a=173$ kJ/mol), dok dodatak SiC utiče na sniženje temperature početka desorpcije (T_{onset}) kod IT-H_2 pika, tj. potpomaže međufaznu reakciju između hidrida i hidroksida. Mehanizam desorpcije vodonika kod svih kompozita pokorava se modelu Avrami-Erofejeva koji opisuje kinetiku dekompozicije MgH_2 mehanizmima nukleacije i rasta. Imajući u vidu činjenicu da je vrednost parametra $n=3$ za komercijalni MgH_2 , dok je za kompozite MgH_2 vrednost ovog parametra $n=4$, rast novonastalih jezgara elementarnog magnezijuma se kod obe vrste uzoraka odvija u različitim pravcima. Utvrđeno je da dolazi do smanjenja veličine kristalita kod sintetisanih kompozita, te da kompozit koji sadrži najveću količinu SiC ima i najmanju veličinu kristalita. Raspodela veličine čestica kod sintetisanih nanokompozita je takođe izmenjena i to od monomodalne raspodele (karakteristične za nemleveni MgH_2) do polimodalne raspodele karakteristične za sve sintetisane kompozite ($\text{MgH}_2\text{-TiB}_2$, $120 \text{ MgH}_2\text{-SiC-TiB}_2$ i $\text{MgH}_2\text{-SiC}$). Ustanovljeno je takođe da je znatno povećan broj čestica od $0,1$ do $10 \mu\text{m}$ kod svih navedenih kompozita. Na osnovu SEM mikrografija je uočena promena strukture čestica sa ljustasog oblika (čisti MgH_2) na sunderasti oblik, koji je karakterističan za kompozite MgH_2 sa TiB_2 i SiC .

Mehaničkim mlevenjem sintetisani su nanokompoziti $\text{MgH}_2\text{-LiAlH}_4$. Poboljšanje desorpcione kinetike vodonika primećeno kod kompozita može se pripisati katalitičkom efektu LiAlH_4 aditiva i kratkom vremenu mlevenja koje je korišćeno (15, 30 i 60 minuta). Na osnovu analize termodesorpcionih spektara zaključeno je da je desorpcija u kompozitima $\text{MgH}_2\text{-LiAlH}_4$ kontrolisana procesima nukleacije i rasta. Avramijev parametar je sa $n=3$ i energijom aktivacije $E_a=388$ kJ/mol za komercijalni MgH_2 promenjen na $n=4$ i $E_a=94$ kJ/mol za kompozit mleven 15 minuta. Najbolje desorpcione karakteristike pokazuje kompozit mleven 15 minuta, čija je

temperatura početka desorpcije za oko 60 stepeni niža nego kod čistog MgH_2 . Slično kako i kod predhodno prikazanog materijala, razlika u procesu desorpcije vodonika između čistog MgH_2 i njegovih kompozita sa $LiAlH_4$ jeste u promeni kinetike nukleacije koja je uzrokovana prisustvom čestica litijum-alanata. Ove čestice formiraju heterogene nukleacione centre za Mg-fazu koja potpomaže proces transfera vodonika. Na osnovu SEM analize ustanovljeno je da nakon 10h mehaničkog mlevenja dolazi do promene kompletne morfologije čestica MgH_2 . Iz ljuspastog oblika čestica (nemleveni MgH_2), nakon 10h mlevenja čestice MgH_2 dobijaju sunderasti oblik. Daljim dodavanjem $LiAlH_4$ i naknadnim mlevenjem pokazano je da ne dolazi do promene morfologije. Ustanovljeno je da se raspodela veličine čestica se sa mehaničkim mlevenjem takođe menja. Sa monomodalne raspodele za nemleveni MgH_2 (99% zapremine uzorka sadrži čestice između 10 i 100 μm), do polimodalne raspodele za 10h mleveni MgH_2 , kao i za 15 minuta naknadno mleveni kompozit sa $LiAlH_4$. Kod oba uzorka je sadržaj oko 50% zapremine čestica pomenen u opsegu od 1 do 10 μm . Stoga se kao zaključak može navesti da promena morfologije sa 121 kompaktne na poroznu strukturu i smanjenje raspodele veličina čestica, pozitivno utiču na promenu desorpcionih osobina vodonika iz MgH_2 - $LiAlH_4$ kompozita.

Praćene su desorpcione osobine nanokompozita MgH_2 - $NaNH_2$ sintetisanih mehaničkim mlevenjem sa malim udelom amida (2 i 5 mas.% $NaNH_2$). Svi sintetisani uzorci pokazuju poboljšane sorpcione osobine vodonika posle drugog ciklusa. Pokazano je da je najbolji katalitički efekat postignut kod uzoraka sa dodatkom amida u koncentracijama od 2% i 5%, pri najmanjem vremenu mehaničkog mlevenja (15 minuta). Povećanje vremena mlevenja rezultuje sporijom kinetikom, što se može pripisati direktnom uticaju dekompozicije $NaNH_2$, dok veće količine ovog jedinjenja dovode do sprežanja ovog efekta sa povećanjem količine $Mg(OH)_2$. Oba procesa su štetna, kako za reverzibilnost skladištenja vodonika, tako i za smanjenje desorpcione temperature vodonika. Pokazano je da je došlo do promene raspodele veličine čestica od monomodalne za komercijalni MgH_2 , do polimodalne kod svih sintetisanih MgH_2 - $NaNH_2$ kompozita i to sa povećanom koncentracijom čestica od 1 do 10 μm . Sličan zaključak nameće i skenirajuća elektronska mikroskopija. Na osnovu SEM mikrografija uočena je nepravilna ljuspasta struktura čestica za čist nemleveni MgH_2 , dok je kod MgH_2 - $NaNH_2$ sistema primećen sunderasti oblik čestica u rasponu od 1 do 100 μm . Na osnovu analize termodesorpcionih spektara može se zaključiti da je desorpcija u kompozitima MgH_2 - $NaNH_2$ kao i kod MgH_2 - $LiAlH_4$ kontrolisana procesima nukleacije i rasta. Red reakcije ovih procesa je $n=4$. Kompoziti sa koncentracijom od 2 i 5% $NaNH_2$, mleveni 15 minuta, imaju najmanju vrednost energije aktivacije: $E_a=182$ kJ/mol (2% $NaNH_2$) i $E_a=168$ kJ/mol (5% $NaNH_2$). Temperatura početka desorpcije se neznatno razlikuje u odnosu na čist mleveni MgH_2 .

C. Usporedna analiza rezultata teze sa rezultatima iz literature

Veliki gravimetrijski kapacitet magnezijum hidrida, reverzibilnost hidriranja vodonika, kao i njegova relativno pristupačna cena, učinili su zanimljivim ceo koncept skladištenja vodonika pomoću ovog jedinjenja i podstakli mnoge autore na istraživanja u ovoj oblasti [**L. Schlapbach and A. Züttel, Nature 414, 353 (2001); A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, and O. Friedrichs, Philos. Trans. R. Soc. A 368, 3329 (2010); M. Hirscher, Handbook of Hydrogen Storage (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010)**]. Visoka temperatura desorpcije vodonika, kao i spora kinetika hidriranja i rehidriranja, ograničili su komercijalnu upotrebu ovog materijala. U cilju poboljšanja navedenih nedostataka magnezijum hidrida, struktura ovog jedinjenja je modifikovana na više načina: mehaničkim mlevenjem čistog MgH_2 [**R. A. Varin, T. Czujko, and Z. Wronski, Nanotechnology 17, 3856 (2006); C. Suryanarayana, Prog. Mater. Sci. 46, 1 (2001); R. A. Varin, T. Czujko, C. Chiu, and Z. Wronski, J. Alloys Compd. 424, 356 (2006)**], mehaničkim mlevenjem magnezijum hidrida sa oksidima metala [**K. Aguey-Zinsou, J. Ares Fernandez, T. Klassen, and R. Bormann, Int. J. Hydrogen Energy 32, 2400 (2007)**], mehaničkim mlevenjem MgH_2 uz dodatak metala, intermetalika i neoksidnih keramika [**M. Baricco, M. W. Rahman, S. Livraghi, a. Castellero, S. Enzo, and E. Giamello, J. Alloys**

Compd. 536, S216 (2012); K. S. Jung, E. Y. Lee, and K. S. Lee, J. Alloys Compd. 421, 179 (2006); W. Oelerich, T. Klassen, and R. Bormann, J. Alloys Compd. 315, 237 (2001)] i jonskim bombardovanjem [S. Kurko, L. Matović, N. Novaković, B. Matović, Z. Jovanović, B. P. Mamula, and J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 1184 (2011); Lj. Matović, N. Novaković, S. Kurko, M. Šiljegović, B. Matović, Z. Kačarević Popović, N. Romčević, N. Ivanović, and J. Grbović Novaković, *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 7275 (2009); S. Kurko, Lj. Matović, R. Vujasin, I. Milanović, Ž. Rašković-Lovre, N. Ivanović, and J. Grbović Novaković, *Mater. Sci.* 19, 349 (2013)].

Među mnogim modifikacijama strukture MgH₂ pomoću mehaničkog mlevenja primena relativno pristupačnih aditiva zauzela je značajno mesto. Brojne grupe istraživača pokazale su da TiB₂ ima katalitički uticaj na MgH₂, čime dolazi do sniženja temperature desorpcije vodonika i poboljšanja kinetike njegove desorpcije [V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, and Y. M. Solonin, *J. Alloys Compd.* 509, 614 (2011); V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, Y. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and V. Paul-Boncour, *J. Alloys Compd.* 465, 177 (2008)]. Osim navedenog, različiti autori su upoređivali više prelaznih metala u ulozi katalizatora, te se došlo do zaključka da kompozit koji sadrži Ti (5 mas.%) poseduje najbolju apsorpcionu kinetiku u odnosu na ostale aditive na temperaturi od 302 K. Vrednosti entalpije i entropije formiranja MgH₂ su ostale neizmenjene nakon mlevenja ovog jedinjenja sa prelaznim metalima, ali je došlo do drastičnog smanjenja energije aktivacije. Čist, mleveni MgH₂ na temperaturi od 573 K nije u stanju da desorbuje vodonik, dok MgH₂-5at.%Ti kompozit desorbuje kompletnu količinu vodonika za 1000s na toj temperaturi. Fitovanjem desorpcionih kinetičkih krivih na različitim temperaturama, dobijene su vrednosti za energiju aktivacije koje iznose 120 kJ·mol⁻¹ za mleveni MgH₂ i 71,1 kJ·mol⁻¹ za MgH₂-Ti kompozit [G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz, *J. Alloys Compd.* 292, 247 (1999); H. Gasan, O. N. Celik, N. Aydinbeyli, and Y. M. Yaman, *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 1912 (2012)]. Sa druge strane, osim samog titana kod koga je nedvosmisleno ustanovljena katalitička aktivnost u MgH₂-Ti sistemu, veoma važnu ulogu može imati anjon aditiva u slučaju da se umesto elementarnog titana, kao aditiv koristi neko titanovo jedinjenje. U literaturi je naveden uticaj anjona različitih jedinjenja titana na sorpcione osobine MgH₂. Od korišćenih aditiva, a to su TiF₃, TiCl₃, TiO₂, TiN i TiH₂, a najbolje sorpcione osobine pokazao je TiF₃ [L.-P. Ma, P. Wang, and H.-M. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 3046 (2010)].

Silicijum-karbid (SiC) je jedinjenje koje karakteriše veoma velika tvrdoća (9,5/10 po Mosovoj skali) i može se koristiti za destabilizaciju strukture MgH₂. Ispitivanje kompozita MgH₂-SiC različitih masenih sastava sprovedeno je od strane Ranjbara (*Ranjbar*) i saradnika mehaničkim mlevenjem (24 i 48h) čime su sintetisani kompoziti na bazi MgH₂ sa 2, 5, 10 i 20 masenih procenata SiC. Primećeno je da dolazi do smanjenja veličine kristalita MgH₂ faze sa povećanjem količine dodatog SiC. Na osnovu krivih dobijenih diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC), kod svih kompozita je primećeno smanjenje temperature desorpcije za oko 20°C u odnosu na čisti MgH₂. Najbolju apsorpcionu kinetiku pokazuje uzorak sa 5% SiC, dok najbolje desorpcione osobine ispoljavaju kompoziti sa 2 i 5% SiC [A. Ranjbar, Z. P. Guo, X. B. Yu, D. Attard, A. Calka, and H. K. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 7263 (2009); A. Ranjbar, Z. P. Guo, X. B. Yu, D. Wexler, A. Calka, C. J. Kim, and H. K. Liu, *Mater. Chem. Phys.* 114, 168 (2009)]. Osim ispitivanja SiC-MgH₂ sistema ponaosob, kandidat je pokazao da je poželjno da se uz SiC koji pre svega ima kovne osobine, kao dodatni aditiv uvrsti jedinjenje sa već dokazanim katalitičkim osobinama (TiB₂). Ovime je došlo do poboljšanja sorpcione kinetike kod svih sintetisanih kompozita sastava MgH₂-SiC-TiB₂.

U literaturi je pokazano da se kinetika desorpcije čistog MgH₂ pokorava različitim kinetičkim modelima, u zavisnosti od vrste i količine aditiva. Tako se recimo MgH₂-Nb₂O₅ sistem u zavisnosti od koncentracije Nb₂O₅ pokorava modelima kao što su: dvodimenzionalni model kontrahujuće zapremine i trodimenzionalni model Avrami-Erofejeva [G. Barkhordarian, T. Klassen, and R. Bormann, *J. Alloys Compd.* 364, 242 (2004); G. Barkhordarian, T. Klassen, and R. Bormann, *J. Alloys Compd.* 407, 249 (2006)]; dok su drugi autori zaključili da se recimo MgH₂-Ni sistem ponaša po dvodimenzionalnom desorpcionom mehanizmu rasta postojećih

nukleacionih jezgara (JMA 2D) [G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **292**, 247 (1999); N. Hanada, T. Ichikawa, and H. Fujii, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7188 (2005)]. Tako recimo čestice SiC povećavaju koncentraciju defekata u osnovi MgH₂ i time dovode do promene rasta nukleacionih jezgara (sa dvodimenzionalnog na trodimenzionalni) [A. Ranjbar, Z. P. Guo, X. B. Yu, D. Attard, A. Calka, and H. K. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 7263 (2009)]. U disertaciji je pokazano da se kinetika desorpcije vodonika kod sintetisanih kompozita najbolje opisuje modelom nukleacije i rasta Avrami-Erofejeva, za vrednost parametra $n=4$, dok kod čistog MgH₂ vrednost ovog parametra iznosi $n=3$. Osim navedenog, vrednost energije aktivacije kod čistog MgH₂ je znatno veća [R. A. Varin, M. Jang, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *J. Alloys Compd.* **493**, L29 (2010); A. J. Du, S. C. Smith, X. D. Yao, and G. Q. Lu, *Surf. Sci.* **600**, 1854 (2006)] nego kod svih sintetisanih kompozitnih sistema. Ovakva razlika u vrednostima energije aktivacije može biti posledica ili korišćenja različitih kinetičkih modela za fitovanje eksperimentalnih kinetičkih podataka ili jednostavno posledica prisustva sloja Mg(OH)₂ u uzorku [T. Jensen, A. Andreasen, T. Vegge, J. Andreasen, K. Stahl, A. Pedersen, M. Nielsen, and A. Molenbroek, *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 2052 (2006); R. A. Varin, M. Jang, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *J. Alloys Compd.* **493**, L29 (2010)]. Može se sumirati da je došlo do znatnog smanjenja vrednosti energije aktivacije kod svih vrsti kompozita, u poređenju sa čistim, nemlevenim i mlevenim MgH₂. Imajući u vidu uticaj TiB₂, kao i SiC na osobine materijala za skladištenja vodonika, u disertaciji je uočeno da prisustvo oba aditiva istovremeno ima pozitivno dejstvo na sorpcione i kinetičke osobine matriksa MgH₂.

Kandidat je osim sistema MgH₂-neoksidna keramika, ispitivao i morfološke i desorpcione osobine sistema MgH₂-kompleksni hidrid. Kinetičke podatke prikazao je pomoću najboljeg fita (vrednost koeficijenta korelacije najbliža jediničnoj vrednosti). Desorpciona kinetika ispitivanih uzoraka LiAlH₄-MgH₂ i NaNH₂-MgH₂ opisana je pomoću modela Avrami-Erofejeva (red reakcije je prikazan parametrom n). Na osnovu A-E modela, desorpciona kinetika je kontrolisana procesima nukleacije i rasta [M. E. Brown, D. Dollimore, and A. K. Galwey, *Reactions in the Solid State, Comprehens (Elsevier, Amsterdam, 1980)*]. Rezultati fitovanja odredili su vrednosti reda reakcije (n) i dobijene su vrednosti za E_a . Može se primetiti da se vrednost parametra n menja sa vrednosti $n=3$ (trodimenzionalan rast, 3D) za uzorak AA i M-AA, na vrednost $n=4$ za oba katalizovana uzorka (LiAlH₄-MgH₂ i NaNH₂-MgH₂ kompozit). Ove visoke vrednosti parametra n sugerišu da se difuziona kontrola procesa potpuno može isključiti, ali i da promena nukleacije i dimenzionalnosti rasta kontroliše kinetiku celokupnog procesa. Kod oba aditiva je uočeno znatno smanjenje vrednosti energije aktivacije [Y. Zhang, Q.-F. Tian, S.-S. Liu, and L.-X. Sun, *J. Power Sources* **185**, 1514 (2008); M. Ismail, Y. Zhao, X. B. Yu, and S. X. Dou, *RSC Adv.* **1**, 408 (2011)] za proces desorpcije vodonika u odnosu na čisti MgH₂.

Vrednosti koje je kandidat dobio za prividnu energiju aktivacije za proces desorpcije vodonika iz mlevenog MgH₂, dobijene na osnovu analize visokotemperaturnih termodesorpcionih pikova (HT pikovi) su veoma bliske vrednostima navedenim u literaturi [T. Jensen, A. Andreasen, T. Vegge, J. Andreasen, K. Stahl, A. Pedersen, M. Nielsen, and A. Molenbroek, *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 2052 (2006); T. Kelkar and S. Pal, *J. Mater. Chem.* **19**, 4348 (2009); A. J. Du, S. C. Smith, X. D. Yao, and G. Q. Lu, *Surf. Sci.* **600**, 1854 (2006)]. Primećeno je da uzorci izloženi vazduhu imaju veoma visoke vrednosti parametra n (od 4 do 7) i velike energije aktivacije u opesgu od 230 do 300 kJ/mol [T. Jensen, A. Andreasen, T. Vegge, J. Andreasen, K. Stahl, A. Pedersen, M. Nielsen, and A. Molenbroek, *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 2052 (2006)].

D. Naučni radovi i saopštenja iz oblasti teze

Iz oblasti teze Igora Milanovića publikovana su tri rada u vrhunskim naučnim časopisima međunarodnog značaja (M₂₁), dva saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova štampana u celini (M₃₃) i sedam saopštenja sa nacionalnih skupova koja su štampana u izvodu (M₃₄):

Rad u vodećem časopisu međunarodnog značaja M₂₁

1. Igor Milanović, Sanja Milošević, Ljiljana Matović, Radojka Vujasin, Nikola Novaković, Riccardo Checchetto, Jasmina Grbović Novaković, Hydrogen desorption properties of MgH₂/LiAlH₄ composites, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 12152-12158.
2. Igor Milanović, Sanja Milošević, Željka Rašković-Lovre, Nikola Novaković, Radojka Vujasin, Ljiljana Matović, Jose Francisco Fernández, Carlos Sánchez, Jasmina Grbović Novaković, Microstructure and hydrogen storage properties of MgH₂-TiB₂-SiC composites, *Ceramics International* 39 (4) (2013) 4399-4405.
3. Sanja Milošević, Igor Milanović, Bojana Paskaš Mamula, Anđelka Đukić, Dragan Rajnović, Luca Pasquini, Jasmina Grbović Novaković, Hydrogen desorption properties of MgH₂ catalysed with NaNH₂, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 12223-12229.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini M₃₃

1. S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, I. Milanović, S. Kurko, R. Vujasin, Z. Baščarević, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, Microstructure and hydrogen storage properties of MgH₂-TiB₂ composites, Proceedings of 10th Multinational Cogress of Microscopy, Urbino 4-9.09.2011, Italy, pg.495.
2. Ž. Rašković-Lovre, S. Milošević, I. Milanović, S. Kurko, R. Vujasin, Z. Baščarević, J. Grbović Novaković, Lj. Matović, Microstructure and hydrogen storage properties of MgH₂-TiB₂-SiC composites, Proceedings of 10th Multinational Cogress of Microscopy, Urbino 4-9.09.2011, Italy, pg.507.

Rad saopšten na međunarodnom naučnom skupu štampan kao izvod M₃₄

1. I. Milanović, R. Vujasin, Lj. Matović, A. Đukić, B. Paskaš Mamula, J. Grbović Novaković, N. Novaković, Hydrogen storage of MgH₂ based hydrides doped with SiC, TiB and LiAlH₄, 1st Workshop on Materials Science for Energy Related Applications, Belgrade, 26-27 September 2014, pg. 58-60.
2. Igor Milanović, Sanja Milošević, Ljiljana Matović, Radojka Vujasin, Nikola Novaković, Riccardo Checchetto, Jasmina Grbović Novaković, Hydrogen desorption properties of MgH₂/LiAlH₄ composites, Joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia, 3-5 December 2012, pg. 150.
3. Sanja Milošević, Igor Milanović, Bojana Paskaš Mamula, Anđelka Đukić, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković, Luca Pasquini, Desorption properties of MgH₂ destabilized with NaNH₂ catalyst, Joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia, 3-5 December 2012, pg. 160.
4. S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, I. Milanović, A. Đukić, R. Vujasin, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, Kinetic investigation of hydrogen storage properties of MgH₂-TiB₂ composite, Euro-mediterranean Hydrogen Technologies Conference 2012 (EMHyTeC 2012), Hammamet, Tunisia, 11-14 Septembar 2012, pg. 153-155.

5. I. Milanović, R. Vujasin, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, Mechanical synthesis of magnesium based nanocomposites, Thirteenth Annual Conference YUCOMAT 2011 Herceg Novi, September 5-9, 2011, Montenegro, pg. 150.
6. I. Milanović, R. Vujasin, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, Mechanochemical synthesis of MgH_2 - TiB_2 composites for hydrogen storage, VII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME 2011, Herceg Novi, August 31-September 3, 2011, pg. 57.
7. I. Milanović, R. Vujasin, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, A. Aurora, A. Montone, Mechanical milling of magnesium based composites for hydrogen storage, VII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME 2011, Herceg Novi, August 31-September 3, 2011, pg. 76.

E. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog može se zaključiti da rezultati kandidata predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos ispitivanju nanomaterijala na osnovi magnezijum hidrida dobijenih mehanohemijском sintezom za primenu u skladištenju energije. Delovi teze kandidata već su publikovani u vidu tri rada objavljena u vrhunskim naučnim časopisima međunarodnog značaja (M_{21}), dva saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova štampana u celini (M_{33}) i sedam saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova koja su štampana u izvodu (M_{34}).

Na osnovu izloženog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da rad Igora Milanovića pod naslovom „**Sinteza i karakterizacija kompleksnih i metalnih hidrida za primenu u vodoničnoj energetici**“, prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora fizičkohemijских nauka i odobri njenu javnu odbranu.

Komisija:

dr Igor Pašti, docent
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Jasmina Grbović Novaković, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča

dr Slavko Mentus, redovni profesor, dopisni član SANU
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Prilog: Bibliografija kandidata

Objavljeni naučni radovi i saopštenja

Rad u vodećem časopisu međunarodnog značaja M_{21}

1. Sandra Kurko, Igor Milanović, Jasmina Grbović Novaković, Nenad Ivanović, Nikola Novaković, Investigation of surface and near-surface effects on hydrogen desorption kinetics of MgH_2 , International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 862-867.
2. Igor Milanović, Sanja Milošević, Ljiljana Matović, Radojka Vujasin, Nikola Novaković, Riccardo Checchetto, Jasmina Grbović Novaković, Hydrogen desorption properties of $MgH_2/LiAlH_4$ composites, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 12152-12158.
3. Igor Milanović, Sanja Milošević, Željka Rašković-Lovre, Nikola Novaković, Radojka Vujasin, Ljiljana Matović, Jose Francisco Fernández, Carlos Sánchez, Jasmina Grbović Novaković, Microstructure and hydrogen storage properties of MgH_2-TiB_2-SiC composites, Ceramics International 39 (4) (2013) 4399-4405.
4. Sanja Milošević, Igor Milanović, Bojana Paskaš Mamula, Anđelka Đukić, Dragan Rajnović, Luca Pasquini, Jasmina Grbović Novaković, Hydrogen desorption properties of MgH_2 catalysed with $NaNH_2$, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 12223-12229.
5. Sandra Kurko, Igor Milanović, Sanja Milošević, Željka Rašković-Lovre, Jose Francisco Fernández, Jose Ramon Ares Fernandez, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković, Changes in kinetic parameters of decomposition of MgH_2 destabilized by irradiation with C^{2+} ions, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 12199-12206.
6. Ljiljana Matović, Sandra Kurko, Željka Rašković-Lovre, Radojka Vujasin, Igor Milanović, Sanja Milošević, Jasmina Grbović Novaković, Assessment of changes in desorption mechanism of MgH_2 after ion bombardment induced destabilization, International Journal of Hydrogen Energy 37(8) (2012) 6727-6732.

Rad u časopisu međunarodnog značaja M_{23}

1. Sandra Kurko, Ljiljana Matović, Radojka Vujasin, Igor Milanović, Željka Rašković-Lovre, Nenad Ivanović, Jasmina Grbović Novaković, Aging Effects in Irradiated MgH_2 ; Connection to Hydrogen Production, ISSN 1392–1320 MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA), 19, 2013, 349-353.
2. Jasmina Grbović Novaković, Sandra Kurko, Željka Rašković-Lovre, Sanja Milošević, Igor Milanović, Zoran Stojanović, Radojka Vujasin, Ljiljana Matović, Changes in Storage Properties of Hydrides Induced by Ion Irradiation, ISSN 1392–1320 Materials science (Medžiaготyра), 19, 2013, 134-139.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini M_{33}

1. J. Grbović Novaković, S. Kurko, Ž. Rašković-Lovre, S. Milošević, I. Milanović, R. Vujasin, Lj. Matović, Changes in storage properties of hydrides induced by ion irradiation, 4th

International Conference on radiation interaction with materials and its use in technologies 2012, Kaunas, Lithuania, 14-17.05.2012, pg. 28.

2. S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, I. Milanović, S. Kurko, R. Vujasin, Z. Baščarević, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, Microstructure and hydrogen storage properties of MgH₂-TiB₂ composites, Proceedings of 10th Multinational Congress of Microscopy, Urbino 4-9.09.2011, Italy, pg.495.
3. Ž. Rašković-Lovre, S. Milošević, I. Milanović, S. Kurko, R. Vujasin, Z. Baščarević, J. Grbović Novaković, Lj. Matović, Microstructure and hydrogen storage properties of MgH₂-TiB₂-SiC composites, Proceedings of 10th Multinational Congress of Microscopy, Urbino 4-9.09.2011, Italy, pg.507.

Rad saopšten na medjunarodnom naučnom skupu štampan kao izvod M₃₄

1. I. Milanović, R. Vujasin, Lj. Matović, A. Đukić, B. Paskaš Mamula, J. Grbović Novaković, N. Novaković, Hydrogen storage of MgH₂ based hydrides doped with SiC, TiB and LiAlH₄, 1st Workshop on Materials Science for Energy Related Applications, Belgrade, 26-27 September 2014, pg. 58-60.
2. R. Vujasin, B. Paskaš Mamula, I. Milanović, J. Grbović Novaković, N. Novaković, Hydrogen diffusion in surface area of TiO₂, 1st Workshop on Materials Science for Energy Related Applications, Belgrade, 26-27 September 2014, pg. 68-70.
3. A. Đukić, J. Grbović Novaković, Z. Stojanović, I. Milanović, R. Vujasin, S. Milošević, Lj. Matović, Surface characterisation of mechanochemically activated carbon cloth, Fifteen annual conference YUCOMAT 2013, Herceg Novi, September 2-6, 2013, Montenegro, pg. 126.
4. Anđelka Đukić, Ksenija Kumrić, Jasmina Grbović Novaković, Tatjana Trtić-Petrović, Ana Radosavljević-Mihajlović, Igor Milanović, Ljiljana Matović, The sorption behavior of interstratified nontmorillonite/kaolinite clay and clay/TiO₂ composite, 2nd Conference of Serbian Ceramic society, Belgrade 5-7 June 2013, pg. 74.
5. Radojka Vujasin, Igor Milanović, Sandra Kurko, Bojana Paskaš Mamula, Nikola Novaković, Possible paths of hydrogen diffusion in TiO₂ – role of the surface, Joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia, 3-5 December 2012, pg. 159.
6. Sanja Milošević, Igor Milanović, Bojana Paskaš Mamula, Anđelka Đukić, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković, Luca Pasquini, Desorption properties of MgH₂ destabilized with NaNH₂ catalyst, Joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia, 3-5 December 2012, pg. 160.
7. Anđelka Đukić, Ksenija Kumrić, Tatjana Trtić-Petrović, Jasmina Grbović Novaković, Sanja Milošević, Igor Milanović, Ljiljana Matović, The effect of aging of milled clay on the removal efficiencies of heavy metal ions, Joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage

- Researchers' Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia, 3-5 December 2012, pg. 106.
8. Igor Milanović, Sanja Milošević, Ljiljana Matović, Radojka Vujasin, Nikola Novaković, Riccardo Checchetto, Jasmina Grbović Novaković, Hydrogen desorption properties of MgH₂/LiAlH₄ composites, Joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia, 3-5 December 2012, pg. 150.
 9. Sandra Kurko, Sanja Milošević, Igor Milanović, Radojka Vujasin, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković, Nikola Novaković, Investigation of surface and near-surface effects on hydrogen desorption properties of MgH₂, Joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia, 3-5 December 2012, pg. 127.
 10. S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, I. Milanović, A. Đukić, R. Vujasin, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, Kinetic investigation of hydrogen storage properties of MgH₂-TiB₂ composite, Euro-mediterranean Hydrogen Technologies Conference 2012 (EMHyTeC 2012), Hammamet, Tunisia, 11-14 September 2012, pg. 153-155.
 11. Lj. Matović, S. Kurko, R. Vujasin, I. Milanović, Ž. Rašković-Lovre, S. Milošević, J. Grbović Novaković, Changes in kinetic parameters of dehydration of MgH₂ destabilized by irradiation with C²⁺ ions, Euro-mediterranean Hydrogen Technologies Conference 2012 (EMHyTeC 2012), Hammamet, Tunisia, 11-14 September 2012, pg. 134-135.
 12. I. Milanović, S. Mentus, Oxygen reduction reaction on anodic formed TiO₂ – film size influence, The book of abstract of 1st Conference of the Serbian Ceramic Society, Belgrade, Serbia 17-18.03.2011 pg.49.
 13. I. Milanović, R. Vujasin, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, Mechanical synthesis of magnesium based nanocomposites, Thirteenth Annual Conference YUCOMAT 2011 Herceg Novi, September 5-9, 2011, Montenegro, pg. 150.
 14. I. Milanović, R. Vujasin, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, Mechanochemical synthesis of MgH₂-TiB₂ composites for hydrogen storage, VII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME 2011, Herceg Novi, August 31-September 3, 2011, pg. 57.
 15. I. Milanović, R. Vujasin, S. Milošević, Ž. Rašković-Lovre, S. Kurko, Lj. Matović, J. Grbović Novaković, A. Aurora, A. Montone, Mechanical milling of magnesium based composites for hydrogen storage, VII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME 2011, Herceg Novi, August 31-September 3, 2011, pg. 76.
 16. S. Kurko, I. Milanović, J. Grbović Novaković, N. Novaković, Role of boron doping on MgH₂ hydrogen surface sorption properties, Hands-on Tutorial Workshop 2011 on ab initio Molecular Simulations, Towards a First-Principles Understanding of Materials Properties and Functions, Book of abstracts, P31, pg. 30.

Rad u časopisu od nacionalnog značaja M₅₂

1. Radojka Vujasin, Sanja Milošević, Sandra Kurko, Željka Rašković-Lovre, Igor Milanović, Anđelka Đukić, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković, Hydrogen storage – Challenges of Today, Tehnics Special issue 22 (2013) 7-15.
2. Radojka Vujasin, Sanja Milošević, Sandra Kurko, Željka Rašković-Lovre, Igor Milanović, Anđelka Đukić, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković, Načini skladištenja vodonika – izazovi današnjice, Tehika novi materiali 3 (2012) 335-344.

Učešće na projektima:

Od 2011. godine: Projekat Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije broj III45012 i projekat međunarodne naučno-tehnološke saradnje COST-MP1103.