

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Факултет за физичку хемију
Београд

НАСТАВНО – НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ

Предмет: Извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Тихане Мудринић, дипломираног физикохемичара

Одлуком Наставно – научног већа Факултета за физичку хемију на седници одржаној 11. фебруара 2016. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Тихане Мудринић, дипломираног физикохемичара, под насловом:

„Утицај интеракције гвожђа и никла на електрохемијско понашање електрода на бази бентонита модификованих киселином и полихидрокси катјонима ”

Ова тема одобрена је Одлуком Наставно – научног већа Факултета за физичку хемију на седници одржаној 15. октобра 2015. године а сагласност на предлог теме докторске дисертације Тихане Мудринић добијена је на седници Већа научних области природних наука Универзитета у Београду која је одржана 29. октобра 2015. године. Кандидат, Тихана Мудринић, је урађену докторску дисертацију предала Факултету за физичку хемију 12. фебруара 2016. године.

На основу прегледа и анализе дисертације кандидата Тихане Мудринић подносимо Наставно – научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Тихане Мудринић представљена је на 132 страна куцаног текста. После *Резимеа* на српском (3 стране) и енглеском језику (3 стране) следи текст организован у шест поглавља: *Увод* (4 страна), *Теоријски део* (32 страна), *Експериментални део* (12 страна), *Резултати и дискусија* (69 страна), *Закључак* (5 страна), *Литература* (10 страна) и *Прилог* као и *Биографију*, *Изјаву о ауторству*, *Изјаву о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада*, *Изјаву о коришћењу* на крају рада.

Дисертација садржи 37 слика и 20 табела. Литература садржи списак од 202 референце.

У *Уводу* су дати основни литературни подаци о тематици којим се бави ова теза, а која се односи на модификацију материјала на бази бентонита, њихову физичкохемијску карактеризацију и испитивање тако добијених материјала као електродних материјала у реакцији електрооксидације фенола.

У овом поглављу дискутовано је о значају очувања водених ресурса од загађења са акцентом на индустријске отпадне воде које садрже ароматична органска једињења; потребама да се развију технике за детекцију и деградацију ових једињења у отпадним водама; значају изучавања процеса електрооксидације органских једињења као једног од алтернативних начина за њихову деградацију и детекцију; значају хемијски модификованих електрода као начину добијања нових електродних материјала.

Истакнута су својства глина важна са становишта примене ових материјала за припремање посебне класе хемијски модификованих електрода – глином модификованих електрода. Такође, јасно су истакнути циљеви овог рада, а односе се на: (i) проналажење оптималних услова модификације бентонита киселином при којим се може повећати доступност гвожђа присутног у структури смектита и на тај начини побољшати електрохемијске перформансе електрода модификованих

бентонитима; (ii) испитивање утицаја никла у интеракцији са гвожђем на електрохемијско понашање електрода модификованих бентонитима и (iii) проналажење одговарајуће методе уградње никла у бентонитну матрицу која би омогућила да електрода модификована овим материјалима испољи најбоље електрохемијске перформансе у реакцији електрооксидације фенола.

Теоријски део је подељен на две главне целине у којима је дат преглед релевантне литературе о областима значајним са становишта дисертације: *Електроде модификоване бентонитом* и *Електрооксидација фенола*. У делу *Електроде модификоване бентонитом* наглашено је да се бентонити користе као материјали за модификацију електрода пре свега због присуства смектитне фазе у њима. Детаљно је описана структура смектита, начини модификације смектита, објашњен је механизам транспорта наелектрисања кроз електроде модификоване бентонитима. Акцент је дат на електрохемијском понашању гвожђа присутног у структури смектита. У другом делу *Електрооксидација фенола* објашњени су реакциони путеви и описани су различити механизми електрооксидације органских једињења на површинама електрода. На крају овог поглавља је дат литературни преглед везан за оксидацију фенола на електродама модификованим бентонитима.

У поглављу **Експериментални део** приказан је списак материјала и хемикалија коришћених у овом раду, описани су начини модификације бентонита, приказани су инструменти и експерименталне методе коришћене за карактеризацију полазног и модификованих бентонита, детаљно је описан поступак припреме електрода и дати су услови у којима су вршена електрохемијска испитивања у основном електролиту и раствору фенола. Модификација бентонита је подразумевала: кисели третман, јонску измену, импрегацију/термалну деградацију и филарење. Карактеризација је вршена различитим физичкохемијским методама. За хемијску анализу коришћена је индуковано спрегнута плазма-оптичка емисиона спектроскопија (ISP-OES), урађена је рендгеноструктурна анализа праха (XRD), инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FT-IC), термогравиметријска анализа (TGA), нискотемпературна физисорпција азота, електронска парамагнетна резонантна спектроскопија (EPR спектроскопија) и циклична волтаметрија (CV).

У поглављу **Резултати и дискусија** приказани су резултати дисертације који су груписани у шест целина. На почетку су дати резултати детаљне физичкохемијске карактеризације бентонита који је добијен из домаћег лежишта Мечји До. Затим су дати резултати физичкохемијске карактеризације три групе материјала добијених у

овом раду: киселотретираних узорка, киселотретираних узорака модификованих различитим солима никла ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{асас})_2$) и узорци бентонита пиларени полихидрокси катјонима алуминијума, гвожђа и никла различитих моларних односа. Резултати испитавања електрода модификованих бентонитима у реакцији електрооксидације фенола су дати у два поглавља. Прво је описано понашања електрода модификованих киселотретираним бентонитима и киселотретираним узорцима модификованим никлом у киселом раствору фенола и у другом делу понашање електрода модификованих пилареним глинама.

У *поглављу Закључак* сумирани су сви закључци изведени из резултата добијених у овој докторској дисертацији.

На крају рада је дат списак коришћене *Литературе*.

Б. Приказ постигнутих резултата

У овој докторској дисертацији показано је да су у полазном бентониту (МД) присутни смектити као доминантне фазе, са односом монморијонита према бајделиту 3:2, док су кристобалит, фелдспат, кварц и калцит пратећи минерали.

Код киселотретираних узорака (MD_A) смектитна фаза има мањи степен кристаличности у поређењу са MD, али структура смектита остаје очувана. Електрохемијска мерења у основном електролиту (0,10 М H_2SO_4), су показала да се добијају веће струје пикова које одговарају $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ оксидационо-редукционом процесу на електроди од стакластог угљеника (GC) модификованој различитим MD_A (GC- MD_A) у поређењу са GC електродом модификованом MD (GC-MD). Испитивања су потврдила да се избором параметара киселе модификације могу наћи оптимални услови при којима се може утицати на доступност гвожђа и на тај начин побољшати електрохемијске перформансе електрода модификованих бентонитом.

Иако су XRD и EPR резултати потврдили присуство никла у киселотретираним узорцима модификованим солима никла, на цикловолтамограмима, снимљеним на електродама модификованим овим материјалима у основном електролиту, нису уочени додатни пикови који би указивали на редокс активност присутног никла у било којој форми. Међутим, присуство никла је с једне стране довело до опадања струје $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ оксидационо-редукционог процеса, али је са друге смањило разлику потенцијала анодног и катодног пика $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ оксидационо-редукционог процеса.

Резултати XRD анализе заједно са резултатима добијеним текстуалном анализом су показали да је пиларење било успешно. На цикловолтамограмима електрода модификованих пилареним бентонитима у 0,10 М H₂SO₄ није уочен додатни пик који би потицао од редокс активности гвожђа присутног у структури пиlara. Међутим, утврђено је да је код електрода модификованих пилареним узорцима однос количине наелектрисања протеклог у анодном и катодном смеру (q_c/q_a) већи од 100 %, за разлику од електрода модификованих киселотретираним узорцима код којих је однос q_c/q_a мањи од 80 %. За овакво понашање дато је објашњење и предложен механизам.

GC електрода модификована наношењем филма добијеног дисперговањем сваког појединачног узорка у раствору Нафиона[®] се веома брзо деактивирала у реакцији електрооксидације фенола (0,10 М H₂SO₄ + 0,01 М фенол). Стога је GC електрода испитана у форми композитних електрода (*) тако што је површина електроде модификована филмом који је садржавао Na[®]ion[®], угљенично црно и испитиване бентоните. Установљено је да композитне електроде имају боље електрохемијске перформансе у реакцији електрооксидације фенола од сваког од ових материјала када се појединачно користи за модификацију електроде.

Композитне електроде на бази MD_A су показале већу активност за реакцију електрооксидације фенола у поређењу са композитном електродом на бази MD. Додавање никла у MD_A је значајно побољшало стабилност композитних електрода у смислу мање деактивације услед стварања изолационог полимерног филма. Најбољу стабилност су показале композитне електроде на бази пиларених бентонита код којих су гвожђе и никл заједно уведени у структуру смектита у облику пиlara. Опадање струје пика оксидације фенола на композитним електродама на бази пиларених бентонита, након десет циклуса, није прелазило 10%. Ово опадање је безначајно у поређењу са опадањем струје на композитним електродама на бази MD (77,4%), али и у поређењу са опадањем струја на најстабилнијој композитној електроди на бази киселотретираног бентонита модификованог никлом (22,7%). Такође је показано да се на стабилност композитне електроде на бази пиларених бентонита додатно може утицати варирањем односа Fe/Ni у материјалу.

V. Упоредна анализа кандидата са резултатима из литературе

У литератури је познато да гвожђе присутно у структури смектита чини смектите потенцијалним електрокатализаторима и сензорима у реакцијама електрооксидације. Нажалост, гвожђе унутар смектитне структуре не показује активност каква се очекује. Један од разлога смањене електроактивности може бити у томе што је електроактивно гвожђе смештено унутар електрично изолационе структуре и на тај начин тешко доступно. До сада се овај проблем најчешће решавао коришћењем медијатора трансфера наелектрисања који олакшавају трансфер електрона између гвожђа присутног у смектиту и електроде на коју је нанет слој глине. У овом раду овај проблем је решаван на оригиналан начин. Боља доступност електроактивног гвожђа остварена је благим нарушавањем структуре смектита раствором киселине на повишеној температури у одређеном временском периоду (кисела модификација).

Киселомодификоване глине су у литератури испитане као катализатори, носачи катализатора и средства за бељење, док су као електродни материјали веома мало испитиване. У радовима који се баве електродама модификованим киселином модификованих бентонита боље електрохемијске перформансе ових електрода у поређењу са електродама модификованим нетретираним бентонита су приписане разлици у морфологији површине, капацитету јонске измене, киселости површине и специфичне површине киселомодификованих и немодификованих бентонита. Могућност да побољшана електрохемијска својства електрода модификованих киселомодификованим бентонитима потичу од гвожђа присутног у структури смектита је одбачена због тога што током киселе модификације долази до његовог растварања и излуживања. Међутим, у овој докторској дисертацији коришћени су много блажи услови киселе модификације бентонита (краће време и нижа температура модификације) него што се то обично користи у литератури и показано је да се при таквим блажим условима може утицати на доступност гвожђа присутног у структури смектита и побољшати електрохемијске перформансе електрода модификованих бентонитима у реакцији електрооксидације фенола.

Литературни подаци показују да електроде модификоване синтетичким смектитима који у својој структури садрже и гвожђе и никл испољавају боље електрокаталитичке перформансе од електрода модификованих синтетичким

смектитима који у свој структури садрже или само гвожђе или само никл. Највећи недостатак коришћења синтетичких смекита је тај што њихова синтеза није једностава и изискује додатна средстава и енергију. У овом раду искоришћена је предност релативно једноставног уношења жељених врста (никла или истовремено и гвожђа и никла) у структуру смектита различитим методама као што су јонска измена, импрегација/термална деградација и пиларење. Показано је да се овим модификацијама могу добити електродни материјали на бази бентонита побољшаних електрохемијским перформанси у поређењу са немодификованим бентонитима и то на много једноставнији начин него што то подразумева синтеза синтетичких смектита.

Уочена је и дискутована разлика у електрохемијском понашању гвожђа присутног у структури смектита и присутног у пиларима и предложен је механизам трансфера електрона кроз ове електроде, која у литератури није раније дискутована, што представља оригинални научни допринос ове дисертације.

Електроде модификоване Fe, Ni- модификованим бентонитима, посебно оних добијених у процесу пиларења, су показале стабилност у реакцији електрооксидације фенола у смислу смањење деактивације услед стварања изолационог полимерног филма, која до сада није постигнута у литератури, а која се односи на испитавање оксидације фенола на електродама модификованим бентонитима модификованим прелазним металима. Стога су новодобијени материјали у овој дисертацији отворила врата за даљи развој електрода на бази јефтине домаће сировине које би омогућиле брзу и ефикасну детекцију и/или деградацију фенола у водама.

У литератури су проучавани механизми електрооксиције фенола углавном на чистим електродама, док на електродама модификованим бентонитима као и модификованим бентонитима нису проучавани. Стога предложени механизам оксидације фенола на електродама на бази модификованих бентонита добијених у овој дисертацији, такође, представља још један значајан научни допринос овог рада.

Г. Објављени радови који чине део тезе

M21 (8,0): Радови у врхунским међународним часописима

1. **T. Mudrinić**, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, B. Dojčinović, N. Vukelić, D. Jovanović, Beneficial effect of Ni in pillared bentonite based electrodes on the electrochemical oxidation of phenol, *Electrochimica Acta*, **144** (2014) 92–99.
2. **T. Mudrinić**, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, M. Mojović, M. Žunić, N. Vukelić, D. Jovanović, Electrochemical activity of iron in acid treated bentonite and influence of added nickel, Applied Surface Science, *Applied Surface Science*, **353** (2015) 1037–1045.

Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini (M33)

1. **T. Mudrinić**, Z. Mojović, M. Žunić, A. Milutinović-Nikolić, D. Jovanović, Phenol electrooxidation using electrodes based on acid-treated and Ni-impregnated bentonite, *Proceedings of 12th International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry*, Society of Physical Chemists of Serbia, Beograd, Serbia (2014), September 22 - 26, 2014, 387-390.

Saopšteња sa међународних скупова штампана у изводу (M34)

1. **T. Mudrinić**, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, M. Žunić, P. Banković, A. Ivanović-Šašić, D. Jovanović, „The influence of Ni on the performance of Al, Fe, Ni pillared bentonite based electrodes in electrooxidation of phenol”, *Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Application II*, 2013, Belgrade, Serbia pp. 36-37.
2. **T. Mudrinić**, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, M. Žunić, N. Jović-Jovičić, N. Vukelić, D. Jovanović, „The influence of the nickel incorporation method on the performance of bentonite based electrodes in electrooxidation of phenol”, *Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Application III*, 2014, Belgrade, Serbia pp. 115.
3. **T. Mudrinić**, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, D. Lončarević, B. Čolović, V. Jokanović, D. Jovanović, Electrochemical behavior of acid activated clays, ROSOV pin 2014, *Second Regional Roundtable: Refractory Process and Nanotechnology*,

Center for Industrial and Technological Development „Andrevlje“, Fruška gora, Serbia, 2014, pp.151-152.

4. **T. Mudrinić**, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, B. Nedić-Vasiljević, P. Banković, D. Jovanović „The influence of the carbon black on the performance of modified bentonite based electrodes in electrooxidation of phenol”, *The forth Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Application IV*, Belgrade, Serbia, 2015, pp. 78.

Д. Закључак комисије

На основу чињеница изложених у овом Извештају може се закључити да је у поднетој докторској дисертацији под насловом **„Утицај интеракције гвожђа и никла на електрохемијско понашање електрода на бази бентонита модификованих киселином и полихидрокси катјонима“** кандидат, Тихана Мудринић, дипл. физикохемичар успешно решила постављене задатке који се тичу модификације бентонитних глина различитим методама у циљу добијања Fe i Fe,Ni – модификованих бентонита, карактеризације добијених материјала као и њиховог испитивања као електродних материјала у реакцији електрооксидације фенола.

Најважнији резултати овог рада огледају се у развијању електрода модификованих бентонитима модификованим прелазним металима чија је стабилност у реакцији електрооксидације фенола значајно побољшана.

Комисија сматра да резултати објављени у оквиру ове докторске дисертације представљају значајан и оригиналан научни и мултидисциплинаран допринос у области Физичке хемије животне средине и Физичке хемије материјала.

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у оквиру два рада штампана у врхунским међународним часописима, једном саопштењу са међународног скупа штампаном у целини и четири саопштења са међународних скупова штампана у изводу.

На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном Већу Факултета за физичку хемију, да докторску дисертацију Тихане Мудринић, дипл. физхем. под насловом: „Утицај интеракције гвожђа и никла на електрохемијско понашање електрода на бази бентонита модификованих киселином и полихидрокси катјонима“ прихвати и одобри њену јавну одбрану у циљу стицања научног степена доктора физичкохемијских наука.

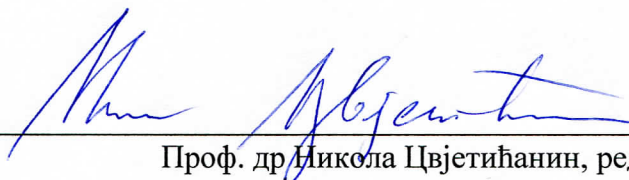
Чланови Комисије



Проф. др Никола Вукелић, редни професор, ментор
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију



Др Александра Милутиновић-Николић, научни саветник, ментор
Универзитет у Београду - Институт за хемију, технологију и металургију



Проф. др Никола Цвјетићанин, редовни професор
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

У Београду, 11.03.2016. године