

PRIJAVA TEME DOKTORSKE DISERTACIJE

OPŠTI PODACI O DOKTORANDU	
Titula, ime i prezime	MSc Zorana Sekulić
Fakultet	Metalurško-tehnološki fakultet
Studijski program	Metalurgija i materijali
Broj indeksa	1/19
Ime i prezime roditelja	Milan Mijović
Datum i mjesto rođenja	25.12.1986. Podgorica
Adresa prebivališta	Pilota Cvetkovića i Milojevića 13/9, Podgorica
Telefon	+382 67 617 001
E-mail	zoranamijovic@gmail.com
BIOGRAFIJA I BIBLIOGRAFIJA	
Obrazovanje	PhD student Metalurgija i materijali, Metalurško – tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, upisana 2019. godine MSc Hemijska tehnologija – Ekologija, Metalurško – tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, 2013. godine, srednja ocjena 10.00 Spec.Sci Hemijska tehnologija - Elektrohemijski Procesi i Proizvodi, Metalurško – tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, 2011. godine, srednja ocjena 8.63 BSc Hemijska Tehnologija, Metalurško – tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, 2009. godine, srednja ocjena 7
Radno iskustvo	06/2012 - do sada, Pivara „Trebjesa” DOO Nikšić, Crna Gora, Specijalista u Kontroli kvaliteta 09/2011-06/2012, Skupština Crne Gore, Podgorica, Crna Gora, Sekretar u poslaničkom klubu 07/2010-11/2010, EXPO 2010 SHANGHAI, Šangaj, Kina, Informator u crnogorskom paviljonu
Popis radova	Kandidatkinja do sada nije objavljivala naučne radove. Svoju profesionalnu karijeru poslednjih deset godina gradi u industrijskom sektoru u okviru kojeg je stekla dragocjeno praktično iskustvo u dijelu upravljanja i kontrole procesa i kvaliteta proizvoda, kreiranja proizvoda, primjeni i razradi savremenih tehnologija, procjeni rizika i itd.
NASLOV PREDLOŽENE TEME	
Na službenom jeziku	Uticaj prelaznih metala na strukturu i sorpcione osobine nanokompozita na bazi magnezijum hidrida
Na engleskom jeziku	Influence of transition metals on the structure and sorption properties of nanocomposites based on magnesium hydride

Obrazloženje teme

Koncept vodonične ekonomije pruža mogućnost za dekarbonizaciju energetskog sektora i obezbjeđenje pouzdanog, bezbjednog i održivog snabdijevanja čistom energijom. Iako su razvijena neka tehnološka rješenja za back-up napajanja mobilnih telefona i kompjuterskih sistema, kao i pokretanje automobila, aktuelan je izazov organizovanja održive proizvodnje, transporta i skladištenja vodonika [1, 2]. Jedan od zadataka koji treba riješiti kako bi se vodonična energetika primijenila u značajnoj mjeri je uspostavljanje sigurnog, kompaktnog, energetski efikasnog i ekonomičnog sistema za skladištenje vodonika posebno u slučaju upotrebe u prevoznim sredstvima [1]. Magnezijum hidrid je prepoznat kao potencijalni materijal u tom smislu zbog visokog kapaciteta vodonika, dobre reverzibilnosti i niske cijene, ali njegovu praktičnu primjenu ograničava velika termodinamička stabilnost i spora kinetika sorpcije [3]. U sklopu disertacije sprovedeće se mehanohemijsko modifikovanje strukture magnezijum hidrida dopiranjem prelaznim metalima, strukturna i morfološka karakterizacija modifikovanih kompozita, ispitivanje nastalih novih faza, kinetička i termodinamička ispitivanja sorpcije vodonika sa nanokompozita, kako bi se dizajnirala mikrostruktura neophodna za poboljšanje kinetike sorpcije i osobina za skladištenje vodonika.

Pregled istraživanja

Upotreba vodonika, kao alternativnog goriva, predstavlja dobar izbor s obzirom na rasprostranjenost u prirodi i sagorijevanje koje nije praćeno zagađenjem životne sredine. Vodonik kao energetski vektor budućnosti može se proizvesti iz bilo kog primarnog energenta (ugalj, nafta, nuklearna energija, prirodni gas), svih vrsta obnovljivih izvora energije, kao i iz električne mreže. Toplota sagorijevanja vodonika je tri puta veća nego benzina (143 MJ/kg) [3], ali su proizvodnja, skladištenje i transport ipak izazovi na putu praktične primjene vodonika kao energetskog vektora. U vodoničnoj ekonomiji, među pomenutim izazovima, najveće tehničko usko grlo predstavlja skladištenje vodonika [4]. Svjetska naučna zajednica je usmjerena na pronalaženje materijala za čuvanje vodonika na bezbjedan, ekonomski prihvatljiv i efikasan način. Trenutni načini skladištenja koji obuhvataju komprimovanje vodonika pod pritiskom do 700 bara predstavljaju ozbiljan bezbjednosni rizik, dok velike troškove izaziva čuvanje u tečnom stanju na kriogenim temperaturama (vodonik ključa na - 253 °C) [5]. U tom smislu skladištenje u čvrstom stanju, upotrebom prvenstveno metalnih hidrida, predstavlja ozbiljnu alternativu jer nudi bezbjednost manipulacije bilo u stacionarnoj ili mobilnoj primjeni, kao i veći gravimetrijski kapacitet vodonika. Među različitim materijalima za skladištenje vodonika u čvrstom stanju magnezijum hidrid (MgH_2) se izdvaja kao naročito atraktivan obzirom na reverzibilnost metal-hidrid-metal sistema MgH_2 -Mg, visoki kapacitet vodonika, i veliku energije Mg-H veze [6]. U metalnim hidridima, praškasti metal apsorbuje vodonik pod visokim pritiskom, a tokom ovog procesa se stvara toplota. Najveći problem ove metode je masa materijala koji vrši apsorpciju vodonika, odnosno masa tanka koja bi iznosila oko 600 kg. Masa tanka za čuvanje komprimovanog gasa H_2 je 80 kg [5]. Skladištenje vodonika adsorpcijom u ugljeničnim materijalima i metalno organskim okvirima (MOF) predstavlja novu oblast u istraživanju materijala, adekvatnu sa aspekta većeg kapaciteta uskladištenog vodonika [7].

U poređenju sa skladištenjem vodonika u gasovitom i tečnom stanju, skladištenje vodonika u čvrstom stanju predstavlja obećavajuću alternativu upravo zbog nižeg radnog pritiska, manipulativne temperature i parametara pritiska. Materijali koji se proučavaju kao kandidati za čuvanje vodonika u čvrstom stanju su metalni hidridi (Mg-H, Pd-H, V-H), kompleksni hidridi (uglavnom na bazi Mg, Al ili Li), legure (čvrsti rastvori sa prost-c-k rešetkom kao u sistemu Ti-Cr-V, intermetalna jedinjenja tipa AB, A_2B , AB_2 , AB_5 kao što su TiFe, Mg_2Ni , ZrV_2 i $LaNi_5$) i adsorbenti –fizisorpcija (na bazi ugljenika ili metalno organski okviri poroznih struktura) [1-2, 8]. Širok opseg parametara performansi (radna temperatura, sorpciona kinetika, uslovi aktivacije,

ciklusne opcije i ravnotežni pritisak vodonika) koji karakteriše pomenute materijale mogu se poboljšati ili prilagoditi kako bi se ispunili tehnički zahtjevi za različite primjene [9].

Među materijalima za skladištenje vodonika u čvrstom stanju, jako dobro su ispitani materijali na bazi magnezijuma, upravo zbog visokog kapaciteta vodonika (7.6 mas % za MgH_2), obilne zastupljenosti magnezijuma u zemljinoj kori (2.3 %), i niske cijene metala magnezijuma (2-3 USD $\text{kg}_{\text{Mg}}^{-1}$) [9]. Sa druge strane, hemijska veza vodonika i metala u ovim jedinjenjima je obično jaka, što posledično dovodi do spore kinetike i visoke temperature dehidriranja. Procesima destabilizacije strukture (upotreba visoko-energetskih mlinova, aditiva, jonsko bombardovanje itd.) mogu se unaprijediti ili kontrolisati nedostaci ovih materijala, i kao takvi upotrijebiti za efikasno skladištenje vodonične energije. Međutim, i pored brojnih istraživanja u čiju poboljšanja kinetike ovog materijala, još uvijek nije uspješno pronađeno adekvatno rješenje koje bi destabilizacijom strukture učinilo ovaj materijal prihvatljivim za aplikaciju u pomenute svrhe. Ova doktorska disertacija će predstavljati doprinos istraživanju uticaja dopiranja prelaznim metalima i metoda pripreme uzorka na destabilizaciju kristalne rešetke magnezijum hidrida, odnosno sniženje temperature desorpcije i ubrzanje kinetike, kako bi ovaj materijal bio efikasan nosač vodonične energije.

Liang i saradnici [10] su ispitivali uticaj prelaznih metala (3d prelazni metali: Ti, V, Mn, Fe i Ni) kao aditiva na sorpcione osobine MgH_2 , pri čemu su praškasti nanokompoziti sintetisani mljevenjem u periodu od 20 h. Desorpcija je bila najbrža kod sistema $\text{MgH}_2\text{-V}$, zatim kod $\text{MgH}_2\text{-Ti}$, $\text{MgH}_2\text{-Fe}$, $\text{MgH}_2\text{-Ni}$ i $\text{MgH}_2\text{-Mn}$ na nižim temperaturama. Sa druge strane, Mg-Ti pokazuje najbržu apsorpcionu kinetiku, zatim Mg-V, Mg-Fe, Mg-Mn i na kraju Mg-Ni. Od ispitivanih prelaznih metala V i Ti su pokazali bolji katalitički efekat od Ni pri apsorpciji i desorpciji vodonika. Kompoziti sa V ili Ti kao aditivom pokazuju vrlo brzu desorpcionu kinetiku iznad 250 °C i apsorpcionu kinetiku na temperaturama nižim od 30 °C. Aktivaciona energija desorpcije vodonika se drastično smanjuje u slučaju 3d metala kao aditiva, pri čemu ne dolazi do promjene termodinamičkih osobina MgH_2 .

Sun i saradnici [3] su ispitivali uticaj prelaznih metala u kombinaciji sa ugljeničnim materijalima na osobine skladištenja vodonika u MgH_2 . Dopiranje prelaznim metalima i njihovim legurama se uočeno smatra najjednostavnijom metodom za ubrzanje sorpcione kinetike MgH_2 . Desorpcione osobine ispitivanih sistema se mogu rangirati na sljedeći način: Mg-Ti > Mg-Nb > Mg-Ni > Mg-V > Mg-Co > Mg-Mo. Svi navedeni kompoziti mogu otpuštati vodonik na temperaturama ispod 225°C, što je mnogo niže nego za čisti MgH_2 .

Liang i saradnici [11] su ispitivali desorpcione osobine kompozita $\text{MgH}_2\text{+V}$ pripremljenog kugličnim mljevenjem. Kompozit $\text{MgH}_2\text{+5 at\% V}$ može desorbovati vodonik na 200°C i reapsorbovati vodonik brže čak i na sobnim temperaturama. Aktivaciona energija desorpcije vodonika je smanjena na 62 kJ mol^{-1} .

Gasani i saradnici [12] su ispitivali uticaj 5 mas % aditiva (V, Nb i Ti) na temperaturu desorpcije vodonika u MgH_2 . Rezultati rendgenske difrakcije praha (XRD) su pokazali da dodatak praha vanadijuma ima značajan uticaj na transformaciju Mg u MgO ili hidride, jer je količina MgO u sistemu $\text{MgH}_2\text{-V}$ bila veća nego u drugim sistemima. Ispitivanje skenirajućom elektronskom mikroskopijom pokazalo je takođe, značajno smanjenje veličine čestice praha na mikro nivou. Rezultati dobijeni diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom pokazali su da dodatak 5 % aditiva utiče na sniženje temperature desorpcije vodonika u MgH_2 za oko 40 °C – 50 °C.

Lu i saradnici [13] su ispitivali katalitički efekat dvodimenzionalnih (2D) vanadijumskih nanoploča (V_{NS}) na MgH_2 za potrebe skladištenja vodonika. Zbog visoke termalne stabilnosti, spore apsorpcione i desorpcione kinetike pri praktičnoj primjeni Mg/ MgH_2 sistema, Lu i saradnici su vrlo uspješno dopirali ovaj sistem 2D vanadijumskim nanopločama sintetisanim postupkom vlažnog mljevenja u trajanju od 45 sati, što se pokazalo izuzetno efikasnim sa

aspekta poboljšanja performansi skladištenja vodonika u MgH_2 . Utvrđeno je da kompozit $\text{MgH}_2 + 7 \text{ mas \% V}_{\text{NS}}$ počinje da otpušta vodonik na 187.2°C , odnosno na temperaturi za 152°C nižoj od MgH_2 bez aditiva. U toku 10 minuta na 300°C , otpušteno je $6.3 \text{ mas \%}$ vodonika iz $\text{MgH}_2 + 7 \text{ mas \% V}_{\text{NS}}$ kompozita. Dodatno, u potpunosti dehidriran uzorak može apsorbovati vodonik čak i na sobnoj temperaturi, pod pritiskom vodonika od 3.2 MPa .

Hanada i saradnici [14] su ispitivali katalitički efekat nanočestica 3d-prelaznih metala na desorpciju vodonika kod MgH_2 pripremljenog metodom kugličnog mljevenja. Svi MgH_2 kompoziti pripremljeni dodavanjem male količine nanočestica Fe^{nano} , Co^{nano} , Ni^{nano} i Cu^{nano} metala i kugličnim mljevenjem u periodu od 2 sata, pokazuju mnogo bolju desorpciju vodonika nego čist MgH_2 . Najbolje osobine su primijećene za kompozit na bazi MgH_2 koji je dopiran nanočesticama $2 \text{ mol \% Ni}^{\text{nano}}$ i pripremljen kratkotrajnim (15 min) kugličnim mljevenjem manjeg intenziteta (200 rpm). Utvrđeno je da je velika količina vodonika ($\sim 6.5 \text{ mas \%}$) desorbovana u temperaturnom opsegu od 150°C do 250°C pri zagrijavanju brzinom od 5°C/min pod protokom gasa He, praktično bez parcijalnog pritiska vodonika.

Predmet polaznih istraživanja predstavlja ispitivanje uticaja vanadijuma na poboljšanje kinetičkih performansi magnezijum hidrida. Vanadijum je izabran kao 3d prelazni metal koji pokazuje katalitički efekat na svojstva desorpcije vodonika. Istraživan je uticaj dopiranja vanadijumom (u količini od $2 \text{ mas \% V}$ i $5 \text{ mas \% V}$) i metode mehaničkog mljevenja u visokoenergetskom kugličnom mlinu (High Energy Ball Milling, HBM), pri različitim vremenima mljevenja (15 min, 30 min i 45 min) na destabilizaciju strukture magnezijum hidrida i dobijanje nanokompozita. Sprovedena je mikrostrukturna i morfološka karakterizacija dobijenih materijala. Praćen je i uticaj na temperaturu dehidriranja i kinetiku desorpcije vodonika. Nastavak istraživanja će se usmjeriti i na mehanohemijsku sintezu nanomaterijala uz dopiranje 4d i 5d prelaznim metalima kako bi se uporedili njihovi efekti na sorpciju vodonika.

Cilj i hipoteze

Posljednjih decenija svjedočimo sve brojnijim naporima u prevazilaženju problema koji generiše upotreba fosilnih goriva, pri čemu najveći doprinos u ovom momentu daje naučna zajednica. Sa druge strane podrška i obavezujuće smjernice pruža Evropska unija, koja je u julu 2020. godine usvojila Strategiju za vodonik za klimatski neutralnu Evropu [15]. Evropskim zelenim planom je predviđen set mjera za smanjenje emisije gasova sa efektom staklene bašte na 55% do 2030. godine u poređenju sa nivoom emisije iz 1990. godine, kreiranje zelenih radnih mjesta i u krajnjem postizanje klimatske neutralnosti Evropske unije do 2050. godine [16]. U skladu sa tim, opšti cilj ove doktorske disertacije je razvoj tehnologije za dobijanje nanokompozita odnosno novih materijala sa poboljšanim osobinama za skladištenje vodonika. Planirano istraživanje obuhvatiće definisanje optimalnih uslova za mehanohemijsku destabilizaciju strukture magnezijum hidrida koji će se dopirati prelaznim metalima, proučavanje faznih transformacija, analiziranje raspodjele veličina čestica, utvrđivanje kinetičkog modela za opisivanje kinetike desorpcije vodonika iz nanokompozita, kao i utvrđivanje korelacije sastav-struktura-karakteristike.

Hipoteza: Kombinovanjem nanostrukturiranja putem kratkotrajnog mehaničkog mljevenja magnezijum hidrida i katalitičkog djelovanja prelaznih metala kao dopanata moguće je dizajnirati nove materijale (nanokompozite) poboljšanih sorpcionih osobina.

Materijali, metode i plan istraživanja

Iako su Toyota, Honda, Hyundai i Mercedes lansirali proizvodnju nekih modela automobila uvodeći pogon na vodonične gorivne ćelije, njihova široka primjena je ipak limitirana visokom cijenom rezervoara i sigurnosnim problemima, pri čemu nije dostignut ni kriterijum $6.5 \text{ mas \%}$ za minimalni kapacitet materijala za skladištenje vodonika koji je postavilo Ministarstvo

energetike Sjedinjenih Američkih Država (DOE) [17]. Stoga je razvoj novih sistema koji će omogućiti efikasno, bezbjedno i ekonomski prihvatljivo skladištenje vodonika i dalje imperativan za uvođenje zelene vodonične infrastrukture.

Doktorska disertacija ima za cilj sintetisanje nanokompozitnih materijala na bazi magnezijum hidrida dopiranog prelaznim metalima inovativnim metodama, pri čemu bi se pratile fazne transformacije i uticaj na sorpcionu kinetiku vodonika u ispitivanim materijalima. Magnezijum hidrid je odabran kao osnovni materijal za ispitivanje sa aspekta visokog kapaciteta vodonika, rasprostranjenosti, cjenovne konkurentnosti i netoksičnosti. Glavni nedostatak praktične primjene sistema Mg/MgH_2 je visoka termalna stabilnost i spora sorpciona kinetika [13].

Dizajniranje novih materijala za skladištenje vodonika u okviru ove disertacije se bazira na sinergijskom efektu mehaničkog mljevenja i katalitičkog djelovanja dopanata. Istraživanja uticaja dopiranja magnezijum hidrida prelaznim metalima ukazuju na mogućnost poboljšanja apsorpcione kinetike i smanjenje aktivacione energije desorpcije vodonika [3, 10-14], tako da će se u ovoj disertaciji proučavati katalitičko djelovanje 3d metala, 4d metala i 5d metala.

Destabilizacija strukture magnezijum hidrida pomiješanog sa prelaznim metalima kao dopantima sprovede se mehaničkim mljevenjem. Visoko energetska kuglično mljevenje je izabrano kao metoda sinteze zbog postizanja fine, uniformne disperzije čestica koja se ne može dobiti konvencionalnim metodama. Osim toga, mehanohemija je zelena metoda sinteze, s obzirom da se ne koriste rastvarači. Materijali na bazi magnezijuma poboljšanih osobina, mogu se dobiti dugotrajnim mljevenjem prahova u kugličnim mlinovima, koje intenzivira ulogu granica zrna u procesu i ubrzava difuziju vodonika [18]. Upotreba visoko energetska kugličnog mljevenja je vrlo efikasna za pripremu materijala na bazi nanostrukturiranih magnezijum hidrida namijenjenih skladištenju vodonika [19]. Poznata je kao novija tehnika sinteze za pripremu materijala nanometarske veličine i neravnotežnog stanja. Kuglično mljevenje, u skladu sa različitim funkcijama, može biti klasifikovano u tri kategorije: mehaničko mljevenje, mehaničko legiranje i reaktivno kuglično mljevenje, iako granice nisu strogo definisane [20].

U sklopu eksperimentalnih polaznih istraživanja analiziran je uticaj jednog prelaznog metala – vanadijuma, kojim je dopiran magnezijum hidrid. Nanokompoziti MgH_2 – 5 % V i MgH_2 – 2 % V su sintetisani u visokoenergetskom mlinu. Prah magnezijum hidrida (komercijalni prah) sa dodatkom različitih masenih udela vanadijuma (2 mas % i 5 mas %) sintetisan je u posudi od nerđajućeg čelika u mlinu SPEX Sample Prep Mixer/Mill 5100. Upotrijebljena je kuglica prečnika 6 mm, izrađena takođe od nerđajućeg čelika. Magnezijum hidrid sa dodatkom vanadijuma u različitim masenim procentima mljeven je pri različitim vremenskim intervalima (15 min, 30 min i 45 min) u inertnoj atmosferi argona kako bi se spriječila oksidacija uzorka. Odnos mase kuglica i mase praha upotrijebljenog materijala BPR (Ball to Powder Ratio) iznosio je $\approx 10:1$. Tokom samog procesa sinteze, modifikovana je struktura magnezijum hidrida dopiranog vanadijumom. Karakterizacija kristalne strukture je izvršena pomoću rendgenske strukturne analize (XRD), a mikrostruktorna karakterizacija skenirajućom elektronskom mikroskopijom SEM (morfološka i hemijska analiza). Utvrđivanje raspodjele čestica na osnovu njihove veličine je realizovano laserskom difrakcijom za analizu veličine čestica (PSD). Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je primijenjena za kinetička i termodinamička ispitivanja dobijenih materijala, dok je temperaturno programirana desorpcija (TPD) pružila podatke o termičkim osobinama materijala.

Istraživanje u okviru disertacije obuhvata četiri faze. U prvoj fazi istraživanja sprovedena je detaljna analiza naučnih radova u cilju sagledavanja postojećih rezultata proučavanja materijala na bazi magnezijuma za skladištenje vodonika, kao i otvorenih pitanja, odnosno problema koje treba rješavati. Planirani eksperimenti za polazna istraživanja su realizovani u laboratorijama

Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ – Centra izuzetnih vrednosti za vodoničnu energetiku i obnovljive izvore energije – CONVINCENCE (Republika Srbija) i u laboratorijama Instituta za tehničke nauke SANU (Srpska akademija nauka i umetnosti).

U drugoj fazi istraživanja planirana je sinteza novih nanokompozita, pri čemu bi se MgH_2 kao osnovni materijal dopirao odabranim 3d, 4d i 5d metalima. Brojna istraživanja pokazuju pozitivan uticaj prelaznih metala i njihovih jedinjenja na kinetiku sorpcije vodonika u MgH_2 . Zabilježeno je znatno lakše otpuštanje i prihvatanje vodonika, pri nižim temperaturama, redukcija aktivacione energije desorpcije kao i visok reverzibilni kapacitet vodonika [3, 10-14, 21-24]. Formiranje novih i metastabilnih faza, interakcije nove faze i nanokristalnih površina, defekti u rešetki, praznine, fazne transformacije i granice zrna mogu značajno da utiču na reverzibilnost skladištenja vodonika [25]. Stoga, u cilju sagledavanja korelacije struktura-osobine, nakon sinteze nanokompozita slijedila bi treća faza istraživanja posvećena detaljnoj karakterizaciji. Prvo bi se sprovedla morfološka i mikrostruturna karakterizacija metodama mikrostrukturne analize (XRD), laserske metode za određivanje raspodjele veličine čestica (PSD) i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Nakon toga, temperaturno programiranom desorpcijom (TPD) ispratio bi se proces dehidriranja vodonika u ispitivanom materijalu. Proces desorpcije će se u četvrtoj fazi istraživanja opisati izabranim kinetičkim modelom.

Metoda difrakcije X-zraka je efikasna analitička tehnika koja će se koristiti za karakterizaciju nanostukturiranog materijala proizvedenog kugličnim mljevenjem [26]. Analizom će se dobiti difraktogrami na kojima položaj maksimuma definiše prisustvo određene faze (na primjer: β ili γ - MgH_2). Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), kao mikroskopskom metodom visoke rezolucije izvršiće se vrlo precizna karakterizacija fine površine uzorka. Metodom za određivanje raspodjele veličine praha (PSD ili PSA), koja se zasniva na principu laserske difrakcije svjetlosti, utvrdiće se uticaj vremenskog trajanja mljevenja na raspodjelu veličine čestica. Manje čestice rasipaju svjetlost manjeg inteziteta ali pod većim uglom, a rasijanje svjetlosti jačeg inteziteta, pod oštrijim uglom se javlja za krupnije čestice.

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je termoanalitička metoda kojom se potrebne informacije o termijskim promjenama u materijalu dobijaju zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka zajedno sa inertnim referentnim uzorkom. Mjerenje se može izvesti na konstantnoj temperaturi (izotermički) ili promjenom temperature konstantnom brzinom [27]. Na taj način dobijamo kvalitativne i kvantitativne podatke o osobinama materijala kao što su: entalpija topljenja i kristalizacije, tačka topljenja, specifična i latentna toplota, toplotna provodljivost, specifični toplotni kapacitet kao i podatke o termičkoj stabilnosti [28].

Temperaturno programiranom desorpcijom (TPD) dolazi do zagrijavanja uzorka od sobne do zadate temperature, pri čemu se desorpcijom gasova iz uzorka prati disocijacija, površinske i promjene po dubini uzorka. Prilikom desorpcije gasa dolazi do izdvajanja gasa koji se detektuje na masenom analizatoru koji je uparen sa TPD-om. Dobija se grafik zavisnosti parcijalnog pritiska od temperature površina ispod pika, koji predstavlja količinu desorbovanog gasa dok se iz položaja pika može odrediti entalpija desorpcije [29].

Nakon kompletne strukturne i termalne karakterizacije, planirano je razvijanje metodologije za pouzdano predviđanje procesa razlaganja nanokompozita, odnosno desorpcije sa objedinjenim setom parametara kinetičkog modela. Predviđanje toplotnog odgovora ispitivanog materijala zahtijeva tačne ulazne parametre izvedene iz pouzdane karakterizacije termalnih osobina i kinetičkih modela. Svojstva kompozitnog materijala zavise u mnogome od temperature i brzine zagrijavanja. Obično, konvencionalni kinetički modeli dobijeni objedinjavanjem podataka termogravimetrijske analize rezultuju sa više skupova parametara kinetičkih modela, koje je teško numerički interpretirati [30].

Očekivani naučni doprinos

Istraživanje usmjereno na dobijanje novih materijala za skladištenje vodonika u čvrstom stanju prvi put se organizuje u Crnoj Gori u saradnji sa naučnicima iz Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ – Centra izuzetnih vrednosti za vodoničnu energetiku i obnovljive izvore energije – CONVINCe (Republika Srbija). Iako se strateškim dokumentima podstiče proizvodnja energije iz obnovljivih izvora i zaustavljanje klimatskih promjena, naučna i tehnička zajednica i dalje traži rješenje koje će omogućiti uvođenje zelene vodonične infrastrukture. Naučni doprinos istraživanja u okviru ove doktorske disertacije predstavlja razvoj tehnologije za dizajniranje nanokompozita poboljšanih osobina koji bi bili potencijalni nosači, odnosno služili za transport vodonika i samim tim omogućili njegovu bezbjednu i efikasnu primjenu, uz prihvatljive troškove. Definisaće se mehanohemijski protokoli za destabilizaciju strukture magnezijum hidrida uz dopiranje prelaznim metalima iz grupe 3d, 4d i 5d. Proučavanje faznih transformacija i detaljna karakterizacija osobina proizvedenih nanokompozita omogućiće utvrđivanje i razumijevanje korelacije osobina, hemijskog sastava, strukture i procesiranja novih materijala. Objavljivanje naučnih radova u časopisima sa SCI/SCIE liste i na međunarodnim konferencijama pokazaće doprinos crnogorskih naučnika istraživanjima u oblasti vodonične energetike.

Spisak objavljenih radova kandidata

Kandidatkinja nema do sada objavljenih naučnih radova. Objavljivanje prvog rada se očekuje u najskorijem periodu, upravo na bazi odrađenih polaznih istraživanja, zajedno sa saradnicima koji su učestvovali u izvođenju ovog ispitivanja.

Popis literature

(do 30 referenci)

- [1] Puzsikel, Julian Atilio. "Tailoring the Kinetics Behavior of Hydride Forming Materials for Hydrogen Storage." *IntechOpen*, 10 Dec. 2018, pp. 1-31, doi:10.5772/intechopen.82433.
- [2] Huaiyu, Shao et al. "Progress and Trends in Magnesium-Based Materials for Energy-Storage Research: A Review." *Energy Technology*, vol. 6, 2018, pp. 445-458, doi:10.1002/ente.201700401.
- [3] Sun, Ze, et al. "Enhancing Hydrogen Storage Properties of MgH_2 by Transition Metals and Carbon Materials: A Brief Review." *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, 2020, pp. 1-14, doi:10.3389/fchem.2020.00552.
- [4] Pukazhselvan, D., Kumar, Vinod and Singh, S. K. "High capacity hydrogen storage: basic aspects, new developments and milestones." *Nano Energy*, vol. 1, no. 4, 2012, pp. 566–589. doi: 10.1016/j.nanoen.2012.05.004.
- [5] Grbović Novaković, Jasmina et al. "Influence of Defects on the Stability and Hydrogen-Sorption Behavior of Mg-Based Hydride." *ChemPhysChem*, vol. 20, no. 10, 2019, pp. 1216-1247.
- [6] Bogdanović, Borislav et al. "Active MgH_2 - Mg systems for reversible chemical energy storage." *Angew. Chem. Int. Edit.*, vol. 29, no. 3, 1990, pp. 223–234. doi:10.1002/anie.199002233.
- [7] Mohan, Man et al. "Hydrogen storage in carbon materials—A review." *Energy Storage*, vol. 1, 2019, pp. 1-26. doi: 10.1002/est2.35.
- [8] Rahmana, Alireza et al., "Machine learning based prediction of metal hydrides for hydrogen storage, part I: Prediction of hydrogen weight percent." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 14, 2019, pp.7337-7344, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.261.

- [9] Pantić, Tijana et al. "The Influence Of Mechanical Milling Parameters On Hydrogen Desorption From $\text{MgH}_2\text{-WO}_3$ Composites." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no.14, 2020, pp. 7901-7911.
- [10] Liang, G. et al. "Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH-Tm ($\text{Tm}=\text{Ti, V, Mn, Fe}$ and Ni) systems." *Journal of Alloys and Compounds* 292 (1-2), 1999a, pp. 247–252.
doi:10.1016/s0925-8388(99)00442-9
- [11] Liang, G., et al. "Hydrogen storage properties of the mechanically milled $\text{MgH}_2\text{-V}$ nanocomposite." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 291, 1999, pp. 295–299.
doi: 10.1016/S0925-8388(99)00268-6.
- [12] Gasan, H., et al. "Effect of V, Nb, Ti and graphite additions on the hydrogen desorption temperature of magnesium hydride." *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, 2012, pp. 1912–1918. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.086.
- [13] Lu, Zhi-Yu et al. "Two-dimensional vanadium nanosheets as a remarkably effective catalyst for hydrogen storage in MgH_2 " *Rare Metals*, vol. 40, 2021, pp. 3195–3204.
- [14] Hanada, Nobuko et al. "Catalytic Effect of Nanoparticle 3d-Transition Metals on Hydrogen Storage Properties in Magnesium Hydride MgH_2 Prepared by Mechanical Milling". *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 15, 2005, pp. 7188–7194.
doi:10.1021/jp044576c.
- [15] *European Commission* - Communication from the Commission to the European parliament, The Council, The European Economic and Social Committee and The Committee of The Regions "A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe." Brussels, 8.7.2020.
https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/hydrogen_strategy.pdf. Accessed 20 August 2021.
- [16] *European Commission* – "A European Green Deal" 14.07.2021.
https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_en. Accessed 20 August 2021.
- [17] Zheng, Jie et al. "Current Research Trends and Perspectives on Solid-State Nanomaterials in Hydrogen Storage." *Research*, vol. 2021, 2021, pp. 1-39.
<https://doi.org/10.34133/2021/3750689>.
- [18] Mechu, Nesrine et al, "Morphologic, Structural, Steric, Energetic and Thermodynamic Studies of the Mechanical Alloy $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Ti}_5$ for Hydrogen Storage." *Journal of Physical Chemistry & Biophysics*, vol. 7, no. 2, 2017, pp. 1-11.
- [19] Bobet, J-L., et al. "Hydrogen sorption of Mg-based mixtures elaborated by reactive mechanical grinding." *J. Alloys Comp.*, vol. 336, 2002, pp. 292–296.
- [20] Shao, H. et al. "Nanotechnology in Mg-based materials for hydrogen storage." *Nano Energy*, vol. 1, 2012, pp. 590–601.
- [21] Korblov, Dmytro et al. "Mechanism and kinetics of early transition metal hydrides, oxides, and chlorides to enhance hydrogen release and uptake properties of MgH_2 " *Powder Diffraction*, vol. 30, 2015, pp. S9-S15.
- [22] Wang, Peng et al. "Improved hydrogen storage properties of MgH_2 using transition metal sulfides as catalyst." *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 46, no. 53, 2021, pp. 27107-27118. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.172.
- [23] Ismail, M Ismail, et al., "Improved hydrogen storage properties of MgH_2 doped with chlorides of transition metals Hf and Fe." *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, vol. 30 (SPEC.ISS.1), 2012, pp. 107-122.

- [24] Rizo-Acosta, Pavel et al. "Hydrides of early transition metals as catalysts and grain growth inhibitors for enhanced reversible hydrogen storage in nanostructured magnesium." *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, 2019, pp. 23064-23075.
- [25] Fichtner, Maximilian. "Nanotechnological Aspects in Materials for Hydrogen Storage." *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, no. 6, 2005, pp. 443-455.
- [26] Chen, Ying-Pin et al. "Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion", *Springer-Verlag GmbH Germany*, 2017.
doi: 10.1007/978-3-662-53514-1
- [27] TA Instrument Website, *DSC tutorial*, online posting: www.tainstruments.com.
Accessed 15 August 2021.
- [28] Koshy, Obey et al. "Chapter 5-Differential Scanning Calorimetry in Nanoscience and Nanotechnology." *Micro and Nano Technologies*, 2017, pp. 109-122. doi: 10.1016/B978-0-323-46139-9.00005-0.
- [29] Zaira F., "Kinetics on Model Systems." *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering – Comprehensive Inorganic Chemistry II (second edition)*, vol. 7, 2013, pp. 39-74.
- [30] Sihn, Sangwook et al. "Identifying unified kinetic model parameters for thermal decomposition of polymer matrix composites." *Journal of Composite Materials*, vol. 53, no. 20, 2019, pp. 2875-2890, doi: 10.1177/0021998318805821.

SAGLASNOST PREDLOŽENOG/IH MENTORA I DOKTORANDA SA PRIJAVOM		
Odgovorno potvrđujem da sam saglasan sa temom koja se prijavljuje.		
Prvi mentor	Prof. dr Vanja Asanović	<i>Vanja Asanović</i>
Drugi mentor		
Doktorand	MSc Zorana Sekulić	<i>Zorana Sekulić</i>
IZJAVA		
Odgovorno izjavljujem da doktorsku disertaciju sa istom temom nisam prijavio/la ni na jednom drugom fakultetu.		
U Podgorici, 07.09.2021.		
		Ime i prezime doktoranda <u><i>Zorana Sekulić</i></u>

Na osnovu člana 165 stava 1 Zakona o opštem upravnom postupku ("Službeni list RCG", broj 60/03.), člana 115 stava 2 Zakona o visokom obrazovanju ("Službeni list CG", broj 44/14.) i službene evidencije, a po zahtjevu studenta Sekulić Milan Zorana, izdaje se

UVJERENJE O POLOŽENIM ISPITIMA

Student **Sekulić Milan Zorana**, rođena 25-12-1986 godine u mjestu **Podgorica**, opština **Podgorica**, Republika **Crna Gora**, upisana je studijske 2019/2020 godine, u I godinu studija, kao student koji se **samofinansira** na **doktorske akademske studije**, studijski program **METALURGIJA I MATERIJALI**, koji realizuje **METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET** - Podgorica Univerziteta Crne Gore u trajanju od **3 (tri)** godine sa obimom **180 ECTS** kredita.

Student je položio ispite iz sljedećih predmeta:

Redni broj	Semestar	Naziv predmeta	Ocjena	Uspjeh	Broj ECTS kredita
1.	1	FENOMENI SINTEROVANJA	"A"	(odličan)	7.00
2.	1	KINETIKA - VIŠI KURS	"A"	(odličan)	8.00
3.	1	MEHANIZMI OJAČAVANJA I DIZAJN MATERIJALA	"A"	(odličan)	7.00
4.	1	TERMODINAMIKA - VIŠI KURS	"B"	(vrlodobar)	8.00
5.	2	FAZNE TRANSFORMACIJE (ODABRANA POGLAVLJA)	"A"	(odličan)	7.00

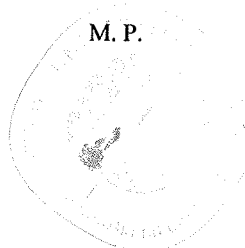
Zaključno sa rednim brojem 5.

Ostvareni uspjeh u toku dosadašnjih studija je:

- srednja ocjena položenih ispita "A" (9.78)
- ukupan broj osvojenih ECTS kredita 37.00 ili 61.67%
- indeks uspjeha 6.03.

Uvjerjenje se izdaje na osnovu službene evidencije, a u svrhu ostvarivanja prava na: (dječji dodatak, porodičnu penziju, invalidski dodatak, zdravstvenu legitimaciju, povlašćenu vožnju za gradski saobraćaj, studentski dom, studentski kredit, stipendiju, regulisanje vojne obaveze i slično).

Broj:
Podgorica, 07.09.2021 godine



M. P.

Jr SEKRETAR,