

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Predmet: Izveštaj Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata
Ivana Stoševskog, master fizikohemičara

Odlukom Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju, sa VII redovne sednice održane 14. aprila 2016. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata **mastera fizikohemičara Ivana Stoševskog**, pod naslovom: **Vodonična alkalna gorivna ćelija sa membranom od polivinil alkohola i srebrnim katalizatorom.**

Izrada doktorske disertacije pod navedenim naslovom odobrena je odlukom Nastavno-naučnog veća sa III redovne sednice od 10. decembra 2015. godine. Na osnovu te odluke, Veće naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu je na svojoj XXII sednici od 24. decembra 2015. godine dalo saglasnost da se prihvati predložena tema doktorske disertacije.

Kandidat Ivan Stoševski je urađenu doktorsku disertaciju predao Fakultetu za fizičku hemiju 8. aprila 2016. godine. Na osnovu pregleda i analize te disertacije podnosimo Veću sledeći

I Z V E Š T A J

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija mastera fizikohemičara Ivana Stoševskog je napisana na 102 strane, a u skladu sa *Uputstvom za oblikovanje doktorske disertacije Univerziteta u Beogradu*. Sastoji se od sledećih celina: *Rezime* (4 strane), *Uvod* (2 strane), *Opšti deo* (23 strane), *Sinteza, karakterizacija i primena PVA/KOH membrana* (27 strana), *Sinteza i karakterizacija Ag/C katalizatora* (17 strana), *Optimizacija katalitičkog sloja i ispitivanje rada gorivne ćelije* (23 strana), *Zaključak* (1 strana), *Literatura* - 69 navoda (4 strana), *Biografija* (1 strana). Disertacija sadrži 38 slika i 7 tabela.

U delu *Sažetak*, na srpskom i engleskom jeziku, predstavljene su problematika kojom se disertacija bavi i najvažniji zaključci.

U poglavlju *Uvod* kratko je opisana aktuelnost problematike koja je bila predmet istraživanja kao i cilj doktorske disertacije.

U poglavlju *Opšti deo* generalno je predstavljen značaj obnovljivih izvora energije i alternativnih načina skladištenja energije dobijene iz obnovljivih izvora. Zatim, opisani su tipovi gorivnih ćelija i predstavljene osnove vodoničnih alkalnih ćelija – princip rada, konstrukcija i veličine kojima se opisuje efikasnost njihovog rada. U trećem delu poglavlja date su osnove radijacionohemijskih sinteza polimera i metalnih nanočestica upotrebom gama-zračenja.

U poglavlju *Sinteza, karakterizacija i primena PVA/KOH membrana* opisana su istraživanja vezana za razvoj alkalnih membrana sa polimernim matriksom na bazi polivinil-alkohola (PVA) i kalijumhidroksidnog (KOH) elektrolita, za primenu u alkalnim gorivnim ćelijama. Detaljno su opisane procedure sinteza i uslovi merenja jonske provodljivosti, permeabilnosti za gasove, stepena bubrenja, stabilnosti (hemijske i termalne), kao i aparature koje su izgrađene i korišćene u te svrhe. Dobijeni rezultati jonske provodljivosti su predstavljeni u zavisnosti od parametara sinteze i tretmana nakon sinteze. Takođe, sve dobijene vrednosti veličina koje su od značaja za primenu u gorivnim ćelijama, upoređene su za različite membrane (sintetisane u ovom radu i za one iz literature) i prodiskutovane su prednosti i slabosti membrana.

U poglavlju *Sinteza i karakterizacija Ag/C katalizatora* opisana su istraživanja vezana za razvoj srebrnih katalizatora za reakciju redukcije kiseonika u baznoj sredini, koji su sintetisani postupkom radijacionohemijske sinteze. Aktivnost katalizatora je ispitivana ciklovoltametrijskim merenjima u klasičnoj troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji. Dobijene vrednosti gustina struja su upoređene za sintetisane katalizatore i one iz literature i prodiskutovane u pogledu primene katalizatora u alkalnim gorivnim ćelijama.

U poglavlju *Optimizacija katalitičkog sloja i ispitivanje rada gorivne ćelije* opisana je priprema alkalnih gorivnih ćelija, razvoj infrastrukture za ispitivanje njenih performansi, kao i aparatura za optimizaciju elektroda koja se može koristiti za predviđanje performansi gorivnih ćelija, za utvrđivanje uzročnika eventualnih problema u radu gorivne ćelije itd. Takođe, razmatrane su mogućnosti upotrebe srebrnog katalizatora na katodnoj strani gorivne ćelije umesto platinskog katalizatora.

U delu *Zaključci* sumirani su svi zaključci izvedeni iz rezultata dobijenih u doktorskoj disertaciji.

B. Opis rezultata teze

U ovoj disertaciji sintetisane su matriks membrane na bazi polivinil-alkohola i srebrni katalizatori na ugljeničnim česticama i ispitivana su im svojstva od značaja za primenu u vodoničnim alkalnim gorivnim ćelijama. Konstruisana je ‘polućelija’ za elektrohemijaska merenja efikasnosti elektroda za redukciju kiseonika i oksidaciju vodonika. Na osnovu tih merenja modelovana je polarizaciona kriva gorivne ćelije koja je u dobroj saglasnosti sa krivom gorivne ćelije, pripremljene od istih elektroda. Analizom rezultata u polućeliji upoređene su efikasnosti gorivnih ćelija sa platinskom i srebrnom katodom i prodiskutovana je mogućnost upotrebe srebra kao katodnog katalizatora.

PVA matriks membrane su sintetisane radijaciono-hemijskim i hemijskim putem. Preciznije, umrežavanje PVA je vršeno primenom gama-zračenja, odnosno upotrebom hemijskih umreživača kao što je npr. glutaraldehid. U oba slučaja se dobija hidrogel. Ispitivanjem jonske provodljivosti membrana sintetisanih radiolitičkom metodom, ustanovljeno je da provodljivost membrana, sintetisanih pri istim uslovima, može varirati za red veličine u zavisnosti od tretmana hidrogela nakon ozračivanja rastvora. Tretman kojim se postiže najveća jonska provodljivost se sastoji u čuvanju gelova u vodi i/ili direktnog potapanja u elektrolit, bez prethodnog sušenja. Jonske provodljivosti membrana sa 6 M KOH elektrolitom dobijene ovakvim tretmanom imaju vrednosti do $0,34 \text{ S cm}^{-1}$ na

sobnoj temperaturi. Tretman je primenjen i na membrane koje su dobijene hemijskom sintezom, što je uključivalo promenu standardne procedure sinteze. U slučaju umrežavanja glutaraldehidom, dobijene su provodljivosti do $0,25 \text{ S cm}^{-1}$, što je za oko red veličine veće od provodljivosti koje se dobijaju klasičnom hemijskom sintezom u kojoj se gel potpuno suši tokom sinteze.

Nanočestični srebrni katalizator na ugljeniku je sintetisan radijaciono-hemijskom metodom, redukcijom srebrnih jona iz vodenih rastvora srebro-nitrata koji su ozračivani gama-zračenjem. Čestice su okarakterisane transmisionom elektronskom mikroskopijom i difrakcijom X-zračenja. Elektrohemijska aktivnost za redukciju kiseonika i stabilnost katalizatora su ispitivani metodama ciklične voltametrije sa rotirajućom elektrodom. Prosečna veličina srebrnih čestica varira između 15 nm i 20 nm u zavisnosti od uslova sinteze. Elektrohemijska merenja su pokazala da se mehanizam redukcije kiseonika na srebru odvija četvoroelektronskim putem i da se na malim nadnaponima postižu kinetičke gustine struja odgovarajuće za srebro.

Konstruisana je troelektrodna polućelija sa radnom gasnom elektrodom koja je imala višenamensku ulogu. Pomoću nje je izvršena optimizacija sastava i strukture katalitičkih slojeva na bazi srebra i platine i određen je odgovarajući način pripreme katalitičkog sloja i membransko-elektrodnog sklopa za gorivnu ćeliju. Takođe, vršeno je modelovanje polarizacionih krivih gorivnih ćelija sa katodnim katalizatorima na bazi srebra i platine i predviđane njihove performanse, na osnovu čega je prodiskutovana mogućnost upotrebe srebra umesto platine kao katodnog katalizatora. Pronađeno je da će gorivna ćelija sa srebrnim katalizatorom imati za oko 40 % manju maksimalnu gustinu snage. Istovremeno, njena maksimalna specifična snaga (po jedinici mase upotrebljenog metala na katodi) će biti jedna šestina one koju bi imala ćelija sa platinskim katalizatorom. Uzimajući ovo u obzir, kao i međusobni odnos cena i zastupljenost ovih metala u prirodi, zaključeno je da gorivne ćelije sa srebrnim katalizatorom imaju veći potencijal za širu primenu.

Napravljene su i gorivne ćelije od sintetisanih katalizatora i membrana. Snimljene su polarizacione krive i određene gustine snaga koje su upoređene sa gorivnim ćelijama pripremljenih od platinskog katalizatora. Maksimalne gustine snaga su 145 W g^{-1} za ćeliju sa srebrnim katalizatorom i 350 W g^{-1} za onu sa platinskim katalizatorom. Eksperimentalno dobijena polarizaciona kriva gorivne ćelije je u odličnoj saglasnosti sa modelovanim krivom dobijenom od istih elektroda u polućeliji, što ukazuje na pouzdanost rezultata dobijenih pomoću polućelije. Pokazano je da se pomoću polućelije može izvršiti optimizacija sastava i strukture elektrode na jednostavniji i brži način nego u gorivnoj ćeliji, u kojoj se zbog kompleksnosti, doprinosi mnoštva različitih uticaja često ne mogu razdvojiti. Takođe, pomoću polućelije je ustanovljeno da anodna proizvodi veći pad napona nego što je to uobičajeno za anode vodoničnih gorivnih ćelija, čime se potvrđuje njena vrednost i u pogledu otkrivanja „problematičnih“ komponenti gorivnih ćelija.

C. Uporedna analiza rezultata disertacije sa rezultatima iz literature

U literaturi se može naći nekoliko različitih istraživanja u kojima su napravljene vodonične alkalne gorivne ćelije sa srebrnim katalizatorima na katodi (S.D. Poynton, J.P.

Kizewski, R.C.T. Slade, J.R. Varcoe, Novel electrolyte membranes and non-Pt catalysts for low temperature fuel cells, *Solid State Ionics*. 181 (2010) 219–222. doi:10.1016/j.ssi.2009.01.019; L. Zeng, T.S. Zhao, L. An, A high-performance supportless silver nanowire catalyst for anion exchange membrane fuel cells, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 1410–1416. doi:10.1039/C4TA05005C). Maksimalne specifične snage tih ćelija variraju između 40 W g^{-1} i 300 W g^{-1} i imaju nekoliko puta nižu vrednost od maksimalne specifične snage gorivnih ćelija sa platinskim katalizatorima (S.D. Poynton, J.P. Kizewski, R.C.T. Slade, J.R. Varcoe, Novel electrolyte membranes and non-Pt catalysts for low temperature fuel cells, *Solid State Ionics*. 181 (2010) 219–222. doi:10.1016/j.ssi.2009.01.019; Y. Zhao, H. Yu, D. Yang, J. Li, Z. Shao, B. Yi, High-performance alkaline fuel cells using crosslinked composite anion exchange membrane, *J. Power Sources*. 221 (2013) 247–251. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.08.053). Takav odnos performansi između ćelija sa srebrnim i platinskim katalizatorima je eksperimentalno potvrđen i u ovoj disertaciji. Takođe, maksimalna specifična snaga gorivne ćelije sa srebrom koja je napravljena u ovoj disertaciji ima vrednost od 145 W g^{-1} i uporediva je sa vrednostima iz literature.

Jedan od doprinosa ove disertacije ogleda se i u unapređenju i pojednostavljenju načina određivanja optimalnog sastava katalitičkog sloja, količine katalizatora na elektrodi i načina pripreme. Za te namene je konstruisana polućelija pomoću koje se u realnim uslovima mogu ispitivati pojedinačne elektrode. Takođe, polućelija je korišćena za predviđanje performansi gorivnih ćelija jer se pokazalo da su modelovane polarizacione krive u dobroj saglasnosti sa krivama eksperimentalne gorivne ćelije.

Drugi doprinos se ogleda u poboljšanju strukture polimernog PVA gela, što je povećalo provodljivost PVA/KOH matriks membrana za red veličine u odnosu na one koje su pripremane na standardan način. U poređenju sa literaturom, ovako pripremljene membrane pokazuju jednu od najvećih jonskih provodljivosti među matriks-membranama (M.Y. Jen, Z.W. Hung, C.Y. Chun, Modification and characterization of semi-crystalline poly(vinyl alcohol) with interpenetrating poly(acrylic acid) by UV radiation method for alkaline solid polymer electrolytes membrane, *J. Memb. Sci.* 322 (2008) 74–80. doi:10.1016/j.memsci.2008.05.035), a naročito ako se uporede sa jono-izmenjivačkim (G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *J. Memb. Sci.* 377 (2011) 1–35. doi:10.1016/j.memsci.2011.04.043). U pogledu sinteze srebrnih katalizatora ovo je verovatno prva primena radiolitički sintetisanih srebrnih nanočestica za redukciju kiseonika, mada se srebro dobijeno na ovaj način već ispituje u biomedicinske svrhe. Priprema katalitičkog mastila je pojednostavljena tako što je mastilo dobijeno paralelno sa sintezom katalizatora. Dobijeni katalizatori pokazuju sasvim zadovoljavajuće aktivnosti za redukciju kiseonika u poređenju sa literaturom (J. Ohyama, Y. Okata, N. Watabe, M. Katagiri, A. Nakamura, H. Arikawa, et al., Oxygen reduction reaction over silver particles with various morphologies and surface chemical states, *J. Power Sources*. 245 (2014) 998–1004. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.07.034).

D. Naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije

M21 Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. I. Stoševski, J. Krstić, J. Milikić, B. Šljukić, Z. Kačarević-Popović, S. Mentus, i Š. Miljanić. “Radiolitically synthesized nano Ag/C catalysts for oxygen reduction and borohydride oxidation reactions in alkaline media, for potential applications in fuel cells”, Energy 2016, 101:79-90, doi: 10.1016/j.energy.2016.02.003.
2. I. Stoševski, J. Krstić, N. Vokić, M. Radosavljević, Z. Kačarević Popović i Š. Miljanić. “Improved Poly(vinyl alcohol) (PVA) based matrix as a potential solid electrolyte for electrochemical energy conversion devices, obtained by gamma irradiation”, Energy 2015; 90:595–604, doi: 10.1016/j.energy.2015.07.096.

M34 Saopštenje sa međunarodnog skupa, štampano u izvodu

1. I. Stoševski, J. Krstić, N. Vokić, Z. Kačarević Popović, S. Mentus i Š. Miljanić. „Development of polymer membrane and Ag/C catalyst for alkaline fuel cell“. Fuel Cells 2014 Science and Technology – A Grove Fuel Cell Event, April 2014, Amsterdam, The Netherlands, Poster Session P58.

M53 Radovi u časopisu nacionalnog značaja

1. I. Stoševski, J. Krstić, N. Vokić, Z. Kačarević Popović i Š. Miljanić. “Radiolitička sinteza i karakterizacija provodnih polimernih membrana za alkalne gorivne ćelije, na bazi PVA i hitozana” Tehnika, 69(2) (2014) 190-195, doi: [10.5937/tehnika1402190S](https://doi.org/10.5937/tehnika1402190S).

E. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog komisija zaključuje da rezultati kandidata mastera fizikohemičara Ivana Stoševskog prikazani u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos oblasti fizičke hemije, posebno u domenu konverzije energije. Pored ostalog, on se ogleda i u načinu sinteze membrana i katalizatora za alkalne gorivne ćelije upotrebom gama-zračenja, kao i u razvoju pristupa njihovom testiranju i izgradnji niza aparatura korišćenih u te svrhe. Iz ovoga proizilaze i praktični doprinosi, posebno oni koje se odnose na konstrukciju alkalne gorivne ćelije sa srebrnim katalizatorom zadovoljavajućih specifičnih snaga.

Deo rezultata doktorske disertacije kandidata je publikovan u vrhunskim međunarodnim časopisima, kao i u časopisu nacionalnog značaja.

Na osnovu izloženog, Komisija pozitivno ocenjuje doktorsku disertaciju mastera fizikohemičara Ivana Stoševskog pod naslovom „**Vodonična alkalna gorivna ćelija sa membranom od polivinil alkohola i srebrnim katalizatorom**“ i predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju da je prihvati i odobri njegovu javnu odbranu, čime bi bili ispunjeni svi uslovi da kandidat stekne zvanje *doktor fizičkohemijskih nauka*.

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Šćepan Miljanić
redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju

dr Slavko Mentus
redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju u penziji i
akademik SANU

dr Zorica Kačarević Popović
naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“

dr Biljana Šljukić Paunković
decent Fakulteta za fizičku hemiju

U Beogradu, 7. maja 2016.