

UNIVERZITET U BEOGRADU
Tehnološko-metalurški fakultet

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata Milice Košević

Odlukom br. **35-394** od **24.12.2020.** godine imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Milice Košević, dipl.inž. tehnologije, sa naslovom

„Sinteza i karakterizacija struktурно uređenih interaktivnih elektrokatalitičkih kompozita zasnovanih na oksidima metala i platini“

Posle pregleda dostavljene disertacije i drugih pratećih materijala i razgovora sa kandidatom, Komisija je sačinila sledeći

R E F E R A T

1. UVOD

1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

- Školske **2013/14** godine Milica Košević, dipl. inž. tehnologije, upisala je doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, profil Hemijsko inženjerstvo.
- **11.04.2018.** Milica Košević je prijavila temu doktorske disertacije „Sinteza i karakterizacija struktурно uređenih interaktivnih elektrokatalitičkih kompozita zasnovanih na oksidima metala i platini”.
- **26.04.2018** – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka (br. **35/169**) o imenovanju članova Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata Milice Košević za izradu doktorske disertacije i naučne zasnovanosti teme „Sinteza i karakterizacija struktурно uređenih interaktivnih elektrokatalitičkih kompozita zasnovanih na oksidima metala i platini”.
- **06.07.2018** – Nastavno-naučno veće Tehnološko-metalurškog fakulteta je donelo Odluku (br. **35-242**) o prihvatanju referata Komisije za ocenu podobnosti teme „Sinteza i karakterizacija struktурно uređenih interaktivnih elektrokatalitičkih kompozita zasnovanih na oksidima metala i platini” kandidata Milice Košević za izradu doktorske disertacije. Za mentore ove doktorske disertacije imenovani su dr Snežana Gojković, redovni profesor Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, i dr Vladimir Panić, naučni savetnik Univerziteta u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Institut od nacionalnog značaja Republike Srbije.

- Na molbu studenta, a uz saglasnost mentora, dekan Fakulteta je **23.10.2019.** doneo Rešenje broj **20/130-1** od o produženju roka za završetak studija do šk. **2021/22.**
- **24.09.2018** – Na 30. sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu jednoglasno je data saglasnost (odлука br. **61206-4055/2-18**) na predlog teme doktorske disertacije Milice Košević, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Sinteza i karakterizacija strukturno uređenih interaktivnih elektrokatalitičkih kompozita zasnovanih na oksidima metala i platini”.
- **24.12.2020** – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, doneta je Odluka (br. **35/394**) o imenovanju članova Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije Milice Košević, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Sinteza i karakterizacija strukturno uređenih interaktivnih elektrokatalitičkih kompozita zasnovanih na oksidima metala i platini”.

1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo i užoj naučnoj oblasti Hemijsko inženjerstvo, za koje je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Mentor su dr Snežana Gojković, redovni profesor Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, i dr Vladimir Panić, naučni savetnik Univerziteta u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, koji su, na osnovu dosadašnjih objavljenih publikacija i iskustva, kompetentni da rukovode izradom ove disertacije.

1.3. Biografski podaci o kandidatu

Milica Košević je rođena 05.05.1985. u Benkovcu, Hrvatska. Završila je Osmu beogradsku gimnaziju. Diplomirala je 2011. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na Odseku za hemijsko inženjerstvo, sa srednjom ocenom položenih ispita 8,03. Doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu upisala je školske 2013/14 godine, na Odseku za hemijsko inženjerstvo.

Na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, zaposlena je kao istraživač pripravnik 01.01.2014., uz angažovanje na projektu „Geološka i ekotoksikološka istraživanja u identifikaciji geopatogenih zona toksičnih elemenata u akumulacijama vode za piće – istraživanje metoda i postupaka smanjivanja uticaja biogeohemijskih anomalija“. U zvanje istraživač saradnik izabrana je 2015. godine. Od januara 2018. bila je angažovana na projektu osnovnih istraživanja “Nov pristup dizajniranju materijala za konverziju i skladištenje energije”.

Tokom 2016–2017. bila je angažovana na međunarodnom projektu „Superkondenzatori visoke snage zasnovani na grafen/pseudokapacitivnim materijalima“ u saradnji sa Fakultetom kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Hrvatska, a 2017–2018. na projektu „Novi pristupi sintezi za dobijanje uređenih struktura multikomponentnih metalnih oksida kao uniformnih prevlaka aktiviranih titanskih anoda“ u saradnji sa Institutom IME, Univerziteta RWTH Aachen, Nemačka. Takođe, u saradnji sa Institutom IME RWTH je od 2020. učesnik projekta „Selektivno luženje obojenih metala kontrolom kiselosti i elektrodnog potencijala“, u okviru programa saradnje srpske nauke sa dijasporom, koji finansira Fond za nauku Republike Srbije. Bila je član organizacionog

odbora međunarodnog skupa „Yuccor”, 2015. i 2016. godine. Član je Međunarodnog društva za elektrohemiju i Srpskog hemijskog društva.

2. OPIS DISERTACIJE

2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija kandidata Milica Košević, dipl. inž. tehnologije, pisana je na srpskom jeziku i sadrži 95 strana, 63 slike, 13 tabela i 196 literaturnih navoda. Doktorska disertacija sadrži sledeća poglavlja: Izvod (na srpskom i engleskom jeziku), Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultati i diskusija, Zaključak, Literatura, Biografija i Prilozi. Prilozi sadrže izjavu o autorstvu, izjavu o istovetnosti štampane i elektronske verzije rada, izjavu o korišćenju i izjavu o originalnosti teze. Po svojoj formi i sadržaju, podneti rad zadovoljava sve standarde Univerziteta u Beogradu za doktorsku disertaciju.

2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U *Uvodu* je dat kratak osvrt na oblast istraživanja i definisan predmet rada, istaknut značaj istraživanja, cilj rada, doprinos i aktuelnost istraživanja ove doktorske disertacije.

Istraživanja u okviru ove disertacije odnose se na ispitivanje mogućnosti primene titan-dioksida kao nosača elektrokatalitičkih materijala, odnosno RuO₂ i Pt. Sintetizovani su uzorci TiO₂, kao i kompozita RuO₂/TiO₂ i Pt/TiO₂, najpre u formi praha, a RuO₂/TiO₂ potom i u formi prevlaka na titanu, čime su dobijene aktivirane titanske anode. Ispitana su svojstva dobijenih kompozita i pokazalo se da je njihovom karakteristično vođenom sintezom postignuta željena hijerarhijska uređenost komponenti u kompozitima, koja omogućava bolju elektrohemiju aktivnost i stabilnost.

Teorijski deo je podeljen u 6 tematskih celina: *Savremeni elektrokatalitički materijali za reakcije od značaja u elektrokatalizi i izvorima energije, Neplatinski elektrokatalizatori, Pt kao elektrokatalizator, TiO₂ u katalizi, TiO₂ u fotokatalizi i Savremene metode sinteze višekomponentnih nanostrukturiranih elektrokatalizatora i uređenih struktura jezgro/ljuska*. Trenutno najzastupljeniji nosač za Pt i RuO₂ kao katalizatora u gorivnim čelijama i superkondenzatorima je ugljenični prah. S obzirom na to da ugljenični prah ima ograničenu stabilnost, cilj istraživanja je da ispita postupke sinteze kompozitnih elektrokatalizatora na bazi Pt i RuO₂ na drugoj vrsti potencijalno interaktivnog nosača - TiO₂. Kako TiO₂ poseduje poluprovodnička svojstva, pored potencijalnog interaktivnog doprinosa preko hipo/hiper mehanizma i velike stabilnosti, neophodno je sintetizovati kompozite uređene strukture, koja obezbeđuje dobar električni kontakt između čestica provodničke komponente i njihovu interakciju sa poluprovodničkim nosačem za dobru aktivnost kompozita. Zadovoljavajuća aktivnost bi se tako postigla bez potrebe za poboljšanjem provodnosti poluprovodničkog TiO₂ velikim sadržajem Pt ili ugradnjom dodatnih komponenti u strukturu TiO₂, što su osnovni nedostaci ovog kompozita sintetizovanog drugim postupcima. U *Teorijskom delu* dat je pregled savremenih elektrokatalitičkih materijala koji se najčešće koriste za reakcije izdvajanja kiseonika i hlora. Opisani su struktura, svojstva i metode dobijanja RuO₂, kao najaktivnijeg materijala za elektrolitičku

proizvodnju hlora i izdvajanje kiseonika. Dat je pregled metoda za dobijanje TiO_2 , svojstava tako dobijenog TiO_2 , zatim elektrokatalizatora na nosaču TiO_2 , kao i moguće modifikacije TiO_2 u cilju njegove optimizacije kao nosača. Definisane su aktivirane titanske anode, koje se koriste u proizvodnji gasovitog hlora u hlor-alkalnoj industriji, kao i u procesima sa reakcijom izdvajanja kiseonika. Dat je pregled svojstava ovih anoda u zavisnosti od uslova pripreme, morfologije i sastava njihovih prevlaka.

U *Eksperimentalnom delu* navedeni su postupci sinteze koji su korišćeni za dobijanje materijala. Takođe, u ovom poglavlju navedene su i metode karakterizacije, a dat je i detaljan opis eksperimentalnih procedura, opis metoda i opreme korišćenih u okviru doktorske disertacije za karakterizaciju i testiranje kompozitnih materijala.

Rezultati i diskusija su prikazani u okviru jednog poglavlja, koje se sastoји iz više tematskih celina. U prvoj je prikazana strukturalna i morfološka karakterizacija materijala, dok druga celina obuhvata analizu njihovih elektrohemijskih karakteristika. Rezultati su u okviru ove dve celine podeljeni u zasebne odeljke. U prvom delu su prikazani rezultati analize TiO_2 koji je korišćen kao nosač za elektrokatalizator Pt. U drugom delu je data morfološka karakterizacija čestica Pt koje su dobijene istom metodom, ultrazvučnom sprej pirolizom (USP), kao i jednog seta kompozita Pt/ TiO_2 . Treći deo obuhvata rezultate analize prahova RuO_2/TiO_2 koji su kasnije korišćeni kao prevlake za dobijanje anoda (RuO_2/TiO_2)/Ti. Zatim su u četvrtom delu prikazani rezultati analize dobijenih anoda. I konačno, u petom delu su obrađivani kompoziti Pt/ TiO_2 .

Prvo su ispitana morfološka svojstva praha TiO_2 , naknadno termički tretiranog nakon sinteze i netretiranog, a potom je uspostavljena veza između fizičko-hemijskih svojstava TiO_2 i raspodele komponenata u kompozitu Pt/ TiO_2 i njihovih osnovnih elektrohemijskih karakteristika. Analiza SEM slika i rezultata dobijenih metodom dinamičkog rasipanja svetlosti je pokazala da se i termički tretiran i netretiran prah sastoји od čestica veličine 20 nm koji formiraju aglomerate mikrometarske veličine. Analizom kristalne strukture i rezultata FTIR merenja je utvrđeno da termički tretman dovodi do razvoja uglavnom rutilne kristalne faze u uzorku, dok je termički netretiran uzorak amorfne strukture. Morfološka analiza prahova RuO_2/TiO_2 dobijenih na 200 i 800 °C pokazuje da se oba uzorka sastoje od sferičnih agregata. XRD analiza je pokazala da je kompozit RuO_2/TiO_2 dobijen na nižoj temperaturi niske kristaliničnosti, dok viša temperatura sinteze pogoduje razvoju kristalne stukture, jer prah dobijen na višoj temperaturi pokazuje prisustvo dobro razdvojenih anatas i rutilnih faza. Osim na kristalnu strukturu kompozita, temperatura sinteze utiče i na njihov izgled i sastav. Uzorak sintetizovan na nižoj temperaturi se sastoји od nešto manjih aglomerata, sastavljenih od čestica neujednačenog oblika i veličine, u odnosu na uzorak sintetizovan na višoj temperaturi. EDX analiza prahova je pokazala da je kod oba uzorka udeo RuO_2 na površini aglomerata veći od projektovanog, koji je bio 25 %, pri čemu je nađeni udeo veći kod uzorka dobijenog na 800 °C. Ovi prahovi su naknadno nanošeni na Ti u vidu prevlake, čime su dobijene aktivirane titanske anode. Morfološka analiza anoda je pokazala da je sferičan oblik čestica prisutnih u prahovima zadržan i u prevlakama koje se tokom pripreme anoda tretira na visokim temperaturama. Dobijene anode su elektrohemijski analizirane ubrzanim testom stabilnosti, a takođe je ispitana i njihova aktivnost za reakcije dobijanja kiseonika i hlora. Anoda dobijena od praha sintetizovanog na nižoj temperaturi je pokazala bolje elektrohemijске karakteristike, što je posledica većeg prisustva Ti u prevlaci, koji doprinosi stabilnosti, a takođe i većem broju aktivnih mesta u prevlaci kao i njihovoj lakšoj dostupnosti usled prisustva širih pukotina. Elementalna analiza kompozita Pt/ TiO_2 je pokazala da je udeo platine približan projektovanom od 20 mas. %, odnosno da iznosi 18 %. Međutim, voltametrijski odgovor kompozita je

ukazivao na prisustvo samo 3 mas. % Pt, što ukazuje na mogućnost da su čestice platine zarobljene unutar aglomerata TiO_2 i samim tim nisu dostupne za volatometrijski odgovor. Kako hidrotermalnom metodom nisu dobijeni kompoziti odgovarajuće hijerarhijske uređenosti koja bi omogućila dobru iskorišćenost platine, kompoziti Pt/ TiO_2 su sintetizovani i metodom ultrazvučne sprej pirolike. Rezultati analize ovako dobijenih kompozita su pokazali da je ovom metodom moguće dobiti uređene kompozite Pt/ TiO_2 . Svi dobijeni kompoziti su bili pravilnog sfernog oblika. Utvrđeno je da se na temperaturi od 650 °C dobija uzorak sa najboljim elektrohemijskim karakteristikama.

U *Zaključku* su sumirani dobijeni rezultati iz prikazanih istraživanja.

Literatura sadrži navode citirane u disertaciji kao i radove proistekle istraživanjem u okviru disertacije.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1. Savremenost i originalnost

Savremeni pravci istraživanja u elektrokatalizi su u velikom delu usmereni ka sintezi i karakterizaciji višekomponentnih materijala definisane strukture i raspodele čestica katalizatora, kojima se traži alternativa jedinjenjima zasnovanim na plemenitim metalima. Usled ograničenih količina fosilnih goriva, poslednjih nekoliko decenija se intenzivno istražuju novi, lako dostupni i jeftini elektrodni materijali za alternativne izvore energije. Jedan od bitnih vidova alternativnih izvora energije su elektrohemijski uređaji koji konvertuju hemijsku energiju u električnu. Važan segment istraživanja elektrokatalitičkih materijala čine i elektrodni materijali u industrijskim procesima elektrohemijske sinteze i tretmana otpadnih voda i zemljišta, posebno tzv. aktivirane titanske anode, odnosno dimenzionalno stabilne anode (DSA). DSA su jedno od najznačajnijih otkrića u oblasti primenjene elektrohemije u 20. veku, zbog velike i do sada najveće poznate aktivnosti u reakcijama izdvajanja hlora i kiseonika.

Platina je jedan od najboljih elektrokatalitičkih materijala za katodnu i anodnu reakciju u niskotemperaturem gorivnim čelijama sa elektroprovodnim polimerom kao elektrolitom. Međutim, usled visoke cene i rutenijuma i platine, postoji stalna potreba da se smanji njihov udeo kao aktivne komponente u elektrokatalitičkom kompozitu i poveća aktivnost/stabilnost, a uz održanje isplativosti. Zbog toga se ovi materijali kombinuju u kompozite sa drugim jeftinijim materijalima visoke specifične površine koji služe kao nosač elektrokatalitički aktivne komponente. Uloga nosača bi trebalo da bude da poveća specifičnu elektrohemijski aktivnu površinu katalitičkog materijala i da doprinese njegovoj stabilnosti, ali i aktivnosti. Na taj način se interaktivnim dejstvom nosača elektrokatalitičkog materijala mogu, uz uređenu, i u visokom stepenu kontrolisanu, kompozitnu strukturu, poboljšati elektrokatalitička svojstva izvorne elektrokatalitičke komponente.

Cilj disertacije je definisanje uslova za formiranje kompozita RuO₂/ TiO_2 i Pt/ TiO_2 uređenih tako da elektrokatalizator (sloj RuO₂, odnosno Pt) bude ravnomerno raspoređen na česticama TiO_2 kao interaktivnom nosaču. U cilju određivanja strukture koja ima najveću elektrokatalitičku aktivnost, ispitane su karakteristike kompozita dobijenih sintezom u jednom koraku, sa vremenski pomerenim formiranjem centara nukleacije nosača i njihovim rastom, i nukleusa aktivne komponente nastale od prekursora adsorbovanog na čestici nosača, ili dvostepenom sintezom – prvo definisane strukture

nosača, a zatim i aktivne komponente redukcijom prekursora na prethodno formiranoj matrici nosača. Takođe, cilj je i dobijanje nosača i/ili jezgra TiO_2 , čestica elektrokatalizatora i odgovarajućih kompozita takvih strukturno-morfoloških karakteristika koje bi imale zadovoljavajuću aktivnost i stabilnost uz minimalnu količinu elektrokatalizatora. U okviru doktorske disertacije su primenjene do sada poznate metodologije sinteza sličnih materijala i diskutovano je o uzročno-posledičnim odnosima struktura/aktivnost/stabilnost. Usled povoljnih svojstava, kao što su dostupnost, hemijska inertnost, interaktivni potencijal (pripada grupi hipo-d oksida) i fotokatalitička aktivnost, TiO_2 je prepoznat kao potencijalni nosač elektrokatalizatora. Međutim, TiO_2 kao poluprovodnik nema dobru elektronsku provodljivost, što ograničava njegovu upotrebu kao nosača u elektrokatalizi. Jedan od načina da se prevaziđe ovaj nedostatak TiO_2 kao nosača jeste uređen raspored faza kroz kompozit, odnosno formiranje hijerarhijski uređene strukture pri čemu elektrokatalitički aktivna komponenta čini tanak sloj u vidu ljske koji pokriva površinu TiO_2 .

Istraživanja u okviru ove disertacije obuhvatila su ispitivanje mogućnosti primene TiO_2 kao nosača elektrokatalitički aktivnih materijala, kao i mogućnosti primene do sada poznatih metodologija sinteze sličnih materijala i razumevanju uzročno-posledičnih odnosa struktura/aktivnost/stabilnost. Za potrebe istraživanja, najpre su sintetizovani kompoziti RuO_2/TiO_2 i Pt/TiO_2 , a potom su ispitane njihove morfološke i elektrohemiske karakteristike. Kompoziti RuO_2/TiO_2 su naknadno korišćeni za izradu prevlaka na Ti, čime su dobijene aktivirane titanske anode. Pokazalo se da se pod određenim uslovima sinteze primjenjenim u disertaciji dobijaju materijali sličnih ili poboljšanih karakteristika sa manjim nominalnim udelom plemenitih elektrokatalizatora, usled formiranja uređene strukture prema cilju istraživanja. U slučajevima kod kojih nije bilo poboljšanja, posebno u slučaju kompozita Pt/TiO_2 , diskutovani su i analizirani uslovi koji dovode do pojave takvih karakteristika materijala, na osnovu korelacije između strukture i elektrokatalitičkih svojstava. Prikazanom detaljnom analizom i odgovarajućom diskusijom ostvaren je cilj istraživanja u okviru ove doktorske teze.

Na osnovu pregleda savremene stručne literature, može se reći da sprovedena istraživanja u okviru ove doktorske disertacije spadaju u veoma aktuelno polje istraživanja u oblasti kompozitnih materijala koji se koriste kao elektrokatalitički materijali. Primjenjeni uslovi sinteze, kojim vode ka formiranju karakterističnih uređenih struktura, ne sreću se u metodološkim pristupima savremene literature, što važi i za detaljan analitički pristup uzročno-posledičnih karakteristika materijala, pa je sa tog aspekta ova disertacija originalna i savremena.

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

U okviru doktorske disertacije citirano je ukupno 196 referenci, koje ukazuju na aktuelnost istraživanja u ispitivanoj oblasti. Većina referenci predstavlja naučne radove objavljene u vrhunskim međunarodnim časopisima sa tematikom značajnom za izradu doktorske disertacije, publikovanih u poslednjoj deceniji. Istraživanja prikazana u navedenim referencama su korišćena za planiranje eksperimentalnog rada, analizu i tumačenje rezultata dobijenih tokom izrade doktorske disertacije i izvođenje zaključaka. Takođe, u navedenoj literaturi navedene su knjige, edicije i relevantni pregledni radovi ranijeg datuma, koji predstavljaju bazična saznanja iz predmetne oblasti i polaznu osnovu za tumačenje eksperimentalnih rezultata. U okviru navedene literature nalaze se i neke od publikacija kandidata Milice Košević, proistekle iz istraživanja u vezi sa ovom disertacijom i koje su objavljene u

međunarodnim časopisima. Pregledana literatura i priloženi objavljeni radovi ukazuju da kandidat dobro poznaje predmetne oblasti istraživanja.

3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

U okviru realizacije eksperimentalnog dela doktorske disertacije za sintezu kompozita su korišćene kako već poznate metode, tako i prilagođene metode, kao i brojne savremene metode za njihovu karakterizaciju:

- Pri sintezi uzoraka primenjene su hidrotermalna metoda, ultrazvučna sprej piroliza (ultrazvučni atomizer, Gauspol 9001, RBI/Francuska) i mikrotalasni reaktor.
 - Određivanje veličine i raspodele veličina čestica TiO_2 u različitim sredinama izvršeno je primenom uređaja *Zeta-sizer Nano ZS instrument, Malvern Instruments Ltd., UK*.
 - Kristalna struktura termički tretiranog i netretiranog praha TiO_2 , kao i kompozita RuO_2/TiO_2 , Pt/TiO_2 i TiO_2 ispitivana je metodom difrakcije X zraka na rendgenskom difraktometru za polikristalne uzorke Ultima IV Rigaku (Rigaku Corporation 3-9-12, Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokyo 196 8666, Japan). Cilj je bio odrediti uticaj temperature sinteze na kristalnu strukturu sintetizovanih uzoraka.
 - Primenom FTIR spektroskopije (infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom, FTIR, BOMEM spektrometar, Broun & Hartmann) prvo je analiziran uzorak TiO_2 , a potom i kompoziti RuO_2/TiO_2 . Ramanskom spektroskopijom su na sobnoj temperaturi ispitivani prahovi RuO_2/TiO_2 , pomoću spektrometra Jobin Yvon, model T64000. Cilj FTIR i Ramanske spektroskopije je bio određivanje prisustva veza metal-oksid u kompozitima.
 - Morfološka svojstva kompozita Pt/TiO_2 sintetizovanog metodom ultrazvučne sprej pirolize ispitivana su metodom STEM ADF mapiranja tamnog kružnog polja (eng. annular dark field, ADF).
 - Termogravimetrijska analiza i diferencijalna termička prahova RuO_2/TiO_2 urađene su na uređaju Q5000 (TA Instruments, SAD). TGA merenjima je analiziran stepen prelaza prekursora u odgovarajuće okside i stepen hidratisanosti dobijenih kompozita.
 - Izgled sintetizovanih čestica RuO_2/TiO_2 , njihova ugrađenost u anodu Ti, kao i poprečni presek dobijene anode su ispitani uz pomoć skenirajućeg elektronskog mikroskopa u Centralnom postrojenju za Elektronsku Mikroskopiju GFE, Ahen, Nemačka. Elementalni sastav čestica je dobijen metodom spektroskopije X-zraka sa disreprzijom energije pridruženom skenirajućem elektronskom mikroskopu. Morfološka i elementalna analiza sintetizovanih prahova TiO_2 i Pt/TiO_2 je urađena na skenirajućem elektronskom mikroskopu JSM 5800 (20keV), Jeol, Japan, kojoj je pridružena metoda EDS, Oxford Inca 3.2.
- Elektrohemijska karakterizacija materijala je rađena koristeći uređaj potenciostat/galvanostat, model SP-200 (Bio-Logic SAS, Francuska).
 - Kompoziti RuO_2/TiO_2 su elektrohemski ispitivani u obliku tankog sloja na elektrodi od staklastog ugljenika, pomoću sledećih tehnika: ciklična voltametrija, spektroskopija elektrohemiske impadancije i linearna polarizacija u reakcijama izdvajanja kiseonika i

hlora. Ovi kompoziti su korišćeni i za dobijanje prevlaka aktiviranih titanskih anoda. Stabilnost dobijenih anoda je ispitana ubrzanim testom stabilnosti, a njihova aktivnost za reakcije dobijanja hlora i kisogenika je ispitvana metodom linearne polarizacije. Broj i raspodela aktivnih mesta za ove reakcije u prevlakama su ispitivani metodom spektroskopije elektrohemijске impadancije. Prevlake su podvrgnute i ispitivanju metodom ciklične voltametrije, pre testa stabilnosti i posle njega, da bi se utvrstile promene koje nastupaju prilikom propadanja prevlaka tokom testa.

- Kompoziti Pt/TiO₂ su elektrohemijski ispitivani u obliku tankog sloja na elektrodi od staklastog ugljenika, metodama ciklične voltametrije i linearne polarizacije.

Iz navedenih metoda se može zaključiti da je u okviru eksperimentalnog dela disertacije sprovedena postupna, opsežna i temeljna analiza sintetizovanih kompozitnih materijala, od morfološke analize do, u nekim slučajevima, detaljne elektrohemijске karakterizacije. Primenjene su savremene metode karakterizacije i uređaji nove generacije. Ispitivanja su vršena na dovoljnem broju uzoraka, pa se može reći da su dobijeni rezultati statistički i suštinski validni.

3.4. Primenljivost ostvarenih rezultata

Eksperimentalni podaci i istraživanja sprovedena u okviru ove disertacije značajno doprinose boljem razumevanju uzročno-posledičnih odnosa primenjenih metoda sinteze, analize strukture, kao i aktivnosti i stabilnosti dobijenih materijala. Istraživanja u okviru ove disertacije obuhvatila su temeljno ispitivanje mogućnosti primene TiO₂ kao nosača elektrokatalitičkih materijala. Za potrebe istraživanja, su sintetizovani uzorci TiO₂, RuO₂/TiO₂ i Pt/TiO₂, a potom su uzorci RuO₂/TiO₂ korišćeni za dobijanje prevlaka aktiviranih titanskih anoda. Analizirane su morfološke i elektrohemijске karakteristike svih dobijenih materijala. Na osnovu analize eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da je ostvaren doprinos unapređenju postupka sinteze koji vode ka određenim i definisanim morfološkim, i posledično katalitičkim svojstvima sintetizovanih materijala. Naročito su bitna fundamentalna saznanja koja jasno povezuju uređenu strukturu materijala sa njegovim svojstvima. Cilj istraživanja u okviru ove doktorske teze, dobijanje hijerarhijski uređenih elektrokatalitički aktivnih kompozita, uspešno je realizovan. Time se otvara mogućnost, u saradnji sa privrednim subjektima, primene novodobijenih kompozitnih struktura u industrijskim elektrolizerima i u alternativnim izvorima energije. U disertaciji su laboratorijski ispitivani sintetizovani kompoziti RuO₂/TiO₂, dok se anoda koja je dobijena elektrostatičkim nanošenjem ovih kompozita na ekspandirani titan već se koristi u industrijskom postrojenju u Kovestru, Nemačka.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat Milica Košević, dipl. inž. tehnologije, je tokom izrade doktorske disertacije ispoljila visok nivo samostalnosti i stručnost u pripremi i realizaciji eksperimenta, korišćenju različitih tehnika karakterizacije dobijenih uzoraka kompozitnih materijala i analizi rezultata, kao i u pisanju naučnih radova koji su publikovani u vrhunskim međunarodnim časopisima i prezentovani na konferencijama. Na osnovu dosadašnjeg rada i pokazanih rezultata tokom doktorskih studija, kao i u okviru naučnoistraživačkog rada u Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Milica Košević je pokazala

sklonost i sposobnost za bavljenje naučno-istraživačkim radom. Komisija smatra da kandidat poseduje sve kvalitete koji su neophodni za samostalan naučni rad.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

- Definisani su uslovi za formiranje kompozita Pt/TiO₂ i RuO₂/TiO₂ uređenih tako da elektrokatalizator (Pt odnosno RuO₂ sloj) bude ravnomerno i uređeno raspoređen na česticama TiO₂ kao interaktivnom nosaču. U cilju određivanja strukture koja ima najveću elektrokatalitičku aktivnost, ispitane su karakteristike kompozita dobijenih sintezom u jednom koraku sa vremenski pomerenim formiranjem centara nukleacije nosača i nukleusa aktivne komponente nastale od prekursora adsorbovanog na čestici nosača, ili dvostepenom sintezom, prvo definisane strukture nosača, a zatim i aktivne komponente redukcijom prekursora u matrici nosača. Zaključeno je da ukoliko se u sintezi primeni *ex-situ* pristup dobijaju kompoziti Pt/TiO₂ veće aktivnosti u kombinovanim reakcijama redukcije kiseonika i izdvajanja vodonika, u odnosu na uzorke dobijene *in-situ* pristupom.
- Dobijeni su nosač, elektrokatalizatori i njihovi kompoziti takvih strukturno-morfoloških karakteristika koje omogućavaju primenu ovih materijala uz zadovoljavajuću aktivnost i stabilnost i uz minimalnu količinu skupog elektrokatalizatora.
- Dat je doprinos do sada poznatim načinima sinteze sličnih materijala i razumevanju uzročno-posledičnih odnosa struktura/aktivnost/stabilnost.

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Istraživanja sprovedena u okviru ove doktorske disertacije spadaju u veoma aktuelno polje istraživanja u oblasti elektrokatalitčkih kompozitnih materijala i uopšte, u oblasti industrijskih elektroliza i alternativnih izvora energije. Predmet disertacije je ispitivanje mogućnosti korišćenja TiO₂ kao nosača elektrokatalitički aktivnih materijala, dobijanje hijerarhijski uređenih kompozitnih materijala koji se koriste u reakcijama od značaja za industrijsku elektrohemiju i alternativne izvore energije. Analizirano je i razmatrano kako u slučaju kompozita RuO₂/TiO₂ i Pt/TiO₂, sintetizovanih na takav način da se dobijaju njihove uređene strukture, TiO₂ služi kao stabilišuće i interaktivno jezgro, a RuO₂, odnosno Pt, kao elektrokatalitički aktivna komponenta.

U dostupnoj literaturi su ispitivane moguće modifikacije TiO₂ u cilju njegove optimizacije kao nosača elektrokatalizatora, kako bi se prevazišla njegova poluprovodnička svojstva. Provodnost TiO₂ se obično poboljšava uvođenjem šupljina O₂, zatim modifikacijom površine TiO₂ laserskim tretmanom ili dopiranje jonima drugih metala. Oslanjanjem na ova saznanja o TiO₂, došlo se na ideju o diskretno uređenom rasporedu aktivne komponente na površini nosača čime bi prevazišao nedostatak loše provodljivosti nosača. U skladu sa ovim, može se izvesti zaključak da su rezultati u ovoj doktorskoj disertaciji originalni, inovativni i značajni sa naučnog aspekta. Sinteza materijala i njihova karakterizacija izvršeni su u Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, na Tehnološko-metalurškom fakultetu, u Institutu za tehnologiju metalurških procesa i reciklažu metala Tehničkog Univerziteta Severne Rajne-Vestfalije u Ahenu, Nemačka, u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”, na

Fakultetu kemijskog inženjerstva u Zagrebu i u Institutu „Jožef Stefan“ u Ljubljani. U izradi uzoraka novih kompozitnih materijala koji su predmet ispitivanja u eksperimentalnom delu ove disertacije, korišćeni su materijali svetski poznatih i priznatih proizvođača, visokog kvaliteta. Rezultati istraživanja ove doktorske disertacije značajno unapređuju postojeća naučna znanja iz oblasti elektrokatalitičkih kompozitnih materijala. Sagledavanjem ciljeva i postavljenih hipoteza u odnosu na dobijene rezultate, može se konstatovati da prikazana istraživanja u potpunosti zadovoljavaju kriterijume jedne doktorske disertacije. Uvidom u dostupnu literaturu iz predmetne oblasti, kao i u rezultate koji su dobijeni primenom adekvatne metodologije, može se konstatovati da su korišćene metode u skladu sa savremenim metodama i relevantnim standardima.

4.3. Verifikacija naučnih doprinosa

Kandidat Milica Košević je svoje rezultate potvrdila objavljinjem radova u časopisima i prezentovanjem na konferencijama. Iz disertacije su proistekla četiri rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), jedan rad u međunarodnom časopisu (M23), nekoliko saopštenja na domaćim i međunarodnim naučnim skupovima, kao i poglavje u monografiji.

Objavljeni naučni radovi i saopštenja kandidata proistekli iz disertacije:

M21a - Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti

1. **Milica Košević**, Srecko Stopic, Vesna Cvetković, Michael Schroeder, Jasmina Stevanović, Vladimir Panić, Bernd Friedrich, Mixed RuO₂/TiO₂ uniform microspheres synthesized by low-temperature ultrasonic spray pyrolysis and their advanced electrochemical performances, *Applied Surface Science*, 464 (2019) 1-9, doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.066, ISSN 0921-8831, IF(2019)=6,182.

2. **Milica Košević**, Nataša Vukićević, Srećko Stopić, Jasmina Stevanović, Bernd Friedrich, Vladimir Panić, Branislav Nikolić, Structure–Activity/Stability Correlations from the Electrochemical Dynamic Responses of Titanium Anode Coatings Formed of Ordered TiO₂@RuO₂ Microspheres, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (2018) J3363-J3370, doi:10.1149/2.0521815jes, ISSN 0013-4651, IF(2018)=3,405.

M21 – Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. **Milica Košević**, Srecko Stopic, Andreas Bulan, Jürgen Kintrup, Reiner Weber, Jasmina Stevanović, Vladimir Panić, Bernd Friedrich, A continuous process for the ultrasonic spray pyrolysis synthesis of RuO₂/TiO₂ particles and their application as a coating of activated titanium anode, *Advanced Powder Technology*, 28 (2017) 43-49, doi:10.1016/j.apt.2016.07.015, ISSN 0921-8831, IF (2017)=2,943.

2. **Milica G. Košević**, Milana M. Zarić, Srećko R. Stopić, Jasmina S. Stevanović, Thomas E. Weirich, Bernd G. Friedrich, Vladimir V. Panić, Structural and Electrochemical Properties of Nesting and Core/Shell Pt/TiO₂ Spherical Particles Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Metals*, 10 (2020) 11, doi:10.3390/met10010011, ISSN 2075-4701, IF(2019)= 2,117.

M23 – Rad u međunarodnom časopisu

1. **Milica Košević**, Gavrilo Šekularac, Ljiljana Živković, Vladimir Panić, Branislav Nikolić, TiO₂ From Colloidal Dispersion as Support in Pt/TiO₂ Nanocomposite for Electrochemical Applications, *Croatica Chemica Acta*, 90 (2017) 251–258, doi: 10.5562/cca31752, ISSN 0011-1643, IF(2017)=0,861.

Međunarodni nekategorisani časopis

1. **Milica Košević**, Gavrilo Šekularac, Vladimir Panić, On the stability of platinum-composite electrocatalysts prepared with different substrate materials, *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 6 (2016) 29-35, doi:10.5599/jese.269, ISSN 1847-9286.

M14 – Poglavlje u monografiji

Milica Košević, Vesna Pavelkić and Bernd Friedrich, Structural, electrocatalytic and capacitive properties of ruthenium/titanium-oxide based electrodes synthesized by novel methods in Metals and Metal-Based Electrocatalytic Materials for Alternative Energy Sources and Electronics, ed. Jasmina Stevanović, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY, USA, 2019, pp. 161-198; ISBN 978-153614663-9, e-ISBN 978-153614664-6

M34 - Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

1. **Milica Košević**, Srećko Stopić, Bernd Friedrich, Jasmina Stevanović, Vesna Pavelkić, Sanja Krstić, Vladimir Panić, Elektrokatalitička svojstva u reakcijama izdvajanja kiseonika i hlora i stabilnost titanijumskih anoda sa RuO₂/TiO₂ prevlakama dobijenih ultrazvučnom sprej pirolizom u elektrostatičkom polju, 18. Yucorr International Conference, Tara, 12-15.09. 2016, Serbian Society of Corrosion and Materials Protection (UISKoZaM), Beograd.

2. **Milica Košević**, Gavrilo Šekularac, Synthesis procedures and electrochemical properties of TiO₂ supported electrocatalysts of ordered structures, 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, Zagreb, Hrvatska, 08.07.2016, University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, 2016, 23.

3. **Milica Košević**, Sanja Stevanović, Gavrilo Šekularac, Vesna Pavelkić, Vladislava Jovanović, Vladimir Panić, Controlled Colloidal Synthesis and Basic Electrochemical Properties of TiO₂-Supported Pt, 5th Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe, Pravec, Bugarska, 07-11.06.2015, Academician Evgeni Budevski Institute of Electrochemistry, 118.

M63 - Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini

1. **Milica Košević**, Gavrilo Šekularac, Milka Vidović, Vladimir Panić, Spectrophotometric determination of Pt in Pt/TiO₂ composite catalyst, 52nd Meeting of the Serbian Chemical Society, Novi Sad, 29-30.05.2015, Srpsko hemijsko društvo, Beograd, 2015, 12.

3. **Milica Košević**, Gavrilo Šekularac, Ivana Drvenica, Aleksandar Dekanski, Branislav Nikolić, Vladimir Panić, Nanocrystalline ruthenium oxide coating on titanium, prepared by the sol-gel procedure from colloidal oxide dispersions synthesized in the microwave reactor, 53. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Kragujevac, 10-11.06.2016, Srpsko hemijsko društvo, Beograd, 2016, 37.

Ostali radovi kandidata:

M21 – Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. Gavrilo Šekularac, **Milica Košević**, Aleksandar Dekanski, Veljko Djokić, Matjaž Panjan, Vladimir Panić, High Energy/Power Supercapacitor Performances of Intrinsically Ordered Ruthenium Oxide Prepared through Fast Hydrothermal Synthesis, *ChemElectroChem*, 4 (2017), 2535-2541, doi: 10.1002/celc.201700609, ISSN 2196-0216, IF(2017)= 4,446.

M22 – Rad u istaknutom međunarodnom časopisu

1. Gavrilo Šekularac, **Milica Košević**, Ivana Drvenica, Aleksandar Dekanski, Vladimir Panić, Branislav Nikolić, Titanium coated with high-performance nanocrystalline ruthenium oxide synthesized by the microwave-assisted sol–gel procedure, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20 (2016) 3115–3123, doi: 10.1007/s10008-016-3343-z, ISSN 1432-8488, IF(2016)= 2,316.

M23 – Rad u međunarodnom časopisu

1. Denis Sačer, Magdalena Kralj, Suzana Sopčić, **Milica Košević**, Aleksandar Dekanski, Marijana Kraljić Roković, Supercapacitors based on graphene/pseudocapacitive materials, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 82 (2017) 411-416, doi: 10.2298/JSC170207027S, ISSN 0352-5139, IF(2017)= 0,923.

2. Vesna Pavelkić, Tanja Brdarić, Marija Petrović, Gavrilo Šekularac, **Milica Košević**, Lato Pezo, Marija Ilić, Application of Peleg model on mass transfer kinetics during osmotic dehydratation of pear cubes in sucrose solution, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 21, 2015, 485-492, doi:10.2298/CICEQ141014004P, ISSN 1451-9372, IF(2015)= 0,739.

M24 – Rad u domaćem časopisu međunarodnog značaja verifikovanog odlukom

1. **Milica Košević**, Vladimir Panić, Jelena Bajat, Vesna Mišković-Stanković, Impedansni odgovor aluminijuma sa zaštitnom prevlakom oksida cerijuma tokom izlaganja hloridnoj korozionoj sredini, *Zaštita Materijala*, 57 (2016) 305 – 313, doi:10.5937/ZasMat1602305K, ISSN 0351-9465.

M33 - Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

1. Marijana Pantović, Zoran Stević, Mirjana Rajačić-Vujasinović, Dejan Antić, **Milica Košević**, Gavrilo Šekularac, Marko Jonović, Computer system for electrochemical investigations of materials, 47th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, 04-06.10.2015, Mining and Metallurgy Institute Bor, Bor, 2015, 523-528.

M34 - Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

1. Aleksandar Dekanski, **Milica Košević**, Denis Sačer, Vladimir Panić, Physicochemical Characteristics and Pseudocapacitive Response of RuO₂/Reduced-Graphene-Oxide Composites Prepared by Microwave Assisted Hydrothermal Synthesis, 70th Annual Meeting of the International

Society of Electrochemistry, Book of Abstracts, International Society of Electrochemistry, pp. 575 - 575, Durban Južna Afrika, 4 - 9. Aug, 2019.

2. Denis Sačer, Magdalena Kralj, Suzana Sopčić, **Milica Košević**, Aleksandar Dekanski, Marijana Kraljić Roković, Microwave-assisted synthesis of graphene/SnO₂ composite material and its supercapacitive properties, 6th RSE-SEE Conference, Balaton, Mađarska, 11-15.6.2017, 2017, 125
3. Magdalena Kralj, Denis Sačer, Marijana Kraljić Roković, Suzana Sopčić, **Milica Košević**, Aleksandar Dekanski, Hidrotermalna sinteza kompozitnog materijala grafen/SnO₂ potpomognuta mikrovalovima i njegova superkapacitivna svojstva, 7th ISE Satellite Regional Symposium on Electrochemistry, Zagreb, Hrvatska, 07.07.2017, University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, 2017, 15-16
4. Gavrilo Šekularac, Aleksandar Dekanski , Vesna Pavelkić , Sanja Stevanović, **Milica Košević**, Saša Drmanić, Ivana Kostić, Vladimir Panić, Microwave Synthesis of Unusually-Shaped Crystalline RuO₂ Supercapacitor, 5th Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe, Pravec, Bugarska, 07-11.06.2015, Academician Evgeni Budevski Institute of Electrochemistry and Energy Systems Bulgarian Academy of Sciences, Sofija, Bugarska, 2015, 93
5. Gavrilo Šekularac, Aleksandar Dekanski, **Milica Košević**, Vladimir Panić, Microwave Synthesis of Crystalline RuO₂ Supercapacitor Materials, 5th Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe, Pravec, Bugarska, 07-11.06.2015, Academician Evgeni Budevski Institute of Electrochemistry, 228.

M63 - Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini

1. Gavrilo Šekularac, Aleksandar Dekanski, **Milica Košević**, Sanja Stevanović, Saša Drmanić, Ivana Kostić, Vladimir Panić, Pseudocapacitive characteristics of the unusually-shaped nano- crystalline ruthenium oxide prepared by hydrothermal synthesis in a microwave reactor, 52nd Meeting of the Serbian Chemical Society, Novi Sad, 29-30.05.2015, Srpsko hemijsko društvo, Beograd, 2015, 31.

M64 - Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu

1. **Milica Košević**, Vesna Radojević, Uticaj parametara procesa rasta kristala iz rastopa na oblik granice faza tečno-čvrsto, Druga konferencija mladih hemičara Srbije, Niš, 06-07.06.2014, Srpsko hemijsko društvo, Beograd, 2014, 142.

5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Rezultati istraživanja u okviru doktorske disertacije kandidata Milice Košević, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom „Sinteza i karakterizacija strukturno uređenih interaktivnih elektrokatalitičkih kompozita zasnovanih na oksidima metala i platini“, doprinose povećanju nivoa znanja o elektrokatalitičkim kompozitnim materijalima koji se koriste u reakcijama od značaja za industrijsku elektrohemiju i alternativne izvore energije.

Pregledom doktorske disertacije, Komisija je konstatovala da podneta doktorska disertacija ima sve neophodne sadržaje i rezultate, kao i da je izloženi materijal sistematizovan u dobro organizovane celine. Predmet i cilj istraživanja su jasno navedeni, a ostvareni rezultati i doprinos istraživanja su verifikovani kroz odgovarajući broj naučnih publikacija.

Na osnovu svega izloženog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta da prihvati ovaj Referat i da se doktorska disertacija pod nazivom „Sinteza i karakterizacija strukturno uređenih interaktivnih elektrokatalitičkih kompozita zasnovanih na oksidima metala i platini“, kandidata Milice Košević, dipl. inž. tehnologije, prihvati, izloži na uvid javnosti i nakon isteka zakonom predviđenog roka, uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu, te nakon završetka procedure, pozove kandidat na usmenu odbranu doktorske disertacije pred Komisijom u istom sastavu.

U Beogradu, 25.01.2021.

ČLANOVI KOMISIJE

.....
1. Dr Snežana Gojković, redovni profesor Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

.....
2. Dr Vladimir Panić, naučni savetnik Univerziteta u Beogradu,
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju –
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

.....
3. Dr Branimir Grgur, redovni profesor Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

.....
4. Dr Vladislava Jovanović, naučni savetnik u penziji Univerziteta u Beogradu,
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju –
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju