

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Факултет за физичку хемију

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Веће научних области природних наука

Датум:

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на реферат о урађеној докторској дисертацији за кандидата на докторским студијама

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

КАНДИДАТ: Драгана, Дрган, Васић Анићијевић

студент докторских студија на студијском програму: докторске академске студије физичке хемије

пријавио је докторску дисертацију под називом:

Теоријска анализа својстава волфрам-карбида као подлоге у електрокатализаторима за реакције водоничне електроде

из научне области: физичка хемија

Универзитет је дана 27.02.2014 својим актом под бр. 02 број: 61206-326/4-14МЦ дао сагласност на предлог теме докторске дисертације која је гласила:

Теоријска анализа својстава волфрам-карбида као подлоге у електрокатализаторима за реакције водоничне електроде

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације образована је на седници одржаној 15.10.2014.,

одлуком факултета под бр. 1049, у саставу:

	Име и презиме члана комисије	звање	научна област	Установа у којој је запослен
1.	<u>Игор Пашти;</u>	<u>доцент;</u>	<u>електрохемија;</u>	<u>Факултет за физичку хемију</u>
2.	<u>Милена Петковић;</u>	<u>ванредни професор;</u>	<u>теоријска физичка хемија;</u>	<u>Факултет за физичку хемију</u>
3.	<u>Милица Марчета-Канински;</u>	<u>виши научни сарадник;</u>	<u>електрохемија;</u>	<u>ИНН „Винча“</u>

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: 11.12.2014.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

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

Datum: 11.12.2014.

Broj: 1300

Na osnovu članova 103. i 104. Statuta Univerziteta u Beogradu - Fakulteta za fizičku hemiju, Nastavno-naučno veće Fakulteta, na III redovnoj sednici, održanoj 11.12.2014. godine, donosi sledeću

O D L U K U

1.- Prihvata se pozitivni izveštaj Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata **dipl. fiz.-hem. Dragane Vasić Anićejević**, pod nazivom: „**Теоријска анализа својстава волфрам-карбида као подлоге у електрокатализаторима за реакције водоничне електроде**“, Komisija u sastavu:

- 1) dr Igor Pašti, docent, Fakultet za fizičku hemiju, mentor,
- 2) dr Milena Petković, vanredni profesor, Fakultet za fizičku hemiju, mentor,
- 3) dr Milica Marčeta Kaninski, viši naučni saradnik, INN "Vinča".

2.- Univerzitet je, dana 27.02.2014. godine, svojim aktom 02 broj: 61206-326/4-14MЦ od 27.02.2014. godine, dao saglasnost na predlog teme doktorske disertacije koja je glasila: „**Теоријска анализа својстава волфрам-карбида као подлоге у електрокатализаторима за реакције водоничне електроде**“,

3.- Objavljeni rezultati koji čine deo doktorske disertacije:

Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu (M₂₁)

1. **D. Vasić**, I. Pašti, S. Mentus, DFT study of platinum and palladium overlayers on tungsten carbide: Structure and electrocatalytic activity toward hydrogen oxidation/evolution reaction International Journal of Hydrogen Energy Vol 38, No 12 (2013) p.5009-5018.
2. **D. Vasić Anićejević**, V.M. Nikolić, M.P. Marčeta-Kaninski, I. A. Pašti, Is platinum necessary for efficient hydrogen evolution? – DFT study of metal monolayers on tungsten

Radovi u međunarodnom časopisu (M₂₃)

1. **D. Vasić**, J. Savić, Z. Bugarčić, D. Krstić, N. Tomić, M. Petković, M. Colović, V. Vasić, Interaction of PtCl₂(DMSO)₂ complex with L-cysteine, Zeitschrift für Naturforschung – Section C journal of biosciences, Volume 64, Issue 1-2 (2009), p. 103-108
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19323274>
2. **D. Vasić**, Z. Ristanović, I. Pašti and S. Mentus, Systematic DFT-GGA study of hydrogen adsorption on transition metals, Russ. J. Phys. Chem. A, Vol 85, (2011) DOI: 10.1134/S0036024411130334
3. **D. Vasić**, I. Pašti, N. Gavrilov, and S. Mentus, DFT Study of Interaction of O, O₂, and OH with Unreconstructed Pt(hkl) (h, k, l = 0, 1) Surfaces—Similarities, Differences, and Universalities, Russian Journal of Physical Chemistry A Vol 87, No 13, (2013) p. 2214–2218.

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

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Na sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, održanoj 15.10.2014. godine, imenovani smo u Komisiju za pregled i ocenu doktorske disertacije mastera fizičke hemije Dragane Vasić Anićijević, rod. Vasić, istraživača saradnika Laboratorije za fizičku hemiju, Instituta Vinča Univerziteta u Beogradu, pod naslovom: **"Teorijska analiza svojstava volfram-karbida kao podloge u elektrokatalizatorima za reakcije vodonične elektrode"**. Pošto smo pregledali doktorsku disertaciju podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija Dragane Vasić Anićijević napisana je na 112 strana kucanog teksta i sadrži sledeća poglavlja: Uvod (2 strane), Teorijski deo (34 strane), Cilj rada (2 strane), Računski detalji (1 strana), Rezultati i diskusija (51 strana), Zaključak (3 strane), Reference (202 literaturna navoda, 14 strana) i Prilog (4 strane). Kandidat je uz tekst disertacije prilažio Biografiju (1 strana) i izjave propisane pravilima Univerziteta. Disertacija sadrži ukupno 31 sliku (9 slika su iz postojeće literature, 22 slike predstavljaju originalne rezultate kandidata) i 5 tabela od kojih sve sadrže vlastite rezultate kandidata.

Poglavlje *Teorijski deo* je podeljeno na tri celine. U prvoj od njih dati su opšti principi elektrokatalize reakcije vodonične elektrode, sa posebnim osvrtom na definisanje i određivanje parametara elektrodne kinetike, kao i na prirodu veze strukture površine sa elektrokatalitičkom aktivnošću, u smislu definisanja svojstava površine koja je određuju. Druga celina, koja se odnosi na primenu volfram-karbida (WC) u katalizi reakcija vodonične elektrode, daje pregled literaturnih podataka o volfram-karbidu u kontekstu opšte slike elektrokatalitičkih materijala za reakcije vodonične elektrode, sa naglaskom na tanke slojeve metala na volfram-karbidnoj podlozi. Treća celina se bavi primenom teorije funkcionala gustine u izučavanju elektrokatalizatora i, pored kratkog opšteg osvrta na primenu metoda teorijske hemije u elektrokatalizi, obuhvata opis osnovnih principa na kojima se teorija funkcionala gustine zasniva, kao i detalja koji su usko vezani za uobičajeno modelovanje površina elektrokatalizatora u okviru ove teorije.

U poglavlju *Cilj rada* definisani su zadaci rada u okviru ispitivanja mogućnosti primene tankih slojeva prelaznih metala na WC podlozi kao katalizatora za reakcije vodonične elektrode, radi smanjenja sadržaja platine ili sinteze besplatinskih katalizatora, korišćenjem teorije funkcionala gustine. Istaknuto je da se doprinos disertacije očekuje, pored objašnjenja dobre elektrokatalitičke aktivnosti u sistemima gde je eksperimentalno dobijena, i u identifikaciji novih sistema za koje je, na osnovu teorijski određenih parametara, predviđena dobra katalitička aktivnost za reakcije vodonične elektrode.

U poglavlju *Računski detalji* dat je opis teorijskih proračuna sa detaljima od interesa za reproduktivnost rezultata.

Poglavlje *Rezultati i diskusija* je podeljeno na pet celina, u skladu sa definisanim zadacima rada. Prva od njih je posvećena validaciji modela površine volfram-karbida koji je korišćen u okviru teze. U drugoj celini analizirana je adhezija tankih slojeva metala na volfram-karbidnoj podlozi, u smislu povezivanja stabilnosti tankih slojeva sa svojstvima metala. U trećoj celini pažnja je posvećena povezivanju teorijskih i eksperimentalnih parametara elektrokatalitičke aktivnosti putem konstrukcije vulkanske krive, pri čemu su detaljno razmotrene mogućnosti i ograničenja ovakvog pristupa. Ispitana je adsorpcija

vodonika na definisanim površinama tankih metalnih slojeva, i povezana sa literaturnim podacima za gustinu struje izmene kao merilo elektrokatalitičke aktivnosti, što je poslužilo kao osnova za konstrukciju vulkanske krive i predviđanje aktivnosti do sada neispitanih sistema. U okviru četvrte celine detaljnije su analizirani pokazatelji stabilnosti površina koje se odlikuju visokom predviđenom katalitičkom aktivnošću, s tačke gledišta mogućnosti formiranja tankih slojeva i elektrokatalitičke aktivnosti. Na kraju, u petoj celini sumirani su fundamentalni činioci koji, na nivou elektronske strukture, doprinose jačini vezivanja vodonika na tankim metalnim slojevima na volfram-karbidnoj podlozi, s posebnim osvrtom na sisteme gde je jačina vezivanja optimalna sa stanovišta predviđene katalitičke aktivnosti.

U poglavlju *Zaključak* sumirani su rezultati disertacije i ukazano je na mogućnosti razvijanja nove klase elektrokatalizatora koji ne sadrže platinu.

B. Opis rezultata disertacije

U okviru teorije funkcionala gustine, u aproksimaciji generalizovanog gradijenta (skr. engl. DFT-GGA) postavljen je stehiometrijski model volfram-karbidne površine u obliku periodične ploče WC kristalografske orijentacije (0001) sa mogućom W- ili C-terminacijom, sa 6 slojeva atoma u $p(2\times\sqrt{3})$ superćeliji, sa relaksacijom dva površinska sloja, i sa slojem vakuuma između ploča širine najmanje 12 Å. Projektovane gustine stanja atoma površine i relaksacija površine upoređeni su sa dostupnim teorijskim literaturnim podacima i konstatovano je dobro slaganje, kao i da model može biti iskorišćen za ispitivanje adhezije tankih slojeva metala na volfram-karbidu.

Adezija metala je prvo ispitana na primerima monosloja i dvosloja Pt i Pd metala, s obzirom da su ovi sistemi najzastupljeniji u literaturi. Primenjen je princip poređenja jačine interakcije metal-metal i metal-podloga. Na osnovu poređenja definisane diferencijalne energije vezivanja metala na WC sa kohezivnom energijom metala konstatovana je jaka adhezija koja obezbeđuje stabilnost tankih slojeva metala na W-terminiranim, ali ne i na C-terminiranim WC(0001) površinama, gde se očekuje povećana verovatnoća aglomeracije metala. Ovaj rezultat ukazuje na značajan uticaj viška površinskog ugljenika (koji se javlja u većini sinteza WC) na svojstva katalitičkog materijala. U nastavku je detaljno analizirana elektronska struktura d-traka (kao osnovni činilac elektrokatalitičke aktivnosti) metala i podloge pri promeni pokrivenosti, s posebnim osvrtom na pomeraj centra d-trake punog monosloja i dvosloja u odnosu na čiste (111) površine ispitivanih metala. Pokazano je da uticaj hemijske interakcije metal-podloga (koji stabilise centre d-traka metala) određuje svojstva d-trake metala samo u monosloju, dok već u slučaju dvosloja ostaje samo doprinos istezanja metalne rešetke (koje destabilise centre d-traka metala) pod uticajem podloge. Na kraju, za okvirno predviđanje stabilnosti monoslojeva većeg broja metala (Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au) iskorišćena je veza srednje energije vezivanja atoma u monosloju i kohezivne energije metala. Predviđeno je da će stabilnost monoslojeva rasti sa opadanjem kohezivne energije metala, odnosno sa povećanjem atomskog broja u periodama i grupama u Periodnom sistemu elementata. Generalno je predviđena veća stabilnost tankih slojeva na W-terminiranim u odnosu na C-terminirane površine. Takođe, analizirana su periodična svojstva elektronske strukture d-traka monoslojeva ispitivanih metala kroz pomeraj centra d-trake u odnosu na čiste (111) metalne površine, koji zavisi od atomskog radijusa metala i rastojanja metal – WC podloga. Na ovaj način, pomeraj centra d-trake ka nižim energijama dostiže maksimum u slučajevima Pt i Pd.

Konstrukciji vulkanske krive, koja povezuje izračunate energije vezivanja vodonika na definisanim površinama tankih slojeva metala sa gustinom struje izmene za izdvajanje vodonika kao eksperimentalnim parametrom aktivnosti, prethodila je diskusija koja razmatra

moгуća ograničenja ovog pristupa. Na osnovu analize dostupne literature zaključeno je da, uprkos tome što su principi na kojima počiva ovaj metod jednostavni samo na prvi pogled, on može biti uspešno primenjen za okvirno predviđanje katalitičke aktivnosti novih, do sada neispitanih katalitičkih materijala. U skladu sa tim, odabrana je energija veze vodonika kao najšire prihvaćen deskriptor katalitičke aktivnosti dostupan DFT izračunavanjima. Energije vezivanja vodonika pri pokrivenosti 0.25 ML povezane su sa dostupnim eksperimentalnim literaturnim podacima za gustine struje izmene za čiste metale, monoslojeve i čist volfram-karbid, a dobijena vulkanska kriva je validirana poređenjem greške očitavanja struje izmene sa krive i nesigurnosti eksperimentalnih merenja, pri čemu greška očitavanja za čiste metale nije prelazila 10%, a za metalne monoslojeve nije prelazila 6%. Na osnovu konstruisane vulkanske krive zaključeno je da aktivnost monoslojeva i dvoslojeva platine i paladijuma ne prevazilazi aktivnost čistih metala. Ovaj rezultat, uz diskusiju činilaca koji povezuju energiju veze vodonika sa modifikacijom strukture d-trake u odnosu na čiste površine Pt(111) i Pd(111), isključio je mogućnost postojanja sinergijskog efekta između Pt i WC na fundamentalnom nivou, tj. usled sličnosti elektronskih d-traka, koji se često pominje u literaturi. S druge strane, optimalna energija vezivanja vodonika s aspekta katalitičke aktivnosti za izdvajanje vodonika dobijena je u do sada eksperimentalno neispitanim sistemima, pre svega na monoslojevima Cu i Rh na W-terminiranom WC(0001), čija predviđena aktivnost praktično dostiže Pt(111) površinu (gde je brzina izdvajanja vodonika maksimalna). Optimalna energija vezivanja vodonika povlači i moguću dobru aktivnost za oksidaciju vodonika, što je od interesa za primenu u gorivnim ćelijama.

Monoslojevima Cu i Rh na W-terminiranoj WC(0001) ravni posvećena je posebna pažnja u smislu diskusije mogućnosti praktične pripreme i stabilnosti u elektrohemijskoj sredini u kojima se odvijaju reakcije vodonične elektrode. Na osnovu analize metal-metal i metal-podloga interakcija u zavisnosti od pokrivenosti (termodinamički aspekt), kao i ispitivanja verovatnoće aglomeracije monosloja usled difuzije (kinetički aspekt), ukazano je na realnu mogućnost pripreme ovakvih sistema u UHV uslovima. U nastavku, analiziran je model galvanske ćelije koji omogućava procenu potencijala rastvaranja metalnog monosloja na osnovu teorijski izračunatih veličina. Pokazano je da su ispitivani materijali stabilni u oblastima pH i potencijala od interesa za rad elektrolizera i gorivnih ćelija u kojima se odvijaju reakcije vodonične elektrode.

Na kraju, diskutovana je modifikacija energije vezivanja vodonika na metalnim monoslojevima na WC-podlozi u odnosu na čiste ispitivane (111) metalne površine, i činioci koji joj doprinose na nivou elektronske strukture. Istaknuto je da se, u slučaju monoslojeva metala sa popunjenim d-trakama, jačina vezivanja vodonika povećava u odnosu na čistu (111) metalnu površinu iako se centar d-trake stabilise. Ovakav rezultat odstupa od uobičajenog modela, koji podrazumeva slabije vezivanje vodonika ako je centar d-trake stabilisan, i ukazuje na značajan uticaj interakcije sp-stanja metala sa podlogom na optimizaciju energije vezivanja vodonika u ovim sistemima. U tom smislu analiziran je primer monosloja Cu, gde je usled modifikacije strukture sp-stanja omogućen prenos naelektrisanja s podloge na adsorbovani vodonik, koji izostaje u slučaju Cu(111) površine. S druge strane, pomeraj centra d-trake Cu atoma je mali u odnosu na ostale metalne monoslojeve zbog malog atomskog radijusa, i ovaj činilac, koji doprinosi slabljenju vezivanja vodonika, nadvladan je suprotnim uticajem interakcije vodonika sa sp-trakama monosloja Cu modifikovanim pod uticajem WC-podloge. U slučaju Rh monosloja, koji se takođe odlikuje optimizovanom energijom vezivanja vodonika, taj rezultat je postignut upravo slabljenjem interakcije sa adsorbatom zbog stabilizacije d-traka usled interakcije sa WC-podlogom, a nema značajne promene strukture sp-stanja.

Dobijeni rezultati doprinose boljem razumevanju katalitičke aktivnosti metala na volfram-karbidnoj podlozi za reakcije vodonične elektrode. Ukazano je na mogućnost primene

$\text{Cu}_{\text{ML}}/\text{WC}(0001)$ i $\text{Rh}_{\text{ML}}/\text{WC}(0001)$ sistema kao superiornih elektrokatalizatora s obzirom da se za njih očekuje velika aktivnost i zadovoljavajuća stabilnost u elektrohemijskim uslovima od interesa. Ovaj rezultat takođe ukazuje na mogućnost razvijanja većeg broja sistema tipa „podloga-tanak sloj“ koji bi u budućnosti mogli biti ispitani, pri čemu uopšte ne sadrže platinu. Na taj način, opšti principi na koje je ukazano u ovom radu ujedno mogu predstavljati polaznu tačku za nova ispitivanja u oblasti konverzije energije.

C. Upporedna analiza rezultata teze sa rezultatima iz literature

Koncept vodonične energije zasnovan je na ideji proizvodnje energije iz obnovljivih izvora (dobijanje vodonika elektrolizom vode), njenom skladištenju i korišćenju (sagorevanje vodonika u elektrohemijskim gorivnim ćelijama) onda kada direktna upotreba obnovljive energije nije moguća. Iako je ova ideja pokrenuta pre više decenija, još uvek nije zaživela u komercijalnoj upotrebi, pre svega zbog visoke cene materijala koji se koriste kao katalizatori – platine i PtRu legura. Ispitivanja reakcija vodonične elektrode na različitim materijalima, u ovom smislu, pored teorijskog, imaju i praktičan značaj s ciljem prevazilaženja ovog problema. Napretku istraživanja u ovoj oblasti doprineo je intenzivan razvoj eksperimentalnih tehnika za ispitivanje svojstava površine u uslovima visokog vakuuma i u elektrohemijskim uslovima (NM Marković, BN Grgur, PN Ross, **J. Phys. Chem. B** **101** (1997) **5405**). S druge strane, paralelno sa brzim napretkom računara tekao je i razvoj efikasnih algoritama u teorijskoj hemiji, što je omogućilo opisivanje složenih struktura i procesa na površinama korišćenjem *ab initio* tehnika, za relativno kratko vreme i sa zadovoljavajućom tačnošću. Na ovaj način, teorijske tehnike postaju ne samo dopuna eksperimentu, već i ravnopravne sa njim, u situacijama kada je eksperiment nemoguće izvesti ili je potrebno dopuniti njegove rezultate. U elektrokatalizi, jedan broj teorijskih ispitivanja uključuje kompletan opis neke reakcije na seriji različitih površina, što se svodi na pronalaženje mikroskopskih deskriptora koji se mogu na jednostavan i ekonomičan način odrediti, i potom povezati sa makroskopskom kinetikom reakcije. Najpoznatiji ovakav primer je studija Grilija i saradnika (J Greeley, TF Jaramillo, J Bonde, I Chorkendorff, JK Nørskov, **Nature Mater.** **5** (2006) **909**) gde je ispitano preko 700 različitih površina – potencijalnih elektrokatalizatora za izdvajanje vodonika – pri čemu je kao kriterijum predviđene katalitičke aktivnosti uzeta u obzir energija adsorpcije vodonika, a koja je rezultovala sintezom i komercijalizacijom PtBi katalizatora, bitno poboljšanih performansi u odnosu na uobičajeni Pt katalizator.

U cilju smanjenja sadržaja (ili potpunog isključenja) platine u materijalima za katalizu reakcija vodonične elektrode, jedan od predloženih koncepata podrazumeva disperziju nanočestica platine na odgovarajućem nosaču. U ovom okviru stvorena je ideja o novoj klasi nano-strukturiranih katalitičkih materijala nazvanih jezgro-omotač (engl. *core-shell*), pri čemu se platina u obliku monosloja (ML) distribuira na pogodnom nanočestičnom nosaču, a njena potrošnja se smanjuje za jedan red veličine (DV Esposito, JG Chen, **Energy Environ Sci** **4** (2011) **3900**). Volfram-karbid je u tom smislu privukao posebnu pažnju, s obzirom na otkriće Levy i Boudarta o njegovoj sličnosti sa platinom u pogledu elektronske strukture i katalitičkih svojstava za neke reakcije (RB Levy, M Boudart, **Science**, **181** (1973) **547**), kao i na dobru stabilnost volfram-karbida u uslovima rada uređaja za konverziju energije koji se zasnivaju na reakcijama vodonične elektrode (MC Weidman, DV Esposito, IJ Hsu, JG Chen, **J. Electrochem. Soc.** **157** (2010) **F179**). Najopsežnija istraživanja koja se tiču tankih slojeva metala na volfram-karbidu sprovedena su od strane Chena i saradnika, koncentrisana su na monoslojeve Pt ($\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{WC}$) i Pd ($\text{Pd}_{\text{ML}}/\text{WC}$), s obzirom da ovi metali u čistom stanju pokazuju veliku aktivnost za izdvajanje vodonika. U ovom kontekstu data je ideja o mogućnosti zamene svih slojeva platine osim gornjeg atomskog sloja volfram-karbidom kao “elektronski sličnim” materijalom, pri čemu bi se katalitička aktivnost platine održala. U slučaju $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{WC}$

pri sadržaju Pt od 0.85 težinskih % eksperimentalno je postignuta aktivnost za izdvajanje vodonika koja odgovara 10 težinskih % Pt na ugljeniku (**DV Esposito, ST Hunt, AL Stottlemeyer, KD Dobson, BE McCandless, RW Birkmire, JG Chen, Angew. Chem., Int. Ed. 49 (2010) 9859**). U nastavku ove studije ispitivanja su proširena na monoslojeve Pd i Au na sličnim podlogama (WC, W₂C, i Mo₂C), pri čemu je pokazano da se svi ispitivani sistemi mogu podvesti pod jedinstvenu zavisnost vulkanskog tipa, koja povezuje DFT izračunate energije vezivanja vodonika sa gustinom struje izmene kao eksperimentalnim parametrom katalitičke aktivnosti za izdvajanje vodonika (**DV Esposito, ST Hunt, YC Kimmel, JG Chen, J Am Chem Soc 134 (2012) 3025**). S druge strane, za sada postoji relativno mali broj studija čiji rezultati se tiču objašnjenja prirode veze između volfram-karbida i monosloja metala, pre svega platine, odnosno činilaca koji bliže određuju poreklo Pt-WC sinergizma, koji se u literaturi često spominje. Takođe, ostaje otvoreno pitanje - do koje mere deponovani tanki slojevi zadržavaju svojstva čistih metala i na koji način ova svojstva bivaju izmenjena? U okviru disertacije kandidata Dragane Vasić Anićijević, sistematski je ispitana priroda interakcije Pd i Pt monoslojeva i dvoslojeva na volfram-karbidu uz pomoć teorije funkcionala gustine. Parametri postavljenog modela volfram-karbidne površine su u dobrom skladu sa dostupnom literaturom (**C Ma, T Liu, L Chen L, Appl Surf Sci 256 (2010) 7400**). Na nivou fundamentalnih metal-podloga interakcija objašnjena je dobra stabilnost Pt_{ML}/WC i Pd_{ML}/WC (**TG Kelly, ST Hunt, DV Esposito, JG Chen, Int J Hydrogen energy 38 (2013) 5638**). S druge strane, ukazano je na činioce koji, na nivou elektronske strukture metala, dovode do promene u jačini adsorpcije vodonika na tankim metalnim slojevima u odnosu na čiste metale, dovodeći do toga da Pt_{ML}/WC i Pd_{ML}/WC po predviđenoj katalitičkoj aktivnosti u smislu osnovnih podloga – vodonik interakcija i optimalne jačine vezivanja vodonika, ipak ne dostignu čiste metale. Pristup korelacije DFT određene jačine vezivanja vodonika sa strujom izmene kao parametrom katalitičke aktivnosti putem konstrukcije vulkanske krive, koji je korišćen u prethodno pomenutim studijama Greeleya sa saradnicima i Esposito sa saradnicima, zadržan je i u ovoj disertaciji, mada je ukazano na njegova ograničenja s obzirom da je kritikovan od strane Schmicklera i Trasattija (**W Schmickler, S Trasatti, Journal of the Electrochemical Society, 153 (2005) L31**).

Generalno, mali broj studija se bavi sistematskim ispitivanjem elektrokatalitičkih svojstava tankih slojeva – monoslojeva drugih prelaznih metala na volfram-karbidu i sličnim podlogama (na primer, **TG Kelly, AL Stottlemeyer, H Ren, JG Chen, J Phys Chem C 115 (2011) 6644** ili **ME Björketun, AS Bondarenko, BL Abrams, I Chorkendorff, J Rossmeisl, Phys Chem Chem Phys, 12 (2010) 35 10536**). U okviru disertacije kandidata Dragane Vasić izvedena je sistematska DFT studija monoslojeva prelaznih metala (Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au) na volfram-karbidu, u kojoj je teorijski predviđena stabilnost i katalitička aktivnost ovih sistema. Ukazano je na dva sistema (Cu_{ML}/WC i Rh_{ML}/WC) za koje se, na osnovu optimalne energije vezivanja vodonika i dobre očekivane stabilnosti u uslovima pripreme katalizatora i radnim uslovima uređaja za konverziju energije, očekuje aktivnost za izdvajanje, pa i oksidaciju, vodonika, veoma bliska platini. Na ovaj način, ranije spomenuta hipoteza Chena i saradnika o sličnosti u pogledu elektronske strukture platine i podloge kao dovoljnom uslovu za održanje katalitičke aktivnosti čiste platine, može se uopštiti, ukazujući na mogućnost kontrole modifikacije svojstava metala, katalitičke aktivnosti, odnosno jačine vezivanja vodonika, u sistematskom ispitivanju sličnih podloga-tanak sloj sistema.

D. Naučni radovi i saopštenja iz oblasti teze

Iz oblasti teze Dragane Vasić Anićijević publikovana su dva rada u vrhunskim naučnim časopisima međunarodnog značaja (M21):

Rad u vodećem časopisu međunarodnog značaja – M21

1. D. Vasić, I. Pašti, S. Mentus, DFT study of platinum and palladium overlayers on tungsten carbide: Structure and electrocatalytic activity toward hydrogen oxidation/evolution reaction International Journal of Hydrogen Energy Vol 38, No 12 (2013) p.5009-5018.
2. D.D. Vasić Anićijević, V.M. Nikolić, M.P. Marčeta-Kaninski, I. A. Pašti, Is platinum necessary for efficient hydrogen evolution? – DFT study of metal monolayers on tungsten carbide International Journal of Hydrogen Energy Vol 38, No 36 (2013) p.16071-16079

E. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog može se zaključiti da rezultati kandidata predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos u razvoju elektrokatalitičkih materijala za primenu u uređajima za konverziju energije. Delovi teze kandidata su publikovani u vidu dva rada objavljena u vrhunskim naučnim časopisima međunarodnog značaja.

Na osnovu izloženog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da rad Dragane Vasić Anićijević pod naslovom "**Teorijska analiza svojstava volfram-karbida kao podloge u elektrokatalizatorima za reakcije vodonične elektrode**", prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora fizičkohemijskih nauka i odobri njenu javnu odbranu.

Komisija:

dr Igor Pašti, docent

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Milena Petković, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Milica Marčeta-Kaninski, viši naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Prilog: Kompletna bibliografija kandidata

Objavljeni naučni radovi

M21 – rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (2)

1. D. Vasić, I. Pašti, S. Mentus, DFT study of platinum and palladium overlayers on tungsten carbide: Structure and electrocatalytic activity toward hydrogen oxidation/evolution reaction International Journal of Hydrogen Energy Vol 38, No 12 (2013) p.5009-5018.
2. D.D. Vasić Anićijević, V.M. Nikolić, M.P. Marčeta-Kaninski, I. A. Pašti, Is platinum necessary for efficient hydrogen evolution? – DFT study of metal monolayers on tungsten carbide International Journal of Hydrogen Energy Vol 38, No 36 (2013) p.16071-16079

M23 – rad u međunarodnom časopisu (3)

1. D.Vasić, J.Savić, Z. Bugarčić, D.Krstić, N.Tomić, M. Petković, M.Colović, V.Vasić, Interaction of PtCl₂(DMSO)₂ complex with L-cysteine, Zeitschrift fur Naturforschung – Section C journal of biosciences, Volume 64, Issue 1-2 (2009), p. 103-108 <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19323274>
2. D. Vasić, Z. Ristanović, I. Pašti and S. Mentus, Systematic DFT-GGA study of hydrogen adsorption on transition metals, Russ. J.Phys. Chem. A, Vol 85, (2011) DOI: 10.1134/S0036024411130334
3. D.Vasić, I. Pašti, N. Gavrilov, and S. Mentus, DFT Study of Interaction of O, O₂, and OH with Unreconstructed Pt(hkl) (h, k, l = 0, 1) Surfaces—Similarities, Differences, and Universalities, Russian Journal of Physical Chemistry A Vol 87, No 13, (2013) p. 2214–2218.

M34 – saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (2)

1. D. Vasić, I. Pašti, S. Mentus, DFT study of hydrogen adsorption on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) surfaces , Ninth young researchers conference materials sciences and engineering, Belgrade 2010, Book of abstracts p.25.
2. D.D. Vasić Anićijević, V.M. Nikolić, M.P. Marčeta-Kaninski, I. A. Pašti, Metal overlayer/tungsten carbide HER electrocatalysts: Electronic structure and synergism – a DFT approach, 1st Workshop on materials science for energy related applications, Belgrade (2014), Book of abstracts p.25.

M63 – saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (1)

1. D.Vasić, I.Validzić, Ispitivanje reverzibilnog formiranja [Hp-qMoqO₄q-r] klastera u funkciji od pH, koncentracije i temperature, 45. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, 2007, Knjiga radova str. 134-137.

M64 – saopštenje sa skupa nacionalnog značaja stampano u izvodu (1)

1. D. Vasić, I. Pašti, Volfram karbid kao podloga za elektrokatalizatore – teorijska studija, Prva konferencija mladih hemicara Srbije, Beograd, 19-20 oktobar 2012, Kratki izvodi radova str. 108.

Učešće na projektima

1. „Vodonična energija-razvoj novih materijala: elektrolitičko dobijanje vodonika, vodonične gorivne ćelije”, br. 172045, Ministarstvo Prosvete i Nauke Republike Srbije, 2011.-2015. rukovodilac dr Milica Marčeta Kaninski.

2. FP7 FCH-JU project, “Efficient Use of Resources in Energy Converting Applications-EURECA”, Grant agreement no: 303024, 2012-2015.