

Датум: 17.9.2015.
Захтев број: 950/2

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на реферат о урађеној докторској дисертацији за кандидата магистра наука који брани дисертацију према ранијим прописима

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

КАНДИДАТ: Небојша, Игор, Поткоњак

пријавио је докторску дисертацију под називом:

Струјни електрохемијски осцилатор: бакар-трифлуоросирћетна киселина

из научне области: Физичка хемија – периодичне реакције

Универзитет је дана 26.12.2011. својим актом под бр. 02 број: 06-8478/20МЦ дао сагласност на предлог теме докторске дисертације која је гласила:

Струјни електрохемијски осцилатор: бакар-трифлуоросирћетна киселина

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације образована је на седници одржаној 14.5.2015.,

одлуком факултета под бр. 529 од 15.9.2015, у саставу:

- | Име и презиме члана
комисије | звање | научна област | Установа у којој је
запослен |
|---|-------|---------------|---------------------------------|
| 1. <u>Драгица Минић, редовни професор, Физичка хемија – електрохемија и физичка хемија материјала, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду, у пензији од 26. септембра 2014.</u> | | | |
| 2. <u>Драгомир Станисављевић, редовни професор, Физичка хемија – биофизичка хемија и динамика нелинеарних процеса, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду</u> | | | |
| 3. <u>Никола Вукелић, ванредни професор, Физичка хемија – контрола и заштита животне средине, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду</u> | | | |
| 4. <u>Зоран Николић, доцент, Физика – примењена физика, Физички факултет, Универзитет у Београду</u> | | | |
| 5. <u>Жељко Чупић, научни саветник, Физичка хемија-биофизичка и динамика нелинеарних процеса, ИХТМ</u> | | | |

Напомена: уколико је члан Комисије у пензији навести датум пензионисања.

Наставно-научно веће факултета прихватило је реферат Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације на седници одржаној дана 17.9.2015.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

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

Datum: 17.9.2015.

Broj: 950

Na osnovu članova 103. i 104. Statuta Univerzitet u Beogradu - Fakulteta za fizičku hemiju, Nastavno-naučno veće Fakulteta, na X redovnoj sednici, održanoj 17.9.2015. godine, donosi sledeću

O D L U K U

1.- Prihvata se pozitivni izveštaj Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata **mr fiz.-hem. Nebojše Potkonjaka**, pod nazivom: „**Strujni elektrohemijski oscilator: bakar-trifluorosirćetna kiselina**“, Komisija u sastavu:

- 1) dr Dragica Minić, redovni profesor u penziji od 26.10.2014, Fakultet za fizičku hemiju,
- 2) dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor, Fakultet za fizičku hemiju,
- 3) dr Nikola Vukelić, vanredni profesor, Fakultet za fizičku hemiju,
- 4) dr Zoran Nikolić, docent, Fizički fakultet,
- 5) dr Željko Čupić, naučni savetnik, IHTM.

2.- Univerzitet je, dana 26.12.2011. godine, svojim aktom 02 broj: 06-8478/20MC od 26.12.2011. godine, dao saglasnost na predlog teme doktorske disertacije koja je glasila: „**Strujni elektrohemijski oscilator: bakar-trifluorosirćetna kiselina**“ .

3.- Objavljeni rezultati koji čine deo doktorske disertacije:

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M₂₁)

- 1) **N.I. Potkonjak**, T.N. Potkonjak, S.N. Blagojević, B. Dudić, D.V. Randjelović, Current oscillations during the anodic dissolution of copper in trifluoroacetic acid. *Corrosion Science* 52 (2010) 1618-1624.
- 2) **N.I. Potkonjak**, Z. Nikolić, S.R. Anić, D.M. Minić, Electrochemical oscillations during copper electrodisolution/passivation in trifluoroacetic acid induced by current interrupt method. *Corrosion Science* 83 (2014) 355-358.

Rad u međunarodnom časopisu (M₂₃)

- 1) **N. Potkonjak**, Lj. Kolar-Anić, T. Potkonjak, S.N. Blagojević, S. Anić, Oscillatory phenomena during anodic copper electrodisolution in trifluoroacetic acid solution. *Materials Science Forum* 518 (2006) 301-306.

4.- Izveštaj Komisije za ocenu i odbranu o urađenoj doktorskoj disertaciji dostavlja se Univerzitetu u Beogradu – Veću naučnih oblasti prirodnih nauka, radi davanja saglasnosti na isti.

5.- Po dobijenoj saglasnosti iz tačke 2., kandidat može da pristupi odbrani doktorske disertacije.

Odbrana doktorske disertacije je javna. Datum i mesto odbrane se oglašavaju na Web lokaciji Fakulteta i oglasnoj tabli Fakulteta, najmanje tri dana pre odbrane.

Doktorska disertacija se brani pred komisijom, koja po završenoj odbrani ocenjuje kandidata, utvrđujući da je "odbranio" ili "nije odbranio" disertaciju.

Odluku dostaviti:

- kandidatu,
- Komisiji,
- Stručnom veću
Univerziteta,
- Arhivi Fakulteta.

D e k a n
Fakulteta za fizičku hemiju

Prof. dr Šćepan Miljanić

PREDMET: Izveštaj Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Nebojše Potkonjaka, magistra fizičkohemijjskih nauka

Odlukom Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, sa XIII redovne sednice održane 14. 05. 2015. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Nebojše Potkonjaka, magistra fizičkohemijjskih nauka, pod naslovom:

**„STRUJNI ELEKTROHEMIJSKI OSCILATOR: BAKAR-
TRIFLUOROSIRĆETNA KISELINA”**

Kandidat Nebojša Potkonjak prijavio je izradu doktorske disertacije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu 15. 11. 2011. godine. Izrada disertacije pod navedenim naslovom odobrena je odlukom Nastavno-naučnog veća sa III redovne sednice održane 14. 12. 2011. godine. Saglasnost na predlog teme doktorske disertacije kandidata mr Nebojše Potkonjaka data je na sednici Veća naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu, koja je održana 26. 12. 2011. godine. Nakon pregleda doktorske disertacije podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći Izveštaj.

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja doktorske disertacije

Doktorska disertacija kandidata mr Nebojše Potkonjaka pod navedenim naslovom predstavljena je na 99 strana kucanog teksta i sadrži sledeće celine: **Rezime**, **Abstrakt**,

Sadržaj, Opšti deo (poglavlje 1, 20 strana), **Materijali i eksperimentalne procedure** (poglavlje 2, 3 strane), **Rezultati i diskusija** (poglavlje 3, 54 strana), **Zaključak** (poglavlje 4, 2 strane), **Literatura** (poglavlje 5, 14 strana), **Prilozi** (prilog A, Objavljeni naučni radovi iz oblasti disertacije, prilog B, Biografija autora, prilog 1; Izjava o autorstvu, Prilog 2, Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije, Prilog 3, Izjava o korišćenju).

Doktorska disertacija sadrži ukupno 50 slika (8 slika u poglavlju Opšti deo i 42 slike u poglavlju Rezultati i diskusija) i 6 tabela koje se nalaze u poglavlju Rezultati i diskusija. Doktorska disertacija sadrži ukupno 145 literaturna navoda.

U poglavlju **Opšti deo** definisani su osnovni pojmovi od značaja za razumevanje fenomena samoorganizacije u elektrohemijским sistemima. Pored toga, detaljno je prikazana kategorizacija oscilatornih elektrohemijških sistema, sa posebnim osvrtom na grupu elektrohemijških oscilatora kojoj pripada oscilator koji je predmet ove doktorske disertacije (Cu|CF₃COOH oscilator). Takođe, dat je kratak pregled kontrolnih parametara u odnosu na koje se vrše ispitivanja i bifurkaciona analiza oscilatornih elektrohemijških sistema. Posebno su razmotrene teorijske osnove elektrohemijških oscilacija. U okviru ovog poglavlja navedna su značajna svojstva trifluorosirćetne kiseline. Na kraju Opšteg dela jasno su istaknuti osnovni ciljevi doktorske disertacije.

U poglavlju **Materijali i eksperimentalne procedure** date je spisak korišćenih hemikalija, materijala i instrumenata. Detaljno su opisane procedure pripreme bakarnih elektroda korišćenih pri elektrohemijškim merenjima, kao i postupci njihovog izvođenja. Takođe, dat je opis rendgeno-difrakcione analize, kao i opis analize morfologije površine bakarnih elektroda primenom mikroskopije atomskih sila (eng. atomic force microscopy).

U poglavlju **Rezultati i diskusija** predstavljeni su i prodiskutovani rezultati dobijeni tokom izrade disertacije. Ovo poglavlje obuhvata devet celina (delova). U prvom delu date su opšte karakteristike strujnog elektrohemijškog oscilatora Cu|1M CF₃COOH, što obuhvata identifikaciju bifurkacionih tačaka kao i elemente bifurkacione analize. U drugom delu razmotrene su opšte karakteristike struja-potencijal (*I-E*) polarizacione krive Cu|1MCF₃COOH sistema, pri čemu su detaljno opisane sve karakteristične oblasti polarizacione krive, uključujući i oblast potencijala u kojoj se detektuju strujne oscilacije. U trećem delu prikazani su rezultati rendgeno-difrakcione analize bakarne elektrode koja je bila potenciodinamički polarizovana do potencijala čije se vrednosti nalaze unutar

oscilatorne oblasti. Četvrti deo bavi se ispitivanjem morfoloških promena na površini bakarnih elektroda do kojih dolazi kada su elektrode bile potenciodinamički polarizovane do različitih potencijala koji su se nalazili u određenim, karakterističnim oblastima polarizacione krive. U petom delu razmotren je uticaj termičkog tretmana na karakteristične oblasti $I-E$ polarizacione krive, koje su dobijene pri anodnom rastvaranju bakarne elektrode u 1M CF_3COOH ; pri čemu je poseban naglasak dat analizi efekta temperaturnog tretmana na strujne oscilacije. U šestom delu dat je prikaz izračunatih prividnih energija aktivacije različitih procesa koji svojom dinamikom određuju elektrohemijski odgovor sistema, što uključuje i složene procese koji dovode do generisanja strujnih oscilacija. Sedmi deo obuhvata analizu primene elektrohemijske impedansne spektroskopije u dijagnostici stabilnosti elektrohemijskog sistema $Cu|1M CF_3COOH$. U osmom delu razmotren je uticaj uvođenja spoljašnjeg otpora, serijski vezanog u električno kolo elektrohemijskog sistema $Cu|1MCF_3COOH$, na položaj bifurkacionih tačaka uočenih na $I-E$ polarizacionim krivama. U devetom delu analiziran je uticaj strujno-prekidne metode kompenzacije omskog pada potencijala, na oblik $I-E$ polarizacione krive anodnog rastvaranja bakra u 1M CF_3COOH , sa posebnim osvrtom na kompleksan karakter dobijenih elektrohemijskih oscilacija.

U poglavlju **Zaključak** sumirani su rezultati doktorske disertacije.

B. Opis rezultata

U okviru ove doktorske disertacije primenom potenciodinamičkih metoda: voltometrije sa linearnom promenom potencijala i ciklične voltetrije ispitivano je anodno rastvaranje bakra u jednomolarnom rastvoru trifluorosirćetne kiseline (CF_3COOH). Pokazano je da ispitivani elektrohemijski sistem ($Cu|1M CF_3COOH$) generiše strujne oscilacije u određenoj oblasti anodnih potencijala. Na ovaj način je utvrđeno da se ispitivani sistem može okarakterisati kao strujni elektrohemijski oscilator. Ustanovljeno je da ispitivani elektrohemijski oscilator, pripada grupi *anodnih oscilatora*, gledano u odnosu na dominantan proces; tj. grupi *N-NDR oscilatora*, gledano sa aspekta položaja oscilatorne oblasti na polarizacionoj krivi.

Na osnovu analize $I-E$ karakteristike polarizacione krive, izvršena je njena podela na sledeće oblasti: Tafelova oblast, oblast uticaja omskog pada potencijala, oblast strujnog pika, oblast negativnog diferencijalnog otpora, oscilatorna oblast i oblast granične struje. Primenom Tafelove analize, pokazano je da se anodno rastvaranje bakra u 1M CF_3COOH odigrava preko jednoelektronskog mehanizma. Na osnovu linearne zavisnosti struje od potencijala, unutar oblasti uticaja omskog otpora elektrolita, izračunata je vrednost navedene veličine koja iznosi 15,97 Ω .

Oscilatorna oblast (oblast OsS) se nalazi između dve oblasti stabilnih stacionarnih stanja, i to između oblasti SSS1 koja se nalazi na nižim potencijalima gledano u odnosu na oblast OsS, i oblasti SSS2 koje se nalazi na višim potencijalima. Primenom ciklične voltometrije utvrđeno je da se na prelazu SSS1 \leftrightarrow OsS javlja izrazito mali histerezis, širine 5 mV, dok širina histerezisa na prelazu OsS \leftrightarrow SSS2 iznosi 34 mV. Na osnovu bifurkacione analize utvrđeno je da se bifurkacija prelaza SSS1 \rightarrow OsS može klasifikovati kao *superkritična Hopfova bifurkacija*, sa druge strane *homoklinična bifurkacija* karakteriše prelaz OsS \rightarrow SSS2.

Na osnovu rendgeno-difrakcione analize bakarne elektrode koja je bila izložena potencijalima unutar oscilatorne oblasti, ustanovljeno je da refleksije koje se nalaze na difrakcionim uglovima $2\theta = 43,44^\circ, 50,55^\circ, 74,32^\circ$ i $90,02^\circ$, pripadaju metalnom bakru, pri čemu se ne uočavaju karakteristične refleksije oksida bakra. Pojava refleksije na $2\theta = 7,95^\circ$, koja nije moga biti indeksirana, ukazuje na prisustvo faze koja ima veliku elementarnu ćeliju. Na osnovu analognog ponašanja sličnih sistema ova refleksija može se pripisati prisustvu soli u čijem sastavu se nalaze kupro (ili kupri) joni i joni trifluoroacetata.

Primenom mikroskopije atomskih sila izvršeno je ispitivanje površine bakarnih elektroda koje su bile izložene različitim potencijalima unutar i van oscilatorne oblasti. Dobijeni rezultati su ukazali na pojavu mikro-porozne strukture površine elektrode koja je bila izložena uticaju potencijala unutar oscilatorne oblasti, što je ukazalo na tačkastu (piting) koroziju. Izgled površine elektroda koje su bile izložene potencijalima van oscilatorne oblasti upućuje da na datim potencijalima dolazi do opšte korozije.

Uticaj zagrevanja na potenciodinamičko anodno rastvaranje bakarne elektrode u 1M CF_3COOH praćen je u širokom temperaturskom intervalu, od $5^\circ C$ do $55^\circ C$. Ustanovljeno je da se strujne oscilacije javljaju u temperaturskom intervalu 5 - $52^\circ C$, a izostaju na $55^\circ C$.

Prividna energija aktivacije strujnih oscilacija, dobijena preko Arenijusovske zavisnosti maksimuma strujne oscilacije najbliže prelazu OsS \leftrightarrow SSS2, je iznosila $19,7 \pm 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nakon toga izvršeno je poređenje ove prividne energije aktivacije sa prividnim energijama aktivacije ostalih procesa, koji karakterišu pojedine oblasti uočene na *I-E* polarizacionim krivama Cu|1M CF₃COOH sistema.

Ispitivanjem stabilnosti Cu|1M CF₃COOH sistema primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije utvrđeno je da se bifurkacija Hopfovog tipa nalazi na prelazu SSS1 \leftrightarrow OsS. Takođe, primenom navedene metode određen je omski otpor elektrolita (1M CF₃COOH) koji je iznosio 15,99 Ω .

Praćen je uticaj uvođenja spoljašnjeg otpora, redno vezanog preko bakarne electrode u električno kolo kojem pripada ispitivan Cu|1M CF₃COOH sistem. Ustanovljeno je da sa povećanjem vrednosti otpora dolazi do linearnog pomeranja bifurkacionih tačaka ka višim vrednostima potencijala, pri čemu se uočava tendencija postepenog sužavanja oscilatorne oblasti i pojava bistabilnosti.

Na osnovu uticaja strujno-prekidne kompenzacione metode na izgled *I-E* polarizacione krive, zaključeno je da navedena metoda kao perturbaciona metoda, pruža mogućnost ispitivanja stabilnosti elektrohemijskih sistema. Na ovaj način je uvedena potpuno nova metoda ispitivanja stabilnosti elektrohemijskih sistema.

C. Uporedna analiza rezultata doktorske disertacije sa rezultatima iz literature

Oscilatorni elektrohemijski sistem Cu|CF₃COOH je nov elektrohemijski oscilator, i zajedno sa Cu|CCl₃COOH oscilatorom (Li i koautori, J. Serb. Chem. Soc. 69, 2004, 33-42) čini zasebnu podgrupu elektrohemijskih oscilatora tipa Cu|R-COOH, gde R predstavlja sledeće funkcionalne grupe: CCl₃- ili CF₃-. Sa aspekta elektrokorozijske, ispitivani sistem Cu|1M CF₃COOH je potpuno nov elektrohemijski sistem koji do sad nije bio ispitivan. Dobijeni rezultati koji proizilaze iz Tafelove analize, korelirani su sa literaturnim podacima vezanim za ispitivanja elektrohemijske korozijske bakra u drugim korozivnim sredinama. Eksperimentalno dobijen trend sužavanja oscilatorne oblasti sa povećanjem vrednosti

spoljašnjeg otpora, kao i pojave bistabilnosti, potvrđuje rezultate analize linearne stabilnosti modela koji važi za N-NDR elektrohemijske oscilatore.

Literaturni podaci ukazuju da se superkritična *Hopfova bifurkacija* na prelazu SSS1 \leftrightarrow OsS kao i *homoklinična bifurkacija* na prelazu OsS \leftrightarrow SSS2 (što je detektovano kod ispitivanog Cu|1M CF₃COOH oscilatora) se zapažaju i kod drugih elektrohemijskih oscilatora kod kojih se takođe u osnovi nalaze procesi anodnog rastvaranja i pasivacije (Koper, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94, **1998** 1369-1378; Sazou i Pagitsas, Electrochim. Acta 40 (1995) 755-766; Sazou i Pagitsas, J. Electroanal. Chem. 451, **1998**, 77-87).

U naučnoj literaturi se ispitivanje morfologije površine metalnih elektroda izloženih anodnim potencijalima unutar oscilatorne oblasti najčešće prati primenom skenirajuće elektronske mikroskopije. U ovoj disertaciji je pokazano da se ovakve promene uspešno mogu pratiti primenom mikroskopije atomskih sila, pri čemu se jasnije uočava mikro-porozna struktura površine bakarne elektrode.

Postupak izračunavanja prividne energije aktivacije strujnih oscilacija, preko Arenijusovske zavisnosti maksimuma strujne oscilacije, predstavlja modifikaciju već predložene metode od strane drugih autora, i to za oscilatorni sistem Zn|NaOH (Piatti i koautori, Electrochim. Acta 25, **1980**, 827-831). Dobijene su slične vrednosti, i to 19,7 kJ mol⁻¹ (za Cu|CF₃COOH oscilator) i 22,4 kJ mol⁻¹ (za Zn|NaOH oscilator).

Primenom elektrohemijske impedansne analize Cu|1M CF₃COOH sistema dobijeni su potpuno uporedivi rezultati sa onima koji se mogu pronaći u naučnoj literaturi, a vezano za oscilatorni sistem istog sastava, pri čemu je koncentracija trifluorosirćetne kiseline u tom slučaju bila duplo niža, dakle reč je o Cu|0,5M CF₃COOH sistemu (Karantonis i koautori, Chem. Phy. Lett. 490, **2010**, 69-71).

Otvaranje mogućnosti primene strujno-prekidne kompenzacione metode, kao nove perturbacione metode ispitivanja stabilnosti elektrohemijskog sistema je još jedan originalan doprinos ove doktorske disertacije, s obzirom da u naučnoj literaturi ne postoji podatak da je data metoda bila korišćena sa ovim ciljem.

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

Rezultati ove doktorske disertacije objavljeni su u tri rada u međunarodnim časopisima.

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21=8):

1) **N.I. Potkonjak**, T.N. Potkonjak, S.N. Blagojević, B. Dudić, D.V. Randjelović, Current oscillations during the anodic dissolution of copper in trifluoroacetic acid. *Corrosion Science* 52 (2010) 1618-1624.

2) **N.I. Potkonjak**, Z. Nikolić, S.R. Anić, D.M. Minić, Electrochemical oscillations during copper electrodisolution/passivation in trifluoroacetic acid induced by current interrupt method. *Corrosion Science* 83 (2014) 355-358.

Radovi u međunarodnim časopisima (M23=3):

3) **N. Potkonjak**, Lj. Kolar-Anić, T. Potkonjak, S.N. Blagojević, S. Anić, Oscillatory phenomena during anodic copper electrodisolution in trifluoroacetic acid solution. *Materials Science Forum* 518 (2006) 301-306.

E. Zaključak komisije

Na osnovu materijala izloženog u ovom Izveštaju, može se zaključiti da rezultati kandidata Nebojše Potkonjaka, magistra fizičko-hemijskih nauka, predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos ispitivanju oscilatornih fenomena kod elektro-hemijskih sistema. Poseban naučni doprinos ove disertacije sastoji se u tome što daje originalnu fenomenološku analizu novog elektro-hemijskog oscilatora.

Delovi disertacije kandidata objavljeni su u dva naučna rada kategorije *Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima* (M21) i u jednom naučnom radu kategorije *Radovi u međunarodnim časopisima* (M23).

Na osnovu svega izloženog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu da doktorsku disertaciju kandidata **Nebojše Potkonjaka, magistra fizičkohemijjskih nauka**, pod naslovom:

**„STRUJNI ELEKTROHEMIJSKI OSCILATOR: BAKAR-
TRIFLUOROSIRĆETNA KISELINA”**

prihvatiti i odobri njenu odbranu, čime bi bili ispunjeni uslovi da kandidat stekne zvanje doktora fizičkohemijjskih nauka.

U Beogradu

14. 07. 2015. godine

Članovi komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije:

Dr Dragica Minić, redovni profesor u penziji od 26.10.2014
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Dr Nikola Vukelić, vanredni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Dr Zoran Nikolić, docent
Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Željko Čupić, naučni savetnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Univerzitet u Beogradu