

Датум: 12.02.2015.

## 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-  
пречишћен и текст, 167/12, 172/13 и 178/14), дате сагласност на реферат о урађеној докторској дисертацији:

КАНДИДАТ: Владимир, Емил, Танасковић

пријавио је докторску дисертацију под називом:

Испитивање редукције кисеоника на поликристалној платинској електроди у течним системима вода-апротични  
растварач

из научне области: Физичка хемија-Електрохемија

Универзитет је дана 30.05.2013. својим актом под бр. 02 број: 61206-2640/2-13 МЦ дао сагласност на предлог теме  
докторске дисертације која је гласила:

Испитивање редукције кисеоника на поликристалној платинској електроди у течним системима вода-апротични  
растварач

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације образована је на седници одржаној 13.11.2014.,

одлуком факултета под бр. 1207, у саставу:

Име и презиме члана  
комисије

звање

научна област

Установа у којој је  
запослен

1. Др Славко Ментус, редовни професор у пензији (1.10.2013), дописни члан САНУ, Електрохемија, Факултет за физичку хемију
2. Др Игор Пашти, доцент, Електрохемија, Факултет за физичку хемију
3. Др Биљана Шљукић Паунковић, доцент, Електрохемија, Факултет за физичку хемију
4. Др Светлана Штрбац, научни саветник, Електрохемија, ИХТМ

**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 12.02.2015.

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.

Na osnovu članova 103. i 104. Statuta Univerziteta u Beogradu - Fakulteta za fizičku hemiju, Nastavno-naučno veće Fakulteta, na V redovnoj sednici, održanoj 12.02.2015. 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. Vladimira Tanaskovića**, pod nazivom: „**Ispitivanje redukcije kiseonika na polikristalnoj platinskoj elektrodi u tečnim sistemima voda-aprotični rastvarač**“, Komisija u sastavu:

- 1) dr Slavko Mentus, redovni profesor, Fakultet za fizičku hemiju, dopisni član SANU,
- 2) dr Igor Pašti, docent, Fakultet za fizičku hemiju,
- 3) dr Biljana Šljukić-Paunković, docent, Fakultet za fizičku hemiju,
- 4) dr Svetlana Štrbac, naučni savetnik, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju.

**2.-** Univerzitet je, dana 30.05.2013. godine, svojim aktom 02 broj: 61206-2640/2-13 MIJ od 30.05.2013. godine, dao saglasnost na predlog teme doktorske disertacije koja je glasila: „**Ispitivanje redukcije kiseonika na polikristalnoj platinskoj elektrodi u tečnim sistemima voda-aprotični rastvarač**“ .

**3.-** Objavljeni rezultati koji čine deo doktorske disertacije:

### **Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M<sub>21</sub>)**

1. V. Tanasković, I. A. Pašti, N. Gavrilov, S. V. Mentus, Dimethylsulfoxide as a modifier of platinum electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction in aqueous solutions: Combined theoretical and experimental study, J. Electroanal. Chem. 714-715 (2014) 11-18. (IF = 2,871)

### **Rad u međunarodnom časopisu (M<sub>23</sub>)**

1. V. Tanasković, I. Pašti, S. Mentus, Polycrystalline Platinum Rotating Disc Electrode Study of the Liquid System 0.2 M LiClO<sub>4</sub> -H<sub>2</sub>O-DMSO in Nitrogen and Oxygen Atmosphere, Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 6243-6251. (IF = 1,956)

**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**

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU**  
**FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU**

Na II redovnoj sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, održanoj 13.11.2014. godine, imenovani smo u Komisiju za pregled i ocenu doktorske disertacije magistra fizičke hemije Vladimira E. Tanaskovića, pod naslovom: „**Ispitivanje redukcije kiseonika na polikristalnoj platinskoj elektrodi u tečnim sistemima voda-aprotični rastvarač**“. Pošto smo pregledali doktorsku disertaciju podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći

**I Z V E Š T A J**

**A. Prikaz sadržaja disertacije**

Doktorska disertacija Vladimira Tanaskovića napisana je na 140 strana kucanog teksta i sadrži sledeća poglavlja: *Pregled literature* (56 strana), *Cilj rada* (1 strana), *Eksperimentalni deo* (3 strane), *Rezultati i diskusija* (67 strana), *Zaključak* (4 strane), *Literatura* (170 literaturnih navoda, 9 strana). Kandidat je uz tekst disertacije priložio i Biografiju (2 strane), kompletnu listu radova publikovanih u časopisima kategorije M20 (1 strana) i dodatke propisane pravilima Univerziteta o podnošenju doktorskih teza na odobravanje.

Rad sadrži ukupno 57 slika (11 slika iz postojeće literature, 47 slika predstavljaju vlastite rezultate kandidata) i 31 tabela od čega je 13 tabela preuzeta iz dostupne naučne literature, a 18 predstavlja originalan doprinos kandidata.

U poglavlju *Pregled literature* dat je opšti uvod u problematiku kojom se bavi ova doktorska disertacija. Opisane su reakcije vodonične i kiseonične elektrode i tehnika voltametrije na rotirajućoj disk elektrodi. Nakon toga, analizirana su fizičko-hemijska svojstva aprotičnih rastvarača, i dat pregled literature koja se odnosi na reakciju izdvajanja vodonika na Pt elektrodi u aprotičnim rastvaračima. Opisana je identifikacija površinskih filmova formiranih na metalnim elektrodama u nevedenim rastvorima korišćenjem površinski osetljivih spektroskopskih tehnika. Na kraju, dat je pregled literature koja se odnosi na oksidacione procese nevedenih rastvora i granične anodne potencijale.

U delu *Cilj rada* definisanu su ciljevi postavljeni pred ovu doktorsku disertaciju. Kao glavni zadatak predstavljen je pokušaj odgovora na pitanje da li postoji mogućnost kontinualne promene kinetičkih parametara redukcije kiseonika pri kontinualnoj promeni sastava binarnog rastvarača: vode i aprotičnog rastvarača.

U poglavlju *Eksperimentalni deo* opisani su sastavi korišćeni binarnih smeša rastvarača, procedura određivanja sadržaja vlage u aprotičnim polarnim rastvaračima Karl-Fišerovom metodom i opisan je elektrohemijski sistem na kome su izvršena elektrohemijska merenja.

Poglavlje *Rezultati i diskusija* podeljeni su na tri celine. U prvom su dati rezultati koji se odnose na sadržaj vlage korišćenih aprotičnih rastvarača. U drugom delu dati su rezultati koji se odnose na merenje provodljivosti  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvora  $\text{LiClO}_4$  u korišćenim smešama aprotičnih rastvarača i vode. U trećem delu, koji je podeljen na 6 manjih celina u kojima su razmatrana merenja

U poglavlju *Zaključak* su sumirani rezultati teze.

## B. Opis rezultata teze

U radu je ispitana elektrohemijska redukcija kiseonika u sistemima voda-aprotični rasvarač sa dodatim  $0,2 \text{ M LiClO}_4$ , zasićenim sa azotom ili kiseonikom voltometrijskom metodom. Od aprotični rastvarača korišćeni su: acetonitril (AcN), N,N-dimetilformamid (DMF), dimetilsulfoksid (DMSO), tetrahidrofuran (THF) i propilen karbonat (PC).

U sistemima  $\text{H}_2\text{O}$ -DMF uočeno je da gustina granične difuzione struje redukcije kiseonika opada sa porastom sadržaja od 0 do oko 30% mol DMF, što je što je pripisano povećanju kinematičke viskoznosti rastvora sa povećanjem koncentracije DMF. Sa daljim porastom koncentracije DMF od 30 do oko 60 mol % granična difuziona struja raste, što je posledica smanjenja kinematičke viskoznosti kao i povećanja koncentracije kiseonika u zasićenom rastvoru. U opsegu većih koncentracija DMF gustina granične difuzione struje naglo opada sa porastom koncentracije DMF. U opsegu koncentracija DMF od 60 do 100 mol % koncentracija kiseonika u zasićenom rastvoru raste, a kinematički viskozitet rastvora opada. Pri delovanju samo ovih faktora gustina granične difuzione struje bi trebalo da se povećava sa povećanjem koncentracije DMF, što nije slučaj. Smanjenje gustine granične difuzione struje je uzrokovano promenom mehanizma redukcije kiseonika (sa četvoroelektronskog na jednoelektronski) kao i smanjenjem rastvorljivosti produkata redukcije kiseonika (litijum oksida i hidroksida) koja dovodi do delimične pasivizacije elektrode.

Povećanjem koncentracije AcN u  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvoru  $\text{LiClO}_4$  u smeši acetonitrila i vode na rotacionoj Pt disk elektrodi, potencijali talasa izdvajanja kiseonika na ciklovoltamogramu se pomeraju ka višim vrednostima, dok se potencijali talasa izdvajanja vodonika pomeraju ka nižim vrednostima pri koncentracijama acetonitrila u rastvoru većim od 33 mol %. Ovo znači da se napon razlaganja vode povećava sa povećanjem sadržaja acetonitrila. Pri porastu koncentracije acetonitrila u smeši od 0 do 10 mol % gustina granične difuzione struje ne menja se značajno, što je posledica istovremenog povećanja rastvorljivosti kiseonika i povećanja kinematičke viskoznosti rastvora. Daljim povećanjem koncentracije acetonitrila do oko 65 mol % gustina granične difuzione struje redukcije kiseonika raste, dostiže maksimalnu vrednost  $-21,8 \text{ mA cm}^{-2}$  pri koncentraciji acetonitrila 65 mol %, a zatim opada i pri koncentraciji vode 2% mol iznosi manje od  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Do rasta granične difuzione struje dolazi zbog povećavanja rastvorljivosti i smanjenja kinematičke viskoznosti kiseonika u rastvoru, a do opadanja gustine granične difuzione struje pri koncentracijama acetonitrila većim od 65% mol dolazi zbog stvaranja nerastvornih hidroksida i oksida litijuma na površini elektrode koji blokiraju elektrodu.

U smešama H<sub>2</sub>O-DMSO, u oblastima sastava bogatim vodom, opaženo je smanjenje napona razlaganja, koje je pripisano efektu sprečavanja stvaranja oksida platine na reakciju izdvajanja kiseonika. Poređenjem eksperimentalno dobijenih vrednosti granične gustine struje reakcije redukcije kiseonika sa vrednostima izračunatim iz Levich-eve jednačine, potvrđeno je da se reakcija odvija po četvoroelektronskom mehanizmu u opsegu molских udela od 0 do 70 mol %, dok je u oblasti većih vrednosti molских udela DMSO presudan uticaj kombinovanih efekata prelaska na jedoelektronski mehanizam reakcije i pasivizacije elektrode dobijenim proizvodima. Korišćenjem voltometrije u rastvoru zasićenom azotom i rastvoru zasićenom kiseonikom i merenjem potencijala otvorenog kola potvrđeno je da adsorpcija kiseonika na platini ometa oksidaciju površine i adsorpciju bisulfate. Aktivnost Pt za reakciju redukcije kiseonika u rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koji sadrži 1 vol.% DMSO je povećana u opsegu niskih nadnapona. U opsegu visokih nadnapona, kinetika reakcije redukcije kiseonika je sprečena u rastvorima koji sadrže DMSO, što je pripisano sprečavanju adsorpcije kiseonika zbog postojanja adsorbovanog sloja DMSO na površini polikristalne Pt. Nasuprot aktivnosti reakcije redukcije kiseonika, oksidacija etanola je kompletno sprečena na polikristalnoj platini u vodenom 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koji sadrži 1% vol DMSO unutar opsega potencijala u kojima se dešava reakcija redukcije kiseonika. Dakle, može da se zaključi da dodavanje male količine DMSO elektrolitu modifikuje površinu polikristalne platine na takav način da platina zadržava visoku katalitičku aktivnost prema reakciji redukcije kiseonika, ali je kompletno neaktivna za oksidaciju etanola.

Povećanjem koncentracije THF u sistemu 0,2 mol dm<sup>-3</sup> LiClO<sub>4</sub> u smešama H<sub>2</sub>O i THF, gustina granične difuzione struje u početku opada (do oko 5 mol % THF), zatim naglo raste (do oko 30 mol % THF), a pri većim koncentracijama THF (iznad 50 mol %) gustina granične difuzione struje ponovo opada. U opsegu koncentracija THF od 0 do 5% mol opadanje gustine granične difuzione struje redukcije kiseonika je posledica rasta kinematičkog viskoziteta, a rast gustine struje struje pri povećanju koncentracije sa 5 na približno 30% mol je posledica rasta rastvorljivosti kiseonika i/ili rasta vrednosti difuzionog koeficijenta kiseonika. Do pada gustine difuzione struje pri većim koncentracijama THF dolazi zbog promene mehanizma redukcije kiseonika (sa 4e<sup>-</sup> na 1e<sup>-</sup>), kao i zbog sve manje rastvorljivosti hidroksida i oksida litijuma koji nastaju redukcijom kiseonika u ovim sistemima što dovodi do pasivizacije elektrode.

Povećanjem koncentracije vode u sistemu 0,2 mol dm<sup>-3</sup> LiClO<sub>4</sub> u smeši rastvora H<sub>2</sub>O i PC gustina granične difuzione struje redukcije kiseonika raste do granice mešljivosti vode i propilen karbonata. Granična difuziona struja redukcije kiseonika u sistemu bez dodate vode je znatno manja od očekivane vrednosti za mehanizam 4e<sup>-</sup>. Do pada granične difuzione struje u sistemu sa suvim propilen karbonatom u odnosu na smešu H<sub>2</sub>O-PC dolazi zbog stvaranja nerastvornih hidroksida i oksida litijuma i proizvoda redukcije propilen karbonata na površini elektrode u sistemu sa suvim propilen karbonatom koji blokiraju elektrodu, a verovatno dovode i do promene mahanizma reakcije redukcije kiseonika sa mehanizma 4e<sup>-</sup> na mehanizam 1e<sup>-</sup>.

### C. Usporedna analiza rezultata teze sa rezultatima iz literature

Ova teza se bavi problematikom o kojoj u literaturi postoji vrlo malo radova sa kojom bi se moglo vršiti poređenje. Najpribližniji po tematici je rad **T.Fujinaga, K.Izutsu T.Adachi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 42 (1969) 140**, u kome su autori polarografskom metodom sa živinom kapljućom elektrodom merili polutalane potencijale i difuzione struje redukcije rastvorenog kiseonika u smesama dimetilsulfoksida-voda, iz koga su podaci za koncentracije rastvorenog kiseonika iskorišćene u ovoj tezi. Napredak učinjen u tezi u odnosu na pomenuti rad odnosi se na upotrebu savremenije instrumentalne metode, metode rotirajućeg diska, pri čemu su dobijeni pouzdaniji podaci o uticaju sastava rastvarača na difuzione struje rastvorenog kiseonika. Dodatni napredak u odnosu na citirani rad učinjen je teorijskim izračunavanjima DFT metodom interakcija molekula DMSO sa površinom platine i dobijanjem novih rezultata o uticaju adsorpcije DMSO na kinetiku redukcije kiseonika.

Drugi po tematici sličan rad pronadjen u literaturi odnosi se na ispitivanje redukcije kiseonika u rastvorima acetonitril-voda, u kome su autori, kao i u ovoj tezi, koristili širok rang koncentracionih odnosa dva rastvarača (**Q. Li, C. Batchelor-McAuley, N. S. Lawrence, R. S. Hartshorne and R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 688 (2013) 328**). Pošto je u tom radu korišćena isključivo ciklična voltometrija, upotrebom metode rotirajućeg diska u ovoj tezi dobijena je preglednija slika o uticaju koncentracionog odnosa voda/acetonitril na veličinu difuzionih struja redukcije kiseonika.

Ispitivanja kinetike redukcije kiseonika u drugim sistemima: voda-propilen karbonat, voda-tetrahidrofuran, voda-dimetilformamid, izvršena u ovoj tezi, su potpuno nova, pa nema za sada odgovarajućih literaturnih podataka sa kojima bi se mogla porediti.

### D. Naučni radovi i saopštenja iz oblasti teze

Iz oblasti teze Vladimira Nikolića publikovana su dva rada naučnim časopisima međunarodnog značaja, jedan kategorije M<sub>21</sub> i jedan kategorije M<sub>23</sub>:

#### Rad u vrhunskom časopisu međunarodnog značaja – M21

1. V. Tanasković, I. Pašti, N. Gavrilov, S. V. Mentus, Dimethylsulfoxide as a modifier of platinum electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction in aqueous solutions: Combined theoretical and experimental study, *J. Electroanal. Chem.* 714-715 (2014) 11-18. (IF = 2,871)

#### Rad u časopisu međunarodnog značaja – M23

1. V. Tanasković, I. Pašti, S. Mentus, Polycrystalline Platinum Rotating Disc Electrode Study of the Liquid System 0.2 M LiClO<sub>4</sub> -H<sub>2</sub>O-DMSO in Nitrogen and Oxygen Atmosphere, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 6243-6251. (IF = 1,956)

## **E. Zaključak komisije**

Na osnovu izloženog može se zaključiti da rezultati kandidata predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos u isitivanju reakcije redukcije kiseonika u tečnim sistemima voda-aprotični rastvarač. Delovi teze kandidata već su publikovani u vidu dva objavljena rada u naučnim časopisima međunarodnog značaja, od kojih jedan u vrhunskom, što potvrđuje njihovu originalnost i naučnu vrednost. Stoga Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da rad Vladimira Tanaskovića pod naslovom „**Ispitivanje redukcije kiseonika na polikristalnoj platinskoj elektrodi u tečnim sistemima voda-aprotični rastvarač**“, prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora fizičkohemijskih nauka i odobri njenu javnu odbranu.

### **Komisija:**

---

**Prof. dr Slavko Mentus**, dopisni član SANU  
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

---

**dr Igor Pašti, docent**  
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

---

**dr Biljana Šljukić Paunković, docent**  
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

---

**dr Svetlana Štrbac, naučni savetnik**  
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju.

## Prilog: Bibliografija kandidata

### Objavljeni naučni radovi

#### *Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima – M21 (1)*

1. V. Tanasković, I.A. Pašti, N.Gavrilov, S.V. Mentus, Dimethylsulfoxide as a modifier of platinum electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction in aqueous solutions: Combined theoretical and experimental study, *J. Electroanal Chem.*, 714-715 (2014) 11-18, DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.12.020, (**M21, IF<sub>2013</sub> = 2.871**), ISSN 1572-6657

#### *Radovi u međunarodnim časopisima – M23 (2)*

1. V. Tanasković, I. Pašti, S. Mentus, Polycrystalline Platinum Rotating Disc Electrode Study of the Liquid System 0.2 M LiClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-DMSO in Nitrogen and Oxygen Atmosphere, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 6243-6251. ( M22 IF 2011= 3.729)

2. S.V. Mentus, V. Tanasković, The S/S<sup>2-</sup> electrode at an glassy carbon/solid electrolyte Ag<sub>2</sub>Hg<sub>0.25</sub>S<sub>0.5</sub>I<sub>1.5</sub> interface, *J. Serb. Chem. Soc.* 59(2) (1994) 111-117.

### Učešće na naučnim skupovima

1. V. Tanasković, „MTBE kao oksigenat za motorne benzine – stanje i tendencije“, YUNG 4P 2002, Jugoslovensko savetovanje sa međunarodnim učešćem, sekcija P-4: Primena, 2002, str. 11-16

2. V. Tanasković, „Stanje i tendencije u proizvodnji filmova od polietilena visoke gustine, YU polimeri 2002, Kongres inženjera plastičara i gumara, Čačak 28-31. maj 2002, Društvo inženjera plastičara i gumara, 2002, SA 126-SA 129.

3. V. Tanasković, „Opšti principi sastavljanja receptura suvih smeša tvrdog PVC-a“, Zbornik radova naučno stručnog savetovanja sa međunarodnim učešćem: „Dodaci polimerima“, Beogradski sajam, Beograd, septembar 1996.

4. V. Tanasković, „Opšti principi sastavljanja receptura fleksibilnog PVC-a“, Jugoslovenski kongres inženjera plastičara i gumara YU-polimeri – Zbornik radova, Jagodina, maj 1998.

5. V. Tanasković, „Statistička obrada rezultata ispitivanja kvaliteta proizvoda HIP-Petrohemije u funkciji osiguranja kvaliteta i unapređivanje proizvoda“, Zbornik radova naučno stručnog savetovanja: „Polimeri danas“ sa međunarodnim učešćem, Beogradski sajam, Beograd, septembar 1998.

6. V. Tanasković, N. Gavrilov, I. Pašti, S. Mentus, Oxygen reduction and ethanol oxidation on polycrystalline Pt surface in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in mixed H<sub>2</sub>O - 10 vol.% DMSO solvent, 8<sup>th</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, Chemistry for the new horizon, Belgrade Serbia, 27-29 june 2013, Contribution designation: **O 16 BS-EC**