

UNIVERZITET U BEOGRADU

Fakultet za fizičku hemiju

Beograd

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Predmet: Izveštaj komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidatkinje mastera fizikohemičara Ivane Perović

Odlukom Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, sa sednice održane 09.11.2017. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidatkinje mastera fizikohemičara Ivane Perović, pod naslovom: **“Uticaj primene jonskih aktivatora na bazi *d*-metala Zn, Co, Cu, Ni, Mo i laserskog zračenja na energetske efikasnost procesa dobijanja vodonika alkalnom elektrolizom”**

Izrada doktorske disertacije pod navedenim naslovom odobrena je odlukom Nastavno-naučnog veća 12.05.2016. godine. Na osnovu te odluke, Veće naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu je na svojoj sednici od 26.05.2016. godine dalo saglasnost da se prihvati predložena tema doktorske disertacije.

Na osnovu pregleda i analize doktorske disertacije podnosimo Veću sledeći:

I Z V E Š T A J

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija Ivane Perović predstavljena je na 121 strana kucanog teksta. Posle *Rezimea* na srpskom (2 strane) i engleskom jeziku (2 strane) sledi tekst organizovan u šest poglavlja: *Opšti deo* (50 strana), *Predmet i ciljustraživanja* (2 strane), *Eksperimentalni deo* (16 strana), *Rezultati i diskusija* (43 strane), *Zaključak* (3 strane), *Literatura* (8 strana).

Disertacija sadrži 22 slike i 3 tabele u *Opštem delu*, 8 slika i 4 tabele u *Eksperimentalnom delu* i 22 slika i 14 tabela u *Rezultatima i diskusiji*. Literatura sadrži spisak od 111 referenci.

U *Opštem delu* disertacije doktorand Ivana Perovićje opisala osobine vodonika i njegovu primenu u budućim energetskim konceptima, kao i problem njegovog dobijanja. Detaljno je objasnila proces elektrolize vode i opisala različite tipove elektrolizera. Posebna pažnja je posvećena procesu alkalne elektrolize i tipovima alkalnih elektrolizera. Opisani su zakoni elektrolize, proces alkalne elektrolize sa termodinamičkog aspekta i definisan je pojam efikasnosti elektrolize. Objasnjen je pojam elektrokatalize i predstavljena je Brojerova teorija intermetalnih veza kao teorijski okvir za predviđanje sinergetskog efekta na katalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika. Opisan je proces *in situ* aktivacije kao jeftin i efikasan elektrohemijski proces kojim se može postići značajno smanjenje potrošnje energije u procesu alkalne elektrolize. Detaljno je objašnjen mehanizam reakcije izdvajanja

vodonika na katodi alkalnog elektrolizera, koji podrazumeva jedan od dva reakciona puta: Folmer – Tafelov ili Folmer – Hejrovski. Posebna pažnja je usmerena na uticaj laserskog zračenja na modifikaciju čvrstih površina i na elektrolitičke procese. Detaljno su opisane elektrohemijske tehnike ispitivanja elektrodnih reakcija: Tafelova analiza i elektrohemijaska impedansna spektroskopija (EIS).

U *Eksperimentalnom delu* su opisane elektrohemijske ćelije posebno dizajnirane i napravljene za primenu u datim eksperimentima. U dvoelektrodnoj elektrolitičkoj ćeliji su rađena ispitivanja uticaja jonskih aktivatora na ponašanje strujno – naponske krive. Merenja potrošnje energije u procesu *in situ* aktivacije trokomponentnim jonskim aktivatorima rađena su u elektrolitičkoj ćeliji. Elektrohemijaska ispitivanja jonskih aktivatora u temperaturnom opsegu od 298K do 343K su rađena u troelektrodnoj ćeliji. Izložene su eksperimentalne tehnike, za dobijanje strujno – naponskih krivih i EIS dijagrama korišćenih u cilju ispitivanja katalitičke aktivnosti dobijenih prevlaka za reakciju izdvajanja vodonika. Opisane su eksperimentalne postavke za lasersku modifikaciju nataloženih katodnih prevlaka, kao i postupak primene laserskog zračenja, iz zelene oblasti elektromagnetnog spektra, u potpomognutoj alkalnoj elektrolizi. Prikazane su i tehnike za ispitivanje morfologije i elementarnog sastava dobijenih prevlaka – skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), profilometrija, energetska disperzivna spektroskopija X-zraka (EDS) i rendgenska fluorescentna analiza (XRF).

U poglavlju pod nazivom *Rezultati i diskusija* dat je pregled dobijenih rezultata. Izračunato je smanjenje potrošnje energije alkalnog elektrolizera *in situ* aktivacijom ispitanim jonskim aktivatorima; prikazana promena katalitičke aktivnosti svih ispitanih sistema i njihove morfološke karakteristike; utvrđen je uticaj laserskog zračenja na katalitičku aktivnost modifikovanih katodnih prevlaka za reakciju izdvajanja vodonika i na njihovu morfologiju i hemijski sastav i utvrđen je efekat laserskog zračenja talasne dužine 532 nm na proces dobijanja vodonika putem alkalne elektrolize.

Pregled najvažnijih efekata rezultata postignutih tokom ekperimentalnog rada u okviru ove doktorske disertacije su sumirani u *Zaključku*.

U poslednjem poglavlju je dat pregled literature korišćene pri izradi disertacije.

B. Prikaz postignutih rezultata

U ovoj disertaciji su predstavljeni rezultati uticaja trokomponentnih jonskih aktivatora na bazi Zn, Co, Cu, Ni, Mo, dodavanih *in situ* u rastvor 6M KOH, na reakciju izdvajanja vodonika i energetska efikasnost procesa alkalne elektrolize. Izvršeno je upoređivanje katalitičkih aktivnosti laserski modifikovanih katodnih prevlaka pri različitim eksperimentalnim uslovima taloženja i modifikovanja. Utvrđen je pozitivan uticaj primene laserskog zračenja talasne dužine 532 nm na proces elektrolitičkog izdvajanja vodonika.

Primenom *in-situ* aktivatora na bazi Ni-Zn-Mo postiže se smanjenje potrošnje energije, koje u pojedinim slučajevima iznosi i 20% u odnosu na neaktiviran proces alkalne elektrolize. Nešto manje smanjenje potrošnje postiže se primenom Ni-Cu-Mo jonskih aktivatora (*j.a.*). U ovom sistemu maksimalna izmerena vrednost smanjenja potrošnje je oko 10%. U oba ispitana sistema potrošnja energije opada sa porastom temperature, a raste sa porastom vrednosti gustine struje. U toku *in-situ* aktivacije, pored reakcije izdvajanja vodonika odigrava se paralelni proces elektrohemijaskog taloženja legura prisutnih *d* metala u elektrolitu, što se uočava na osnovu SEM fotografija formiranih prevlaka i njihove EDS analize. Polarizaciona merenja ukazuju na isti trend poboljšanja aktivnosti elektroda kao i rezultati dobijeni u eksperimentima

merjenja potrošnje za oba ispitana sistema: u širokom strujnom opsegu, nadnapon za reakciju izdvajanja vodonika je manji za *in-situ* aktiviranu niklenu elektrodu u odnosu na čistu Ni elektrodu u 6M KOH. Vrednosti Tafelovih nagiba, za elektrode aktivirane i Zn-Co-Mo i Ni-Zn-Mo jonskim aktivatorima ukazuju da je spori stupanj reakcije izdvajanja vodonika u oba slučaja prenos naelektrisanja, odnosno reakcija Folmera.

Povećanje energetske efikasnosti alkalne elektrolize se može objasniti pomoću nekoliko efekata. Prvi je katalitički efekat, tj. sinergetski efekat kombinacije korišćenih prelaznih metala. Zatim, značajno povećanje aktivne površine, koje predstavlja posledicu procesa simultanog kotloženja katalitičke prevlake formirajući tako veliki broj aktivnih centara za adsorpciju vodonika. Pretpostavlja se da efekat etilendiaminskog liganda nije zanemarljiv, on čisti površinu katode uklanjanjem sloja nastalih oksida i priprema je za taloženje metala.

Uticaj laserski modifikovanih Co-Mo katodnih prevlaka na mehanizam i kinetiku reakcije izdvajanja vodonika u procesu alkalne elektrolize proučavan je kroz: ispitivanje elektrohemijske aktivnosti metodom Tafelove analize; ispitivanje mehanizma elektrohemijske reakcije snimanjem impedansnih spektara; i praćenjem morfologije i sastava dobijenih prevlaka. Uvidom u morfološke karakteristike, elementarni sastav i elektrokatalitičku aktivnost ispitivanih prevlaka zaključeno je da modifikacijaispitivanih prevlaka, primenom nanosekundnog impulsnog laserskog zračenja, talasne dužine 10,6 μm (TEA CO₂ laser) pri datim eksperimentalnim uslovima, ne utiče povoljno na poboljšanje energetske efikasnosti procesa elektrolitičkog izdvajanja vodonika u alkalnoj sredini.

Rezultati dobijeni prilikom direktnog ozračivanja standardnog rastvora elektrolita kontinuilnim laserskim zračenjem talasne dužine 532 nm, tokom samog elektrolitičkog procesa, pokazuju značajno smanjenje napona elektrolize, u nekim slučajevima za čak 220 mV i značajno povećanje izdvojenog vodonika, koje raste sa povećanjem primenjene gustine struje.

C. Upporedna analiza kandidata sa rezultatima iz literature

Proces *in situ* aktivacije je poznat naučnoj javnosti još od osamdesetih godina prošlog veka (C.M. Lacnjevac, M.M. Jaksic, **Journal of the Research Institute for Catalysis Hokkaido University** 31 (1983) 7). Međutim, smanjenje potrošnje energije u alkalnim elektrolizerima ovim putem, do skoro nije detaljno proučavano. Jedan od najranijih radova sa tematikom uštede energije u procesu *in situ* aktivacije je primena različitih kombinacija jonskih aktivatora na bazi Co i Mo (D.L. Stojić, M.P. Marčeta, S.P. Sovilj, Š.S. Miljanić, **Journal of Power Sources** 118 (2003) 315) koji je pokazao odličan katalitički efekat. U dosadašnjim radovima najčešće su se za jonsku aktivaciju koristili dvokomponentni sistemi sa tris-etilendiaminskim kompleksima Ni i Co u kombinaciji sa sa molibdatima i volframatima (M. Marceta Kaninski, V. Nikolic, G. Tasic, Z. Rakocevic, **International Journal of Hydrogen Energy** 34 (2009) 703; M.P. Marčeta Kaninski, A.D. Maksić, D.L. Stojić, Š.S. Miljanić, **Journal of Power Sources** 131 (2004) 107; A. D. Maksić, S. M. Miulovic, V. M. Nikolic, I. M. Perovic, M. P. M. Kaninski, **Applied Catalysis A: General** 405 (2011) 25). Jedan od ciljeva ove doktorske disertacije bio je i ispitivanje kombinacija jonskih aktivatora u formi trokomponentnih sistema. Kombinacije *in situ* dodatih jonskih aktivatora korišćenih u radu doktoranda Ivane Perović (Zn-Co-Mo, Ni-Zn-Mo i Ni-Cu-Mo) nisu do sada ispitane.

Legure na bazi Co i Mo su detaljno proučavane i ispitivane za različite primene u industriji. U svrhu proizvodnje ovih legura najviše se koristi jednostavan tehnološki proces elektrohemijskog kotaloženja. U ove svrhe se obično koristi citratno elektrohemijsko kupatilo, pri čemu se, u zavisnosti od namene, željenog sastava i morfologije legura, menjaju parametri procesa (gustina struje taloženja, vreme, temperatura, režim zadavanja strujnog signala, itd) i sastav kupatila (koncentracija elektroaktivnih vrsta i eventualno prisutnih aditiva, pH vrednost, itd) (**E. Gomez, E. Pellicer, and E. Valles, Surf. Coatings Technol., 197 (2005) 238**; **E. Gomez, E. Pellicer, X. Alcobe, and E. Valles, J. Solid State Electrochem., 8 (2004) 497**). Uticaj navedenih promenljivih veličina u posmatranom procesu na sastav, mehaničke i termalne osobine dobijenih legura, posebno je ispitivan u velikom broju naučnih istraživanja (**W. Opydo, J. Mila, R. Batura, J. Opydo, Proceedings of the SPIE, 2259 (1994) 378**; **M. Spasojević, N. Krstajić, P. Despotov, R. Atanasoski, K. Popov, Journal of Applied Electrochemistry, 14 (1984) 265**; **A. Subramania, A.R. Sathiya Priya, V.S. Muralidharan, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 2843**). Laserska modifikacija elektroda za reakciju izdvajanja vodonika je u novijim radovima proučavana na primeru niklenih elektroda (**A. Gabler, C. I.Müller, T. Rauscher, M. Köhring, B. Kieback, L. Röntzsch, W. Schade, International Journal of Hydrogen Energy, 42 (2017) 10826**). U ovoj disertaciji je ispitivan uticaj laserski modifikovanih prevlaka na bazi Co i Mo na reakciju izdvajanja vodonika u alkalnoj sredini. Primene ovakvog tipa modifikacija do sada nisu ispitivane.

Poslednjih godina jedan od pravaca kojim se krenulo, sa ciljem što brže i energetski manje zahtevne proizvodnje vodonika, je ozračivanja rastvora elektrolita spoljašnjim izvorom svetlosnog zračenja tokom procesa elektrolize. U dosadašnjim istraživanjima korišćeni su različiti izvori svetlosti uključujući infracrvenu svetlost, vidljivu svetlost i UV zračenje (**J. R. Fanchi, Int. J. Hydrogen Energy, 37 (2012) 11001**; **I. Akimoto, K. Maeda, and N. Ozaki, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 18281**; **K. Hara, K. Sayama, and H. Arakawa, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 128 (1999) 27**). Iako je u pojedinim novijim radovima ispitivan uticaj laserskog zračenja iz zelene oblasti elektromagnetnog spektra na proizvodnju vodonika (**N. Bidin et al., Laser Phys. Lett., 11 (2014) 66001**; **M. Shahid, N. B. Bidin, and A. Rehman, Optoelectron. Adv. Mater. Commun., 4 (2010) 1670**), primena ove vrste zračenja na proces koji imitira industrijske uslove u alkalnim elektrolizerima, u smislu korišćenja 6M KOH i niklene elektrode, do sada nije ispitivan.

D. Objavljeni radovi koji čine deo teze

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima - M21

1. **Ivana M. Perovic**, Danka D. Acimovic, Gvozden S. Tasić, Slavko D. Karic, Petar Z. Lausevic, Milica P. Marčeta Kaninski, Vladimir M. Nikolić, Efficient Hydrogen Production Using Ternary Ni-Cu-Mo Ionic Activator, *International Journal of Hydrogen Energy*, 179(2015) 88-94
2. Miulovic, S.M., Maslovara, S.L., **Perovic, I.M.**, Nikolic, V.M., Marceta Kaninski, M.P., Electrocatalytic activity of ZnCoMo based ionic activators for alkaline hydrogen evolution-Part II, *Applied Catalysis A: General*, Volume 451, 31 January 2013, Pages 220-226

E. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog komisija zaključuje da rezultati kandidatkinje Ivane Perović, mastera fizikohemičara, predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos u oblasti fizičke hemije, posebno u oblasti fizičke hemije - elektrohemije. Delovi teze kandidatkinje publikovani su u vidu dva rada u naučnim časopisima od međunarodnog značaja (oba rada su kategorije M21).

Na osnovu izloženog, Komisija pozitivno ocenjuje disertaciju mastera fizikohemičara Ivane Perović pod naslovom: **“Uticaj primene jonskih aktivatora na bazi *d*-metala Zn, Co, Cu, Ni, Mo i laserskog zračenja na energetske efikasnost procesa dobijanja vodonika alkalnom elektrolizom”** i predlaže Nastavno – naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da prihvati ocenu komisije i odobri javnu odbranu disertacije, čime bi bili ispunjeni svi uslovi da kandidat stekne zvanje *doktor fizičkohemijjskih nauka*.

Beograd, 11. decembar 2017. godine

Članovi komisije

dr Nemanja Gavrilov,
docent Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

dr Biljana Šljukić Paunković,
docent Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

dr Ivana Stojković Simatović,
docent Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

dr Vladimir Nikolić,
viši naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke “Vinča”

dr Dubravka Milovanović,
naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke “Vinča”