

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Ирине Срејић, дипл. инж. технологије

Одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду бр. 35/149 од 11.04.2019. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Ирине Срејић, дипл. инж. технологије, под насловом

„Редукција кисеоника на поликристалним електродама злата, паладијума и злата модификованог „острвима“ паладијума“

После прегледа достављене Дисертације и других пратећих материјала и разговора са Кандидатом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

- Кандидат Ирина Срејић, дипл. инж. технологије, уписала је докторске студије школске 2010/11. године на Технолошко-металуршком факултету, Универзитета у Београду, студијски програм Хемија.
- 14.03.2013. године, на молбу кандидата Ирине Срејић, донета је Одлука бр. 05-10/5 којом јој је одобрено мировање школске 2012/13. године због неге детета до годину дана.
- 26.04.2016. године, на молбу кандидата Ирине Срејић, донета је Одлука бр. 05-10/12 којом јој је одобрено мировање школске 2015/16. године због одржавања трудноће.
- 31.10.2016. године, на молбу кандидата Ирине Срејић, донета је Одлука бр. 05-10/21 којом јој је одобрено мировање школске 2016/17. године докторских студија због неге детета до годину дана.
- 09.11.2018. године кандидат Ирина Срејић је пријавила тему докторске дисертације под називом „Редукција кисеоника на поликристалним електродама злата и паладијума и злата модификованог острвима паладијума“.
- 06.12.2018. године одржана је седница Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду на којој је донета Одлука бр. 35/474 о именовању чланова Комисије за оцену подобности теме и кандидата Ирине Срејић, дипл. инж. технологије, за израду докторске дисертације под називом „Редукција кисеоника на поликристалним електродама злата и паладијума и злата модификованог острвима паладијума“, у саставу др Бранимир Гргур, ред. проф. ТМФ, др Светлана Штрбац, научни саветник ИХТМ и др Милица Гвозденовић, ред. проф. ТМФ.

- 07.03.2019. године одржана је седница Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду на којој је донета Одлука бр. 35/72 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата, којом се одобрава израда докторске дисертације Ирини Срејић под називом „Редукција кисеоника на поликристалним електродама злата и паладијума и злата модификованог острвима паладијума“, при чему су за менторе одређени др Бранимир Гргур, ред. проф. ТМФ и др Светлана Штрбац, научни саветник ИХТМ.
- 28.03.2019. године Веће научних области природних наука Универзитета у Београду донело је Одлуку бр. 61206-1330/2-19 којом даје сагласност на предлог теме кандидата Ирине Срејић, под измењеним називом: „Редукција кисеоника на поликристалним електродама злата, паладијума и злата модификованог „острвима“ паладијума“
- 11.04.2019. године одржана је седница Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду на којој је донета Одлука бр. 35/149 о именовану чланова Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Ирине Срејић, дипл. инж. технологије, под називом „Редукција кисеоника на поликристалним електродама злата, паладијума и злата модификованог „острвима“ паладијума“.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Хемијске науке, ужа научна област Хемија, за коју је матичана установа Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду. За менторе су именовани др Бранимир Гргур, редовни професор ТМФ и др Светлана Штрбац, научни саветник ИХТМ који су на основу досадашњих објављених радова и искуства компетентни да руководе изработом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Ирина Љ. Срејић је рођена 10.05.1982. у Београду, где је завршила основну школу и Пету београдску гимназију. Основне студије је завршила 2009. године на Катедри за неорганску хемијску технологију на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду и стекла звање дипломирани инжењер технологије.

Докторске студије је уписала на Технолошко-металуршком факултету, студијски програм Хемија, школске 2010/11. године под руководством ментора др Бранимира Гргура, редовног професора на Технолошко-металуршком факултету и ментора др Светлане Штрбац, научног саветника Института за хемију, технологију и металургију. У оквиру докторских студија је успешно положила све испите предвиђене студијским програмом са просечном оценом 9,73 (девет и 73/100). Завршни испит под називом „Редукција O_2 на модификованим Au површинама у растворима перхлорне и сумпорне киселине“ је одбранила 2012. године са оценом 10 пред комисијом у саставу др Бранимир Гргур, ред. проф. ТМФ, др Милица Гвозденовић, ред. проф. ТМФ и др Јелена Бајат, ред. проф. ТМФ.

Од октобра 2010. године је запослена као истраживач приправник у Институту за нуклеарне науке „Винча“, у Лабораторији за атомску физику, на пројекту ИИИ 45005 – Функционални, функционализовани и усавршени наноматеријали, под руководством др Светлане Штрбац, научног саветника ИХТМ-а и др Златка Ракочевића, научног саветника ИНН „Винча“. Звање истраживач-сарадник стекла је 02.12.2011. године.

Коаутор је 12 радова публикованих у часописима од међународног значаја (M21 – 8 радова, M22 – 1 рад, M23 – 3 рада) и једног саопштења са међународних скупова штампаних у изводу M34.

Активно се служи енглеским језиком.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидата Ирине Срејић, дипл. инж. технологије, под називом „Редукција кисеоника на поликристалним електродама злата, паладијума и злата модификованог „острвима“ паладијума“ написана је на 114 страна А4 формата (са проредом 1,5) и укључује 44 слике, 2 табеле, као и 168 литературних навода. Дисертација садржи следећа поглавља: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултате и дискусију, Закључак и Литературу. Поред тога, на почетку дисертације су дати Изводи на српском и енглеском језику, Садржај и Захвалница. На крају дисертације дата је Биографија кандидата, потписане Изјаве о ауторству, истоветности електронске и штампане верзије докторског рада и о коришћењу, као и потписана Оцена извештаја о провери оригиналности докторске дисертације.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У *Уводу* је описана проблематика реакције редукције кисеоника. Дат је осврт на тему истраживања и област рада, као и на предмет и циљ ове докторске дисертације који подразумевају испитивање реакције редукције кисеоника у киселој и базној средини на добро дефинисаним поликристалним електродама злата, Au(poly), и паладијума, Pd(poly), као и на биметалним електродама добијеним на једноставан начин, спонтаном депозицијом паладијума на поликристалу злата, Pd/Au(poly), које би имале побољшану каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника у односу на метале од којих су сачињене. Све радне електроде су детаљно структурно и електрохемијски окарактерисане, испитани су механизми и упоређене активности ових електрода за реакцију редукције кисеоника у киселој и базној средини.

Теоријски део дисертације је подељен на четири тематске целине: Електрохемијске реакције, Реакција редукције кисеоника, Преглед литературе за реакцију редукције кисеоника, Коришћене технике и методе. Прва целина обухвата преглед важнијих појмова везаних за електрохемијске реакције и електрокатализу, као и приказ неких основних једначина у електрохемијској кинетици. Друга целина је везана за механизам реакције редукције кисеоника, активности различитих метала, као и биметалних система за редукцију кисеоника где је наглашен значај биметалних електрода у електрокатализи испитиване реакције. У трећој целини је дат детаљан преглед доступне литературе о реакцији редукције кисеоника на злату, паладијуму и различитим биметалним системима злато-паладијум. Четврта целина је посвећена опису техника и метода које су коришћене у овој докторској дисертацији. За структурну карактеризацију радних електрода је коришћена техника микроскопије атомских сила (енгл. *Atomic force microscopy* - АФМ), док су за испитивање електрохемијских и каталитичких својстава коришћене класичне електрохемијске технике цикличне и линеарне волтаметрије и метода ротирајуће диск електроде (РДЕ).

Експериментални део је подељен на три тематске целине: Припрема радних електрода, Карактеризација радних електрода и испитивање каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника и Коришћени раствори. Овај поглавље обухвата опис процедура везаних за припрему, површинску и електрохемијску карактеризацију, као и за испитивање каталитичких својстава радних електрода за реакцију редукције кисеоника. За испитивање електрохемијских и каталитичких својстава радних електрода су употребљене класичне електрохемијске технике и метода ротирајуће диск електроде, док је за испитивање структурних особина коришћена техника микроскопије атомских сила.

Поглавље *Резултати и дискусија* се састоји из три тематске целине: Испитивање реакције редукције кисеоника на Au(poly) електроди, Испитивање реакције редукције кисеоника на Pd(poly) електроди и Испитивање реакције редукције кисеоника на Pd/Au(poly) електродама, у којима су детаљно приказани и анализирани добијени резултати за сваку појединачну радну электроду.

У све три целине, радне електроде су прво окарактерисане микроскопијом атомских сила да би се добио увид у почетно стање површина. Затим су електроде окарактерисане цикличном волтаметријом, где су приказани циклични волтамограми и објашњени оксидо-редукциони процеси који се одигравају на испитиваним површинама и у киселој и базној средини. На крају су приказани резултати испитивања редукције кисеоника на радним електродама у обе средине. Методом ротирајуће диск електроде су добијене и приказане поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника, као и водоник-пероксида који се у зависности од механизма реакције може јавити или као производ или као интермедијер. Анализом поларизационих кривих добијени су подаци на основу којих је предложен механизам реакције редукције кисеоника на свим испитиваним електродама у обе средине.

У другој целини, поред горе наведеног, такође су приказани и објашњени резултати добијени карактеризацијом Pd(poly) електроде АФМ-ом која је извршена након мерења редукције кисеоника у базној средини, као и цикличном волтаметријом након мерења и редукције кисеоника и водоник-пероксида у обе средине. Тиме се добио увид у промене на површини Pd(poly) електроде настале услед интеракције кисеоника или водоник-пероксида, присутних у растворима током РДЕ мерења, са површином електроде.

У трећој целини, поред горе наведеног, описан је и објашњен процес спонтане депозиције паладијума на Au(poly) электроду. Различита времена спонтаног депоновања омогућила су добијање Pd/Au(poly) електрода са различитим покривеностима паладијумом. АФМ карактеризацијом омогућен је увид у структурне особине добијених биметалних електрода од којих су најбитније димензије и распоред острва паладијума, као и покривеност супстрата депозитом, што је такође одређено и из цикличних волтамограма. У овој целини су дискутоване и упоређене каталитичке особине Pd/Au(poly) електрода различитих покривености, као и у односу на чисте Au(poly) и Pd(poly) електроде, чиме се добио увид у побољшана електрокаталитичка својства биметалних електрода.

У поглављу *Закључак* су јасно и прегледно сумирани добијени резултати.

Наведена *Литература* (168 цитата) обухвата релевантне радове из области истраживања и покрива све делове дисертације.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Један од највећих проблема модерног доба је потреба за чистим и обновљивим изворима енергије. Употреба фосилних горива није одржива из више разлога, пре свега због чињенице да су залихе ових енергената на измаку и еколошких проблема које њихова употреба изазива. Горивне ћелије се сматрају једном од најперспективнијих технологија за континуалну конверзију хемијске енергије у електричну енергију и сматрају се алтернативом моторима са унутрашњим сагоревањем. У њима се користе горива као што су водоник или мали органски молекули, која се оксидују на аноди чиме се значајно смањује или потпуно елиминише емисија CO₂, која је неизбежна у случају употребе фосилних горива. Реакција редукције кисеоника се увек јавља као катодни процес у горивним ћелијама, и стога се значајна пажња научно-истраживачких група широм света поклања истраживањима везаним за разумевање различитих аспеката везаних за ову реакцију, као што су добијање напредних електрокатализатора и разумевање механизма реакције.

У овој докторској дисертацији, редукција кисеоника је подробно испитана у киселом и алкалном електролиту на добро дефинисаним поликристалним електродама злата и паладијума, као и на биметалним Pd/Au(poly) електродама. Спонтанa депозиција, као једноставан и брз метод, коришћена је за добијање злато-паладијум електрода са различитим покривеностима паладијумом. У публикацији проистеклој из ове докторске дисертације, по први пут у литератури везаној за електрокатализу, овако припремљене структуре су окарактерисане фазним АФМ-ом. Код биметалних електрода, фазни начин рада је омогућио разликовање депонованих наноострва паладијума од златне подлоге и прецизно одређивање

покривености. Што се тиче редуцкије кисеоника, показано је да у алкалном електролиту активност Pd/Au(poly) електрода превазилази активност оба чиста метала, што је посебно значајно ако се има у виду да је паладијум изразито активан за ову реакцију. Поред упоређивања каталитичких својстава наведених радних електрода, детаљно је проучаван и сам механизам реакције методом ротирајуће диск електроде. Посебна пажња је посвећена праћењу површинских и хемијских промена поликристалног паладијума током одигравања редуцкије кисеоника и водоник-пероксида, што до сада није изучавано на овако детаљан начин.

Резултати добијени током израде ове дисертације су веома значајни за разумевање каталитичких својстава горе наведених радних електрода за редуцкију кисеоника, као и за разумевање самог механизма реакције. Поред тога, дат је и значајан допринос у разумевању промена на површини паладијума до којих долази током одигравања ове реакције, а које се могу очекивати и код модерних електрокатализатора на бази паладијум-наночестица.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У току израде докторске дисертације кандидат је извршио детаљан преглед научне и стручне литературе у вези са темом истраживања. Цитирано је 168 референци, од којих су већина радови публиковани у водећим међународним часописима, што указује на актуелност истраживања у испитиваној области. Највише су анализирани радови из области фундаменталних истраживања механизма реакције редуцкије кисеоника, као и електрокатализе ове реакције на различитим подлогама, посебно злата, паладијума, као и биметалним системима злато-паладијум који показују побољшана каталитичка својства у односу на конститутивне метале. Истраживања приказана у наведеним референцама су коришћена за планирање експерименталног рада, анализу и тумачење резултата добијених током израде докторске дисертације и извођење закључака. У оквиру литературних навода налазе се и референце кандидата Ирине Срејић објављене у међународним часописима, а проистекле из рада на овој дисертацији. Прегледана литература и приложени објављени радови указују на адекватно познавање предметне области истраживања.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

У току израде докторске дисертације коришћене су класичне електрохемијске технике цикличне и линеарне волтаметрије, као и метода ротирајуће диск електроде које су послужиле за електрохемијску карактеризацију радних Au(poly), Pd(poly) и Pd/Au(poly) електрода, испитивање и поређење њихове електрокаталитичке активности за реакцију редуцкије кисеоника, као и за стицање увида у сам механизам реакције. Површинска карактеризација радних електрода је изведена микроскопијом атомских сила. Коришћењем фазног начина рада АФМ-а, који даје хемијски контраст посматране површине, утврдило се присуство депонованог паладијума на супстрату злата. Анализом резултата добијених класичним и фазним начином рада АФМ-а, дошло се до значајних података о морфологији радних површина, покривености супстрата депозитом, висине и ширине острва депозита, као и о расподели депозита по површини супстрата. Такође, на Pd(poly) електроди су тако запажене значајне промене на површини до којих је дошло услед одигравања реакције редуцкије кисеоника и водоник-пероксида. Синтеза резултата добијених електрохемијским техникама, РДЕ методом и микроскопијом атомских сила је омогућило тумачење и објашњење каталитичког ефекта испитиваних површина за реакцију редуцкије кисеоника.

3.4. Применљивост остварених резултата

Резултати добијени током израде ове дисертације представљају значајан допринос фундаменталном разумевању реакције редуцкије кисеоника на поликристалним електродама злата и паладијума, као и на биметалним злато-паладијум електродама. Поред тога, пружен је увид и у структурне и хемијске промене на површини паладијума изазване одигравањем редуцкије кисеоника и водоник-пероксида. Овај део дисертације може имати значај за

потенцијалну примену у горивним ћелијама, с обзиром да се исте промене могу очекивати и код модерних електрокатализатора на бази паладијум-наночестица.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Кандидат Ирина Срејић, дипл. инж. технологије, је у свом досадашњем истраживачком раду показала стручност и самосталност у претраживању и коришћењу научне литературе, планирању и реализацији експеримената, обради и анализи добијених података, дискусији резултата и припреми публикација. Комисија је на основу досадашњег залагања и постигнутих резултата утврдила да кандидат поседује све квалитете неопходне за самостални научно-истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Резултати истраживања у оквиру ове докторске дисертације допринели су:

- креирању биметалних Pd/Au(poly) електрода са активношћу већом од паладијума за реакцију редукције кисеоника у базној средини,
- бољем разумевању и тумачењу механизма реакције редукције кисеоника на свим испитиваним површинама у киселој и базној средини,
- добијању увида у структурне и хемијске промене на површини паладијума услед одигравања реакција редукције кисеоника и водоник-пероксида.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Увидом у доступну литературу из ове области, као и у добијене резултате, може се констатовати да су током израде ове докторске дисертације коришћене актуелне методе и да су добијени резултати значајни са више научних аспеката. У случају биметалних злато-паладијум електрода, поред тога што је унапређена активност златне подлоге за редукцију кисеоника, при одређеним покривеностима злата паладијумом постигнут је и синергетски ефекат као један од главних циљева у електрокатализи. Механизам реакције редукције кисеоника, који је и даље предмет бројних истраживања, је детаљно анализиран на коришћеним радним електродама. Поред тога, по први пут су детаљно испитани различити аспекти од значаја за реакцију редукције кисеоника на паладијуму, почевши од утицаја самог начина припреме поликристалног паладијума на активност, преко механизма реакције, па до структурних и хемијских промена до којих долази на површини паладијума током одигравања редукције кисеоника. Научни допринос ове дисертације се може валоризовати и кроз четири објављена рада у релевантним међународним часописима.

4.3. Верификација научних доприноса

Кандидат Ирина Срејић, дипл. инж. технологије, је резултате истраживања добијене у току израде своје докторске дисертације потврдила објављивањем радова у часописима међународног значаја:

Категорија M21:

1. Štrbac, S., **Srejić, I.**, Rakočević, Z.: Catalysis of oxygen reduction on electrochemically activated polycrystalline gold by Pd nanoislands in alkaline solution, -*Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol.789, pp. 76-84, 2017 (**IF = 3.235**) (ISSN 1572-6657).
2. **Srejić, I.**, Rakočević, Z., Nenadović, M., Štrbac, S.: Oxygen reduction on polycrystalline palladium in acid and alkaline solutions: topographical and chemical Pd surface changes, -*Electrochimica Acta*, vol. 169, pp. 22-31, 2015 (**IF = 4.803**) (ISSN 0013-4686).
3. **Srejić, I.**, Smiljanić, M., Grgur, B., Rakočević, Z., Štrbac, S.: Catalysis of oxygen reduction on Au modified by Pd nanoislands in perchloric acid solution, - *Electrochimica Acta*, vol. 64, pp. 140-146, 2012 (**IF = 3.777**) (ISSN 0013-4686).

Категорија M23:

1. **Srejić, I.**, Smiljanić, M., Rakočević, Z., Štrbac, S.: Oxygen reduction on Au(100)-like polycrystalline gold electrode in alkaline solution, - *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 11, no. 12, pp. 10436-10448, 2016 (IF = 1.469) (ISSN 1452-3981).

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу изнетих података, мишљење комисије је да докторска дисертација кандидата Ирине Срејић, дипл. инж. технологије, под називом „Редукција кисеоника на поликристалним електродама злата, паладијума и злата модификованог „острвима“ паладијума“ представља значајан и оригиналан научни допринос предметној области истраживања. Оригиналноост докторске дисертације је потврђена објављеним радовима у часописима међународног значаја, као и провером оригиналности применом програма iThenticate.

Имајући у виду квалитет и научни допринос постигнутих резултата, комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета да се докторска дисертација под називом „Редукција кисеоника на поликристалним електродама злата, паладијума и злата модификованог „острвима“ паладијума“ кандидата Ирине Срејић, дипл. инж. технологије, прихвати, изложи на увид јавности у законски предвиђеном року и упути на коначно усвајање Већу научних области природних наука Универзитета у Београду, као и да након завршетка ове процедуре позове кандидата на усмену одбрану дисертације пред Комисијом у истом саставу.

У Београду 06.05.2019.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
Др Бранимир Гргур, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-
металуршки факултет

.....
Др Светлана Штрбац, научни саветник
Универзитет у Београду, Институт за
хемију, технологију и металургију

.....
Др Златко Ракочевић, научни саветник
Универзитет у Београду, Институт за
нуклеарне науке „Винча“

.....
Др Милица Гвозденовић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-
металуршки факултет