

Nastavno-naučnom veću
Tehnološko-metalurškog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata Milutina Smiljanića, dipl. inž. tehnologije.

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, od 09.07.2015. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Milutina Smiljanića, diplomiranog inženjera tehnologije, istraživača-saradnika u Institutu za nuklearne nauke Vinča, pod nazivom:

„ELEKTROHEMIJSKA KATALIZA REAKCIJE IZDVAJANJA VODONIKA NA MODIFIKOVANIM POVRŠINAMA ZLATA, PLATINE I PALADIJUMA”

Komisija je pregledala doktorsku disertaciju i podnosi Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta sledeći

IZVEŠTAJ

A. PRIKAZ SADRŽAJA DISERTACIJE

Doktorska disertacija Milutina Smiljanića pod naslovom „Elektrohemijska kataliza reakcije izdvajanja vodonika na modifikovanim površinama zlata, platine i paladijuma” napisana je na 164 strane A4 formata (sa proredom 1,5), sadrži 56 slika i jednu shemu. Tekst disertacije obuhvata sledeća poglavlja: Uvod (3 strane), Teorijski deo (40 strana), Eksperimentalni deo (7 strana), Rezultate i diskusiju (94 strane), Zaključak (2 strane), Literaturu (143 literaturna navoda, 13 strana), kratku Biografiju autora i Priloge (5 strana). Pored toga, postoji Izvod na srpskom i engleskom jeziku (po 2 strane), Sadržaj i Zahvalnica.

U Uvodu je dat osvrt na temu istraživanja i oblast rada, kao i predmet i cilj ove doktorske disertacije koji podrazumevaju elektrokatalizu reakcije izdvajanja vodonika na bimetalnim elektrodama sastavljenim od dva plemenita metala kao naprednim katalizatorima. Kao supstrati korišćeni su monokristal zlata orijentacije (111) (u daljem tekstu Au(111)) i polikristali platine i paladijuma (u daljem tekstu Pt(poly) i Pd(poly), dok su kao depoziti korišćeni Pd i Rh. Odabranom metodom spontane depozicije pripremljeni su bimetalni sistemi Pd/Au(111), Rh/Au(111), Pd/Pt(poly), Rh/Pt(poly) i Rh/Pd(poly), koji su detaljno strukturno i elektrohemijski okarakterisani, a zatim ispitani i kao elektrokatalizatori za reakciju izdvajanja vodonika u kiseloj i alkalnoj sredini.

Teorijski deo disertacije je podeljen na šest tematskih celina: Elektrohemijske reakcije i elektrokataliza, Brzina elektrohemijske reakcije, Elektrohemijska reakcija izdvajanja vodonika, Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika, Priprema bimetalnih elektroda i Bimetalne elektrode na kojima je ispitivana elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika. Prve dve celine obuhvataju pregled važnijih pojmova u elektrohemiji i elektrokatalizi, kao i izvođenja fundamentalnih jednačina u oblasti kinetike elektrohemijskih reakcija. Treća celina je vezana za mehanizam reakcije izdvajanja vodonika, dok je u četvrtoj celini naglašen značaj bimetalnih elektroda u elektrokatalizi ispitivane reakcije izdvajanja vodonika. U petoj celini je pažnja posvećena metodama koje se najčešće primenjuju za pripreme bimetalnih elektrodnih površina u elektrokatalizi i načinima rasta deponovanih slojeva metala. Šesta celina teorijskog dela sadrži detaljan pregled literature dostupne o bimetalnim elektrodnim sistemima koji su ispitani u okviru disertacije kao unapređeni elektrokatalizatori za reakciju izdvajanja vodonika.

Eksperimentalni deo obuhvata opis procedura vezanih za pripremu, površinsku i elektrohemijsku karakterizaciju bimetalnih elektroda, kao i ispitivanje katalitičkih svojstava za reakciju izdvajanja vodonika. Za praćenje procesa spontane depozicije i ispitivanje elektrohemijskih i katalitičkih svojstava bimetalnih nanostrukture su upotrebljene klasične elektrohemijske tehnike. Strukturne osobine bimetalnih elektrokatalizatora su okarakterisane tehnikom mikroskopije atomskih sila, koja je nešto detaljnije opisana u ovom poglavlju.

Poglavlje Rezultati i diskusija se sastoji iz pet celina, u kojima su detaljno prikazani i analizirani dobijeni rezultati za svaki pojedinačni bimetalni sistem.

U prvom delu su dati rezultati strukturne i elektrohemijske karakterizacije sistema Pd/Au(111) pripremljenog spontanom depozicijom, kao i ispitivanja katalitičkih svojstava ovih bimetalnih elektroda za reakciju izdvajanja vodonika u kiseloj i alkalnoj sredini. Različita vremena spontanog deponovanja omogućila su dobijanje Pd/Au(111) elektroda sa različitim pokrivenostima Pd-om, koje su potom karakterisane mikroskopijom atomskih sila na vazduhu, čime je omogućen uvid u strukturne osobine Pd/Au(111) elektroda, od kojih su najbitnije dimenzije i distribucija Pd ostrva i pokrivenost supstrata depozitom. Elektrohemijska karakterizacija i ispitivanje katalitičkih svojstava Pd/Au(111) elektroda za izdvajanje vodonika je vršeno u rastvorima sumporne kiseline i natrijum hidroksida je izvedeno klasičnim elektrohemijskim tehnikama ciklične i linearne voltametrije.

Drugi deo sadrži rezultate analognih ispitivanja sprovedenih na Rh/Au(111) elektrodama dobijenim spontanom depozicijom pri različitim vremenima. Mikroskopijom atomskih sila je i u ovom slučaju analizirana površinska struktura bimetalnog sistema, dok su za elektrohemijsku karakterizaciju korišćene iste tehnike kao i u prethodnom slučaju.

Treći deo poglavlja Rezultati i diskusija je posvećen ispitivanju katalize reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Pt(poly), koje je obuvatalo paralelan eksperimentalni rad kao i u slučaju kada je Au(111) korišćen kao supstrat.

Četvrti deo obuhvata paralelna ispitivanja na sistemu Rh/Pt(poly), što je posebno značajan ako se ima u vidu činjenica da do sada nije bilo eksperimentalnih ili teorijskih podataka o aktivnosti ovog bimetalnog sistema za reakciju izdvajanja vodonika.

U petom delu ovog poglavlja je dato ispitivanje strukturnih, elektrohemijskih i katalitičkih svojstava sistema Rh/Pd(poly). Imajući u vidu rezultate koji su pokazali da oba metala pokazuju dobar katalitički efekat kada se koriste kao depoziti, ispitivanje izdvajanja vodonika na bimetalnim Rh/Pd(poly) elektrodama se nametnulo kao interesantan i izazovan zadatak, čime je ujedno zaokružena celina na kojoj se bazira ova teza.

U poglavlju Zaključak su jasno i pregledno sumirani dobijeni rezultati.

Navedena literatura (143 citata) obuhvata relevantne radove iz oblasti istraživanja i pokriva sve delove disertacije.

Disertacija sadrži još i kratku biografiju kandidata, izjavu o autorstvu, izjavu o istovetnosti štampane i elektronske verzije rada i izjavu o korišćenju.

B. KRATAK OPIS POSTIGNUTIH REZULTATA

Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika je veoma značajna tema, s obzirom da se vodonik smatra energentom budućnosti i od velikog je značaja za tehnologiju gorivnih ćelija. Pronalaženje aktivnijih elektrodnih materijala za izdvajanje vodonika je od ključnog značaja za masovnu proizvodnju vodonika elektrolizom vodenih rastvora, čime bi industrijsko dobijanje vodonika postalo nezavisno od fosilnih goriva, čije su zalihe na izmaku. U ovoj oblasti su posebno atraktivni bimetalni elektrodni materijali, koji poseduju drugačija, a često i poboljšana elektrohemijaska i katalitička svojstva u odnosu na oba konstitutivna metala, što se najčešće može tumačiti elektronskim i geometrijskim efektom koji se javljaju usled kontakta dvaju različitih metala. Bimetalne elektrode se mogu pripremiti na različite načine, među kojima se po svojoj jednostavnosti i brzini izdvaja spontana depozicija, koja je korišćena tokom izrade ove disertacije. Kao supstrati odabrani su monokristal zlata orijentacije (111) i polikristali platine i paladijuma, dok su kao depoziti korišćeni Pd i Rh. Kombinacijom navedenih supstrata i depozita pripremljeno je pet različitih bimetalnih sistema: Pd/Au(111), Rh/Au(111), Pd/Pt(poly), Rh/Pt(poly) i Rh/Pd(poly).

Sve pripremljene bimetalne elektrode, kao i nemodifikovani supstrati, su odmah nakon završetka spontane depozicije okarakterisane mikroskopijom atomskih sila na vazduhu, čime je omogućen uvid u strukturna i površinska svojstva ovih nanostrukture. Tokom izrade disertacije je po prvi put u elektrokatalizi upotrebljen fazni način rada mikroskopa atomskih sila za karakterizaciju bimetalnih elektroda. Ovaj način snimanja je osetljiv na hemijski sastav, tako da omogućava jasnu diferencijaciju različitih faza prisutnih na površini uzorka. U slučaju bimetalnih elektroda ispitivanih u okviru disertacije, fazni način rada je omogućio jasno razlikovanje deponovanih metalnih nanoostrva od podloge i precizno određivanje pokrivenosti. Proces spontane depozicije je okarakterisan praćenjem promene potencijala otvorenog kola. Elektrohemijaska karakterizacija je vršena cikličnom voltametrijom u rastvorima sumporne kiseline i natrijum hidroksida, dok je linearna voltometrija u istim elektrolitima korišćena za ispitivanje aktivnosti bimetalnih struktura za izdvajanje vodonika. Rezultati elektrohemijske i površinske karakterizacije su diskutovani u vezi sa katalitičkim efektom za reakciju izdvajanja vodonika, gde je pokazano da struktura i dimenzije deponovanih nanoostrva imaju značajan uticaj na aktivnost bimetalnih elektroda.

Eksperimentalna ispitivanja tokom izrade disertacije su započeta na sistemu Pd/Au(111), koji je pokazao značajno unapređenje katalitičkog efekta za izdvajanje vodonika

od nemodifikovanog Au(111) supstrata. Podstaknuti dobrim rezultatima za sistem Pd/Au(111) i teorijskim kalkulacijama po kojima bi sistem Rh/Au(111) trebao da bude veoma aktivan za izdvajanje vodonika, eksperimentalni rad je dalje nastavljen u tom pravcu. Dobijeni rezultati su pokazali da su bimetalne Rh/Au(111) elektrode aktivnije od Pd/Au(111) elektroda, kao i da je njihova aktivnost bliska aktivnosti Pt, za koju je poznato da je najaktivniji metal za izdvajanje vodonika. Ovi rezultati dobijaju na značaju ako se ima u vidu da do sada nije bilo eksperimentalnih podataka na temu aktivnosti Rh/Au sistema za reakciju izdvajanja vodonika, kao i da je na ovaj način istaknuta potreba za uspostavljanjem jače veze između teorijske i eksperimentalne elektrohemije, odnosno elektrokatalize.

Unapređenje katalitičke aktivnosti platine za izdvajanje vodonika je samo po sebi veoma atraktivan i izazovan zadatak. Bimetalni sistemi Pd/Pt(poly) i Rh/Pt(poly) su pokazali veću aktivnost od osnovne Pt(poly) elektrode u alkalnoj sredini, što ih čini veoma zanimljivim u ovoj oblasti. Kao i u prethodnom slučaju kada je zlato korišćeno kao supstrat, sistem Rh/Pt(poly) je pokazao veću aktivnost od sistema Pd/Pt(poly).

Reakcija izdvajanja vodonika je ispitana i na sistemu Rh/Pd(poly), koji je apostrofiran na osnovu teorijskih kalkulacija kao veoma aktivan za ovu reakciju, dok eksperimentalnih studija na ovu temu nije bilo. Dobijeni rezultati su pokazali da depozicija Rh značajno doprinosi poboljšanju aktivnosti Pd-a za ispitivanu reakciju, tako da je i ovaj bimetalni sistemu vredan pažnje u budućnosti u ovoj oblasti. Rad na ovom sistemu je potvrdio da u modernoj elektrohemiji teorijske studije mogu uspešno usmeriti eksperimentalni rad.

C. UPOREDNA ANALIZA REZULTATA KANDIDATA SA REZULTATIMA IZ LITERATURE

Reakcija izdvajanja vodonika je svakako jedna od najšire proučavanih elektrohemijskih reakcija, kako sa praktičnih tako i sa fundamentalnih aspekata. Poznato je da se vodonik trenutno uglavnom industrijski dobija iz metana, ugljovodonika ili nafte, dok se samo zanemarljivo malim procentom proizvodi metodama elektrolize vodenih rastvora (oko 5-10%). Poboljšanje efikasnosti elektrolize je glavna prepreka masovnijoj proizvodnji vodonika ovim putem, i značajni naponi istraživačke zajednice širom sveta su usmereni u pravcu dobijanja aktivnijih elektrodnih materijala za izdvajanje vodonika. U ovoj oblasti su posebno atraktivne bimetalne elektrode koje često imaju poboljšana elektrohemijska i

elektrokatalitička svojstva od oba pojedinačna metala, usled delovanja geometrijskog i elektronskog efekta jednog metala na drugi.

Predmet istraživanja sprovedenih u okviru izrade ove disertacije obuhvata pripremu i karakterizaciju bimetalnih elektroda sastavljenih od dva plemenita metala i ispitivanja katalitičkih svojstava različitih nanostrukture za reakciju izdvajanja vodonika u kiselj i alkalnoj sredini. U disertaciji su ispitani bimetalni sistemi Pd/Au(111), Rh/Au(111), Pd/Pt(poly), Rh/Pt(poly) i Rh/Pd(poly), pri čemu treba napomenuti da su po prvi put u elektrokatalizi reakcije izdvajanja vodonika korišćeni sistemi Rh/Au(111), Rh/Pt(poly) i Rh/Pd(poly).

Ostvareni rezultati tokom izrade disertacije su u saglasnosti sa prethodnim eksperimentalnim i teorijskim studijama, prema kojima kombinacija dva plemenita metala često pokazuje unapređena katalitička svojstva za reakciju izdvajanja vodonika. Pokazano je da elektronski i geometrijski efekat supstrata na deponovana nanoostrva utiču na katalitički efekat bimetalnih nanostrukture, pri čemu značajnu ulogu imaju dimenzije ostrva. Eksperimentalna ispitivanja na sistemima Pd/Au(111) i Pd/Pt(poly) su u skladu sa prethodno objavljenim studijama na istim sistemima pripremljenim drugačijim tehnikama, po kojima depozicija Pd na ove supstrate doprinosi poboljšanju aktivnosti za izdvajanje vodonika. U slučajevima sistema Rh/Au(111) i Rh/Pd(poly) dobijeni rezultati potvrđuju teorijski predviđenu visoku aktivnost ovih sistema za reakciju izdvajanja vodonika. U okviru ove disertacije, bimetalni sistem Rh/Pt(poly) je po prvi put ispitan u oblasti elektrokatalize reakcije izdvajanja vodonika, pri čemu je takođe zapaženo poboljšanje katalitikog efekta platine. Može se konstatovati da rezultati dobijeni tokom izrade ove disertacije predstavljaju doprinos razumevanju katalitičkih osobina bimetalnih nanostrukture i ukazuju na sisteme sa unapređenim katalitičkim svojstvima za izdvajanje vodonika kojima bi u budućnosti trebalo pokloniti značajniju pažnju u ovoj oblasti.

D. OBJAVLJENI I SAOPŠTENI RADOVI KOJI ČINE DEO DISERTACIJE

Iz disertacije su do sada proizašla četiri rada publikovana u međunarodnim časopisima kategorija M21 i M22.

1. Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu - M21

1. **Milutin Smiljanić**, Irina Srejić, Branimir Grgur, Zlatko Rakočević, Svetlana Štrbac, Catalysis of hydrogen evolution on different Pd/Au(111) nanostructures in alkaline solution, *Electrochimica Acta* 88 (2013) 589– 596, ISSN: 0013-4686, (IF = 4,504).
2. **M. Smiljanić**, I. Srejić, B. Grgur, Z. Rakočević, S. Štrbac, Hydrogen evolution on Au(111) catalyzed by rhodium nanoislands, *Electrochemistry Communications* 28 (2013) 37–39, ISSN: 1388-2481, (IF = 4,847).
3. **M. Smiljanić**, Z. Rakočević, A. Maksić, S. Štrbac, Hydrogen Evolution Reaction on Platinum Catalyzed by Palladium and Rhodium Nanoislands, *Electrochimica Acta* 117 (2014) 336– 343, ISSN: 0013-4686, (IF = 4,504).

2. Rad u istaknutom međunarodnom časopisu – M22

1. **Milutin Smiljanić**, Irina Srejić, Branimir Grgur, Zlatko Rakočević, Svetlana Štrbac, Catalysis of Hydrogen Evolution on Au(111) Modified by Spontaneously Deposited Pd Nanoislands, *Electrocatalysis* 3 (2012) 369-375, ISSN: 1868-2529, (IF = 2,367).

E. ZAKLJUČAK KOMISIJE

Na osnovu izloženog materijala se može zaključiti da doktorska disertacija kandidata Milutina Smiljanića, pod naslovom „Elektrohemijska kataliza reakcije izdvajanja vodonika na modifikovanim površinama zlata, platine i paladijuma” predstavlja značajan i originalan naučni doprinos u oblasti elektrokatalize reakcije izdvajanja vodonika na bimetalnim elektrodama sastavljenim od dva plemenita metala. U okviru ove disertacije, reakcija izdvajanja vodonika je ispitana na pet različitih bimetalnih sistema dobijenim spontanom depozicijom, od kojih su tri sistema po prvi put korišćeni kao elektrokatalizatori za ovu reakciju. Disertacija daje značajan doprinos razumevanju katalitičkog efekta bimetalnih nanostrukture, kao i povezivanju površinskih, odnosno strukturnih svojstava bimetalnih elektrodnih površina sa katalitičkim efektom za reakciju izdvajanja vodonika. Rezultati istraživanja sadržani u ovoj doktorskoj disertaciji su do sada valorizovani u četiri rada publikovana u međunarodnim časopisima (M21 i M22).

Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da podnetu doktorsku disertaciju Milutina Smiljanića pod naslovom „Elektrohemijska kataliza reakcije izdvajanja vodonika na modifikovanim površinama zlata, platine i paladijuma” prihvati, izloži na uvid javnosti i nakon isteka zakonom predviđenog

roka uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu, te da nakon završetka ove procedure pozove kandidata na usmenu odbranu disertacije pred komisijom u istom sastavu.

Beograd, 01.09.2015.

Članovi komisije:

Prof. dr Branimir Grgur, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Svetlana Štrbac, naučni savetnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Dr Zlatko Rakočević, naučni savetnik
Institut za nuklearne nauke Vinča

Prof. dr Milica Gvozdenović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet