

Факултет за физичку хемију

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

_____ (Број захтева)

Веће научних области природних наука
(Назив већа научне области коме се захтев упућује)

_____ (Датум)

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на реферат о урађеној докторској дисертацији за кандидата магистра наука који брани дисертацију према ранијим прописима

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 4. Статута Универзитета у Београду (Гласник Универзитета", број 162/11- пречишћен текст, 167/12, 172/13 и 178/14), дате сагласност на реферат о урађеној докторској дисертацији:

КАНДИДАТ _____ мр. физ. хем. Зорица (Зоран) Барош
(име, име једног од родитеља и презиме)

пријавио је докторску дисертацију под називом:

"Кинетика изотермне нуклеације и раста титан-оксо-алкокси кластера" из научне области
"Физичка хемија"

Универзитет је дана 30.06.2011. године својим актом под бр. 02 06-6456/32-11 АБ дао сагласност на

предлог теме докторске дисертације која је гласила "Кинетика изотермне нуклеације и раста титан-оксо-алкокси кластера"

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације образована је на седници одржаној 11.09.2014. године

одлуком Факултета под бр. 949/1 од 16.09.2014. године, у саставу:

Име и презиме члана комисије	звање	научна област	Установа у којој је запослен
1. др Боривој Аднађевић	редовни професор	физичка хемија	Факултет за физичку хемију
2. др Драгица Минић	редовни професор	физичка хемија	Факултет за физичку хемију
3. др Владимир Павловић	редовни професор	физика	Пољопривредни факултет

Напомена: Уколико је члан Комисије у пензији, навести датум пензионисања.

Наставно-научно веће Факултета прихватило је реферат Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације на седници одржаној дана 13.11.2014. године.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф. др Шћепан Миљанић

Прилог: 1. Реферат комисије са предлогом
2. Акт Наставно-научног већа Факултета о усвајању реферата
3. Примедбе дате у току стављања реферата на увид јавности, уколико је таквих примедби било
4. Електронска верзија

Na osnovu članova 103. i 104. Statuta Univerzitet u Beogradu - Fakulteta za fizičku hemiju, Nastavno-naučno veće Fakulteta, na II redovnoj sednici, održanoj 13.11.2014. godine, donosi sledeću

O D L U K U

1.- Prihvata se pozitivni izveštaj Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata **mr fiz. hem. Zorice (Zoran) Baroš**, pod nazivom: „**Kinetika izotermne nukleacije i rasta titan-okso-alkoksi klastera**“, Komisija u sastavu:

- 1) dr Borivoj Adnađević, redovni profesor, Fakultet za fizičku hemiju,
- 2) dr Dragica Minić, redovni profesor, Fakultet za fizičku hemiju,
- 3) dr Vladimir Pavlović, redovni profesor, Poljoprivredni fakultet.

2.- Univerzitet je, dana 30.06.2011. godine, svojim aktom 02 broj: 06-6456/32-11 AB od 30.06.2011. godine, dao saglasnost na predlog teme doktorske disertacije koja je glasila: „**Kinetika izotermne nukleacije i rasta titan-okso-alkoksi klastera**“

3.- Objavljeni rezultati koji čine deo doktorske disertacije:

I. Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M₂₁)

1. Z. Z. Baroš, B. K. Adnađević, Weibull Cumulative Distribution Function for Modeling the Isothermal Kinetics of the Titanium-oxo-alkoxy Cluster Growth, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 1836–1844.

II. Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M₂₂)

1. B. K. Adnađević, Z. Z. Baroš, Application of Weibull distribution function for modelling the isothermal kinetics of the titanium-oxo-alkoxy clusters growth, *Thermochim. Acta* **551** (2013) 46–52.

III. Rad u međunarodnom časopisu (M₂₃)

1. Z. Z. Baroš, B. K. Adnađević, The Influence of the Molar Ratio $[H_2O]/[Ti(OR)_4]$ on the Kinetics of the Titanium-oxo-alkoxy Clusters Nucleation, *Russ. J. Phys. Chem. A* **85** (2011) 2295–2298.

2. Z. Z. Baroš, B. K. Adnađević, V. B. Pavlović, Isothermal Kinetics of Titanium-oxo-alkoxy Clusters Formation, *Sci. Sinter.* **43** (2011) 95–104.

4.- Izveštaj Komisije za ocenu i odbranu o urađenoj doktorskoj disertaciji dostavlja se Univerzitetu u Beogradu – Veću naučnih oblasti prirodnih nauka, radi davanja saglasnosti na isti.

5.- Po dobijenoj saglasnosti iz tačke 2., kandidat može da pristupi odbrani doktorske disertacije.

Odbrana doktorske disertacije je javna. Datum i mesto odbrane se oglašavaju na Web lokaciji Fakulteta i oglasnoj tabli Fakulteta, najmanje tri dana pre odbrane.

Doktorska disertacija se brani pred komisijom, koja po završenoj odbrani ocenjuje kandidata, utvrđujući da je "odbranio" ili "nije odbranio" disertaciju.

Odluku dostaviti:

- kandidatu,
- Komisiji,
- Stručnom veću
Univerziteta,
- Arhivi Fakulteta.

D e k a n
Fakulteta za fizičku hemiju

Prof. dr Šćepan Miljanić

Predmet: Izveštaj komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata mr Zorice Baroš, magistra fizičkih nauka, pod nazivom:

„Kinetika izotermne nukleacije i rasta titan-okso-alkoksi klastera“

Ova tema je odobrena odlukom Naučno-nastavnog veća Fakulteta za fizičku hemiju na VII redovnoj sednici održanoj 21.04.2011. godine. Na osnovu te odluke, Veće naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu dalo je saglasnost da se predložena tema prihvati, na svojoj VIII redovnoj sednici održanoj 30.06.2011. godine. Na XI redovnoj sednici Naučno-nastavnog veća Fakulteta za fizičku hemiju održanoj 11.09.2014. godine imenovani smo u komisiju za ocenu doktorske disertacije kandidata mr Zorice Baroš o čemu podnosimo sledeći

IZVEŠTAJ

A) PRIKAZ SADRŽAJA DISERTACIJE

Doktorska disertacija ima 154 strane formata A4 i podeljena je u 8 celina.

POGLAVLJE 1: UVOD I CILJ RADA (3 strane)

U prvom delu ovoga poglavlja izložena su osnovna svojstva titan dioksida (TiO_2) i na njima zasnovana primena TiO_2 , a u drugom delu osnovni ciljevi disertacije:

- a) Utvrđivanje uticaja reakcionih parametara: molarne koncentracije titan tetraizopropoksida (TTIP-a) (c), molskog odnosa hidrolize (h) i temperature (T) na vreme trajanja indukcionog perioda za nukleaciju (t_{ind}) i na brzinu (v_n) procesa nukleacije titan-okso-alkoksi klastera (TOAC);
- b) Utvrđivanje funkcionalne zavisnosti brzine nukleacije (v_n) TOAC od molarnih koncentracija reaktanata: molarne koncentracije TTIP-a (c) i molarne koncentracije vode (c_w);
- c) Izračunavanje vrednosti prividne energije aktivacije $E_{a,n}$ procesa nukleacije TOAC i povezivanje sa promenama molarne koncentracije TTIP-a i molskog odnosa hidrolize h ;
- d) Razvoj novog modela mehanizma nukleacije TOAC;
- e) Ispitivanje kinetičke složenosti posmatranog procesa;
- f) Ispitivanje mogućnosti matematičkog opisivanja kinetičkih krivih rasta TOAC pomoću *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoće vremena formiranja čestica;
- g) Utvrđivanje funkcionalne zavisnosti parametara *Weibull*-ove funkcije raspodele - parametra oblika (β) i skalarnog parametra (η) od temperature, za reakcione sisteme pod različitim uslovima;

h) Razvijanje postupka izračunavanja izotermnih formi funkcija raspodele gustine verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC, $z(E_a)$, čije karakteristike bi pružile mogućnost lakšeg razumevanja prirode ispitivanog procesa;

i) Ispitivanje mogućnosti opisivanja procesa rasta TOAC sa modelom beskonačnog broja paralelnih reakcija rasta prvog reda, sa vremenski promenljivim vrednostima predeksponencijalnog faktora i aktivacionim energijama koje su raspodeljene u skladu sa izračunatim funkcijama raspodele gustine verovatnoće energije aktivacije rasta, $z(E_a)$.

POGLAVLJE 2: TEORIJSKI DEO (39 strana, 13 slika, 5 tabela)

Ovo poglavlje je podeljeno na četiri podpoglavlja: 2.1 Mehanizam sol-gel sinteze metalnih oksida; 2.2 Titan okso-alkoksi klasteri - $Ti_nO_m(OR)_{4n-2m}$; 2.3 Kinetika nukleacije i rasta titan-okso-alkoksi klastera i 2.4 *Weibull*-ova raspodela.

U prvom podpoglavlju prikazani su u literaturi poznati i prihvaćeni mehanizmi sol-gel sinteze metalnih oksida.

Pregled postupaka sinteze različitih strukturnih formi titan-okso-alkoksi kompleksa i njihovih prostornih struktura dat je u drugom podpoglavlju.

U trećem podpoglavlju prikazan je pregled literaturno poznatih modela kinetike nukleacije i rasta titan-okso-alkoksi kompleksa.

Osnovna svojstva *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća data su u četvrtom podpoglavlju.

POGLAVLJE 3: MATERIJALI I METODE (15 strana, 3 slike, 2 tabele)

U prvom i drugom podpoglavlju trećeg poglavlja dat je spisak sirovina korišćenih u sintezi titan-okso-alkoksi klastera i detaljno opisan postupak sinteze TOAC.

Novorazvijeni spektrofotometrijski postupak praćenja kinetike nukleacije i rasta TOAC prikazan je u trećem podpoglavlju.

Prikaz: a) diferencijalne izokonverzione metode za određivanje kinetičkih parametara rasta, b) *Miura-Maki* integralne metode za određivanje funkcije gustine raspodele prividnih energija aktivacije rasta i c) linearne regresione metode za određivanje parametara *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća, dat je u ostalim podpoglavljima ovog poglavlja.

POGLAVLJE 4: REZULTATI I DISKUSIJA (70 strana, 25 slika, 26 tabela)

U prvom delu ovoga poglavlja proučavana je kinetika nukleacije TOAC. Prikazane su eksperimentalno određene kinetičke krive rasta TOAC klastera pri različitim reakcionim uslovima ($c = 0.04 - 0.07$ M, $h = 11 - 20$), na temperaturama u opsegu od 298 – 318 K.

Utvrđeno je da su kinetičke krive rasta TOAC identičnog - sigmoidalnog oblika pri svim ispitivanim reakcionim uslovima. Na osnovu oblika krivih rasta zaključeno je da se proces rasta TOAC odvija u tri dobro razdvojena stadijuma - nukleacija, rast TOAC i njihovo taloženje.

Ispitivanjem izotermne kinetike nukleacije TOAC pri različitim reakcionim uslovima, utvrđeno je da se brzina nukleacije TOAC (v_n), može opisati jednačinom (1):

$$v_n = k \cdot c^{\alpha^*} \cdot c_w^{\beta^*} \quad (1)$$

gde su: k - konstanta brzine reakcije, c - molarna koncentracija TTIP-a, c_w - molarna koncentracija vode, a α^* i β^* kinetički parametri za proces nukleacije.

Analizom uticaja c , h i T na vrednost eksponenata jednačine (1), dokazano je da vrednosti α^* i β^* odgovaraju broju $\text{Ti}(\text{OR})_4$ molekula, odnosno $\text{Ti}(\text{OR})_3\text{OH}$ molekula koji učestvuju u elementarnoj reakciji alkoksolacije i formiranja nukleusa sa jezgrima $[\text{Ti}_5\text{O}_7]$ ili $[\text{Ti}_7\text{O}_4]$, zavisno od reakcionih uslova.

Pokazano je da se konstanta brzine nukleacije, pri svim ispitivanim reakcionim uslovima, menja sa temperaturom u skladu sa *Arrhenius*-ovom jednačinom. Na osnovu toga, izračunate su vrednosti kinetičkih parametara za proces nukleacije - prividnih energija aktivacije ($E_{a,n}$), kao i odgovarajućih predeksponencijalnih faktora ($\ln A_n$). Utvrđeno je da vrednosti $E_{a,n}$ opadaju sa porastom vrednosti molskog odnosa hidrolize h , pri $c = \text{const.}$, i sa porastom vrednosti molarne koncentracije TTIP-a (c), pri $h = \text{const.}$, što je objašnjeno olakšanim otpuštanjem molekula Pr^nOH iz aktivacionog kompleksa, nastalog elementarnim reakcijama polikondenzacije formiranih TOAC nukleusa.

Na osnovu postavljenog kinetičkog modela nukleacije TOAC predložen je model mehanizma nukleacije TOAC čiji su osnovni stadijumi brza hidroliza $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ po mehanizmu nukleofilne supstitucije, i relativno spora alkoksolacija po mehanizmu kondenzacione polimerizacije.

U drugom delu ovoga poglavlja proučavana je izotermna kinetika rasta TOAC pri različitim reakcionim uslovima ($c = 0.04 - 0.07 \text{ M}$, $h = 11 - 20$ i $T = 298 - 318 \text{ K}$).

Pretpostavljajući da se rast TOAC vrši po mehanizmu interakcije nukleus-nukleus, i da je statističke prirode, eksperimentalne kinetičke krive rasta fitovane su *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća. Utvrđene su vrednosti parametara *Weibull*-ove funkcije raspodele - parametra oblika (β) i skalarnog parametra (η), pri svim ispitivanim reakcionim uslovima. Matematičkom analizom dobijenih vrednosti određene su funkcionalne zavisnosti parametara raspodele β i η od temperature, pri konstantnim vrednostima ostalih reakcionih uslova.

Primenom izokonverzije metode dokazano je da je kinetika rasta TOAC složen kinetički proces i da energija aktivacije rasta na različitim vrednostima stepena rasta ($E_{a,DG}$) opada sa porastom stepena rasta (DG).

Primenom *Miura-Maki* metode pokazano je da je kinetika rasta TOAC povezana sa specifičnom raspodelom vrednosti $E_{a,DG}$.

Pretpostavljajući da je brzina vezivanja nukleusa za nukleus veća od brzine strukturnih preuređivanja postojećih nukleusa u reakcionoj smeši, primenom postavljenog kinetičkog modela rasta pokazano je da se specifična brzina rasta (k) stepeno menja sa vremenom rasta (t) prema jednačini (2):

$$k(t) = Bt^{\beta-1} \quad (2)$$

gde je B - konstanta, t - vreme rasta i β - parametar oblika.

Izračunate su promene specifične brzine rasta TOAC sa vremenom, pri različitim reakcionim uslovima. Na osnovu vremenskih promena specifičnih brzina rasta izračunate su i izotermne vremenske promene energije aktivacije rasta $E_{a,DG}$ na različitim vrednostima stepena rasta.

Pokazano je da su zavisnosti $E_{a,DG}$ od stepena rasta (DG) uslovljene reakcionim uslovima i da se u principu poklapaju sa zavisnostima dobijenim *Miura-Maki* metodom.

Na osnovu izračunatih zavisnosti $E_{a,DG}$ od stepena rasta izračunate su i krive zavisnosti $m(E_a)$ od E_a , odnosno, utvrđeni su temperaturni invarijantni oblici funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC, $m(E_a)$.

Ispitan je uticaj reakcionih parametara c i h na specifične parametre zavisnosti $m(E_a)$ od E_a . Utvrđeno je da vrednosti prividnih energija aktivacije na maksimumu raspodele ($E_{a,max}$) opadaju sa porastom vrednosti molskog odnosa hidrolize h , pri $c = \text{const.}$, i sa porastom vrednosti molarne koncentracije c , pri $h = \text{const.}$, što je objašnjeno olakšanim otpuštanjem molekula Pr^nOH iz aktivacionog kompleksa, nastalog reakcijama vezivanja nukleusa sa nukleusom, po mehanizmu kondenzacione polimerizacije.

ZAKLJUČAK: (3 strane)

Sumirani su rezultati dati u disertaciji, a koji se mogu videti u nastavku ovog izveštaja u poglavlju B) OPIS REZULTATA DISERTACIJE.

LITERATURA: (17 strana)

Navedeno je 186 referenci.

PRILOG A: (6 strana)

Uz disertaciju je priložen jedan prilog sa tumačenjem značenja skraćenica i oznaka, korišćenih u tekstu disertacije - PRILOG A: LISTA SKRAĆENICA I OZNAKA.

BIOGRAFIJA AUTORA: (1 strana)

Navedena je kratka biografija kandidata.

B) OPIS REZULTATA DISERTACIJE:

Na osnovu prikazanih rezultata, datih obrazloženja i izložene diskusije, utvrđeno je:

a) Da se proces formiranja i rasta TOAC, dobijenih u reakciji $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ sa H_2O u rastvoru n -propanola pod različitim reakcionim uslovima, odvija u tri dobro razdvojena stadijuma koji su identifikovani kao: 1) nukleacija, 2) rast formiranih nukleusa i 3) taloženje;

b) Da se brzina nukleacije (v_n) povećava sa: 1) porastom vrednosti h , uz $c = \text{const.}$ i $T = \text{const.}$, 2) porastom vrednosti c , uz $h = \text{const.}$ i $T = \text{const.}$, 3) porastom vrednosti T , uz $c = \text{const.}$ i $h = \text{const.}$ i 4) da je v_n stepena funkcija molarne koncentracije TTIP-a (c) i molarne koncentracije vode (c_w), sa kinetičkim parametrima α^* i β^* , kao odgovarajućim stepenim eksponentima molarne koncentracije c , odnosno c_w respektivno;

c) Da je nukleacija TOAC u reakciji $\text{Ti}(\text{OR})_4$ sa H_2O u rastvoru n -propanola složena kinetička reakcija čiji su osnovni stadijumi brza hidroliza $\text{Ti}(\text{OR})_4$ u međuprodukte tipa $\text{Ti}(\text{OR})_3\text{OH}$ ili

$Ti(OR)_nOH_{4-n}$ i formiranje titan-okso-alkoksi klastera $[Ti_{\alpha}^*O_{\beta}^*](OR)_{4\alpha^*-2\beta^*}$ kroz reakciju alkoksolacije;

d) Da celobrojne vrednosti kinetičkih parametara α^* i β^* u izrazu za brzinu nukleacije, koje kompleksno variraju sa promenom vrednosti c , h i T , određuju broj $Ti(OR)_4$ molekula, odnosno broj $Ti(OR)_3OH$ molekula, koji učestvuju u elementarnim reakcijama alkoksolacije i formiranja nukleusa sa jezgrima $[Ti_5O_7]$ ili $[Ti_7O_4]$, zavisno od reakcionih uslova;

e) Da vrednosti prividnih energija aktivacije za nukleaciju, $E_{a,n}$, opadaju sa porastom vrednosti molskog odnosa hidrolize h , pri $c = \text{const.}$, i sa porastom vrednosti molarne koncentracije TTIP-a c , pri $h = \text{const.}$, što je posledica olakšanog otpuštanja molekula Pr^nOH iz aktivacionog kompleksa, nastalog elementarnim reakcijama polikondenzacije formiranih TOAC nukleusa;

f) Da se rast TOAC vrši po mehanizmu interakcije nukleus-nukleus, i da je statističke prirode, pri čemu se eksperimentalne kinetičke krive rasta mogu opisati *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća vremena formiranja reakcionih vrsta;

g) Da je kinetička kompleksnost ispitivanog procesa posledica energetske heterogenosti reakcionih vrsta, odnosno postojanja određene funkcije gustine raspodele verovatnoća vrednosti energije aktivacije rasta TOAC;

h) Da su izračunate izotermne funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta, $z(E_a)$, u datim uslovima ($c = \text{const.}$ i $h = \text{const.}$) gotovo identičnog oblika nezavisnog od temperature (T), pa predstavljaju jedinstvenu karakteristiku ispitivanih termički aktiviranih heterogenih procesa;

i) Da su na višim vrednostima h (pri $c = \text{const.}$) i većim vrednostima c (pri $h = \text{const.}$), dobijene niže vrednosti prividnih energija aktivacije rasta TOAC na maksimumu raspodele $E_{a,max}$, i više vrednosti njihovih verovatnoća egzistencije $z(E_a)_{max}$, što je u saglasnosti sa utvrđenim olakšanim otpuštanjem molekula Pr^nOH iz aktivacionog kompleksa, nastalog reakcijama međusobnog povezivanja formiranih TOAC nukleusa, po mehanizmu kondenzacione polimerizacije;

j) Da se proces rasta TOAC može opisati modelom beskonačnog broja paralelnih reakcija rasta prvog reda, sa vremenski promenljivim vrednostima predeksponencijalnog faktora i aktivacionim energijama koje su raspodeljene u skladu sa izračunatim funkcijama gustine raspodele verovatnoća, $z(E_a)$.

C) UPOREDNA ANALIZA REZULTATA KANDIDATA SA REZULTATIMA IZ LITERATURE:

Jean i saradnici¹ su ispitivali rast gradivnih čestica pri generisanju monodisperznih prahova TiO_2 nastalih hidrolizom titan tetraetoksida - $Ti(OC_2H_5)_4$ u vodenom rastvoru etanola, pri različitim vrednostima reakcionih parametara ($c = 0.075-0.2$ M, $h = 5-13$ i $T = 298$ K). Ustanovili su jednačinu (3) za određivanje vremena trajanja indukcionog perioda u funkciji molarnih koncentracija reaktanata:

$$t_{ind} = 0,33 \left[Ti(OC_2H_5)_4 \right]^{-2} [H_2O]^{-4} \quad (3)$$

Soloviev i saradnici²⁻⁴ su sproveli istraživanje početnih faza sol-gel procesa titan tetraizopropoksida $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, molarne koncentracije $c = 0.1 \text{ M}$ i molskih odnosa hidrolize $h = 0.1-3$, u 2-propanolu, korišćenjem UV apsorpcione tehnike i tehnike rasejanja svetlosti. Utvrdili su da se hidrolizno-kondenzacione reakcije odvijaju tokom mešanja reaktanata i da su kompletne na niskim vrednostima molskih odnosa hidrolize $h \leq 1$, pri čemu je molski odnos hidrolize $h > 1$ neophodan za rast čestica. Takođe su utvrdili da kritična vrednost molskog odnosa hidrolize $h^* = 1.1 \pm 0.1$ razdvaja dve oblasti sol-gel kinetike: oblast „nukleacije“ i „rasta“ pošto su UV apsorpcioni spektri ispitivanih sol-gel uzoraka pokazali zavisnost od molskog odnosa hidrolize (h) za vrednosti h ispod kritične $h < h^*$, dok za više vrednosti h od kritične $h > h^*$ nije bilo promene UV apsorpcionih spektara. Predložili su jednačinu (4) koja povezuje indukcionu period sa molarnim koncentracijama titan tetraizopropoksida (c) i vode (c_w) oblika:

$$t_{\text{ind}} \propto c^{-1.5} \cdot (c_w - ch_0)^{-4.7} \quad (4)$$

gde je $h_0 = c_{w0}/c = 1.45$ početni molski odnos hidrolize, računat na osnovu molarne koncentracije vode utrošene tokom početne hidrolize (c_{w0}) i molarne koncentracije titan tetraizopropoksida (c).

U kasnijim radovima Soloviev i saradnici⁵ su utvrdili da se brzina nukleacije može opisati jednačinom (5):

$$v_n = k_S \cdot c^{\alpha_S^* + \beta_S^*} \cdot (h - h_0)^{\beta_S^*} \quad (5)$$

gde su: k_S - konstanta brzine reakcije, $h_0 = 1.45$ - početni molski odnos hidrolize i α_S^* i β_S^* - kinetički parametri za koje su izračunate vrednosti: $\alpha_S^* = 1.1 \pm 0.2$ i $\beta_S^* = 4.8 \pm 0.5$.

Golubko i saradnici⁶ su ispitivali hidrolizu titan alkoksida $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ($R = \text{Et}, ^i\text{Pr}, ^n\text{Bu}$) u alkoholnim rastvorima, pri različitim koncentracijama titan alkoksida ($c = 0.19-0.67 \text{ M}$), i različitim molskim odnosima hidrolize $h = 0.5-20$, na sobnoj temperaturi. Ustanovili su da se indukcionu period može opisati jednačinom (6), sličnom jednačini (3) u radu Jean i saradnici¹, pri čemu je ovde dobijeno da je:

$$t_{\text{ind}} = k \left[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \right]^{-2} [\text{H}_2\text{O}]^{-5}; \quad k = 170 \pm 50 \quad (6)$$

Azouani i saradnici⁷ su, tehnikom rasejanja svetlosti, proučavali nukleaciju i rast titan-okso-alkoksi klastera $\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{O}^i\text{Pr})_z$, formiranih u sol-gel procesima hidrolize $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ u rastvoru 2-propanola, pri molskim odnosima hidrolize, h , između 1 i 2.6. Identifikovali su četiri različite oblasti kinetike nukleacije i rasta klastera: $h < 1.45$ (I), $1.45 \leq h \leq 1.75$ (II), $1.75 < h \leq 2.0$ (III) i $h > 2.0$ (IV), i izveli jednačinu (7) koja opisuje indukcionu kinetiku u četvrtoj oblasti ($h > 2.0$) stabilnog rasta formiranih nukleusa, sve do taloženja praha po isteku indukcionog perioda. Prema ovoj jednačini, vreme trajanja indukcionog perioda je obrnuto srazmerno 6-om stepenu početne koncentracije Ti-atoma:

$$t_{\text{ind}} \propto c^{-6} (h - h_0)^{-5} \quad (7)$$

gde je $h_0 = 1.45$ u skladu sa radovima²⁻⁴.

Uporednom analizom napred izloženih rezultata sa rezultatima u ovoj disertaciji, lako se može zaključiti da su rezultati, modeli, tumačenja i objašnjenja izloženi u ovoj disertaciji originalni i potpuno novi, i da predstavljaju značajan doprinos u razumevanju kinetike i mehanizma formiranja TOAC.

D) OBJAVLJENI ILI SAOPŠTENI REZULTATI KOJI ČINE DEO TEZE

I. Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M₂₁)

1. Z. Z. Baroš, B. K. Adnađević, Weibull Cumulative Distribution Function for Modeling the Isothermal Kinetics of the Titanium-oxo-alkoxy Cluster Growth, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 1836–1844.

II. Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M₂₂)

1. B. K. Adnađević, Z. Z. Baroš, Application of Weibull distribution function for modelling the isothermal kinetics of the titanium-oxo-alkoxy clusters growth, *Thermochim. Acta* **551** (2013) 46–52.

III. Rad u međunarodnom časopisu (M₂₃)

1. Z. Z. Baroš, B. K. Adnađević, The Influence of the Molar Ratio $[H_2O]/[Ti(OR)_4]$ on the Kinetics of the Titanium-oxo-alkoxy Clusters Nucleation, *Russ. J. Phys. Chem. A* **85** (2011) 2295–2298.

2. Z. Z. Baroš, B. K. Adnađević, V. B. Pavlović, Isothermal Kinetics of Titanium-oxo-alkoxy Clusters Formation, *Sci. Sinter.* **43** (2011) 95–104.

IV. Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u celini (M₃₃)

1. Z. Baroš, The influence of the molar ratio $[H_2O]/[Ti(OR)_4]$, on the kinetics of the titanium oxo-alkoxy clusters nucleation, *PHYSICAL CHEMISTRY 2010, 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, 21-24 September 2010, Belgrade, *Proceedings*, Volume I 113 – 115.

V. Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u izvodu (M₃₄)

1. Z. Baroš, B. Adnadjević, Kinetics of titanium-oxo-alkoxy clusters nucleation, *Twelfth Annual Conference YUCOMAT 2010*, Herceg Novi, Montenegro, September 6-10, 2010, Book of Abstracts, p. 77.

E) ZAKLJUČAK KOMISIJE

Na osnovu prezentiranih rezultata u doktorskoj disertaciji i datih ocena u ovom izveštaju može se zaključiti da dobijeni rezultati kandidata predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos u oblasti fizičke hemije agregatnih stanja. Delovi disertacije publikovani su u vidu 4 (četiri) rada u međunarodnim časopisima, od toga 1 (jedan) u vrhunskom međunarodnom časopisu, 1 (jedan) u istaknutom međunarodnom časopisu i 2 (dva) u međunarodnim časopisima, kao i u 2 (dva) saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova, od kojih je jedno štampano u celini, a jedno u izvodu.

Na osnovu svega izloženog, Komisija pozitivno ocenjuje doktorsku disertaciju za sticanje zvanja doktora fizičko-hemijskih nauka mr Zorice Baroš, magistra fizičkih nauka, pod naslovom:

„Kinetika izotermne nukleacije i rasta titan-okso-alkoksi klastera“

i predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, da prihvati ocenu Komisije i odobri javnu odbranu doktorske disertacije.

Članovi Komisije za ocenu i odbranu doktorske
disertacije:

1. dr Borivoj Adnađević, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

2. dr Dragica Minić, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

3. dr Vladimir Pavlović, redovni profesor
Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu

Prilog - REFERENTNA LITERATURA

1. J. H. Jean, T. A. Ring, Nucleation and Growth of Monosized TiO₂ Powders from Alcohol Solution, *Langmuir* **2** (2) (1986) 251–255.
2. A. Soloviev, *Procédé sol-gel: étude par diffusion de la lumière de la cinétique de croissance des particules pendant l'hydrolyse-condensation de l'isopropoxyde de titane (IV)*, PhD Thesis, University Paris-13, Villetaneuse, 2000.
3. A. Soloviev, R. Tufeu, C. Sanchez, A. V. Kanaev, Nucleation Stage in the Ti(OPrⁱ)₄ Sol-Gel Process, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 4175–4180.
4. A. Soloviev, D. Ivanov, R. Tufeu, A. V. Kanaev, Nanoparticle growth during the induction period of the sol-gel process, *J. Mater. Sci. Lett.* **20** (2001) 905–906.
5. A. Soloviev, H. Jensen, G. Søgaard, A. V. Kanaev, Aggregation kinetics of sol-gel process based on titanium tetraisopropoxide, *J. Mater. Sci.* **38** (2003) 3315–3318.
6. N. V. Golubko, M. I. Yanovskaya, I. P. Romm, A. N. Ozerin, Hydrolysis of Titanium Alkoxides: Thermochemical, Electron Microscopy, Saxs Studies, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **20** (2001) 245–262.
7. R. Azouani, A. Soloviev, M. Benmami, K. Chhor, J.-F. Bocquet, A. Kanaev, Stability and Growth of Titanium-oxo-alkoxy Ti_xO_y(OⁱPr)_z Clusters, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 16243–16248.