

ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ
ФАКУЛТЕТ
35/330
(Број захтева)

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ВЕЋЕ НАУЧНИХ ОБЛАСТИ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
(Назив већа научне области и коме се захтев упућује)

24.06. 2016.
(Датум)

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на предлог теме докторске дисертације

Молимо да, сходно члану 46. ст. 5. тач. 3. Статута Универзитета у Београду („Гласник Универзитета“, број 131/06), дате сагласност на предлог теме докторске дисертације:

„Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком“
(пун назив предложене теме докторске дисертације)

НАУЧНА ОБЛАСТ: ТЕХНОЛОШКО ИНЖЕЊЕРСТВО

ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ:

1. Име, име једног од родитеља и презиме кандидата:

МИЛА (Недељко) КРСТАЈИЋ ПАЈИЋ, дипл. инж.

2. Назив и седиште факултета на коме је стекао високо образовање: Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

3. Година дипломирања: 2012.

4. Назив и седиште факултета на коме је стекао мастер образовање: Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

5. Година дипломирања: 2013.

6. Назив факултета на коме је магистарска теза одбрањена: /

Година одбране магистарске тезе: /

Студент је уписан на докторске академске студије шк. 2013/2014. године.

Обавештавамо Вас да је **Наставно-научно веће,**
(назив надлежног тела Факултета)

на седници одржаној **23.06.2016. године** размотрило предложену тему и закључило да је тема подобна за израду докторске дисертације.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф. др Ђорђе Јанаћковић

ДП

На основу чл. 30. став 3. Закона о високом образовању, чл. 40. Статута ТМФ-а и чл. 32. Правилника о докторским студијама ТМФ, на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 23.06.2016. године, донета је

О Д Л У К А

о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата
за израду докторске дисертације

Прихвата се Реферат Комисије за оцену подобности теме и кандидата и одобрава израда докторске дисертације МИЛЕ КРСТАЈИЋ ПАЈИЋ, мастер инж., под називом: „Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком“.

Одлуку о давању сагласности на предлог теме докторске дисертације доноси Универзитет у Београду.

За менторе се одређују: др Снежана Гојковић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет и др Сања Стевановић, научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију.

Одлуку доставити: Универзитету у Београду на сагласност, кандидату, менторима, Служби за наставно студентске послове и архиви Факултета.

Д Е К А Н

Проф. др Ђорђе Јанаћковић

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ

за кандидата Милу Крстајић Пајић

Име и презиме ментора: Снежана Гојковић

Звање: редовни професор

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. M.D. Obradović, U.Č. Lačnjevac, B.M. Babić, P. Ercius, V.R. Radmilović, N.V. Krstajić, **S.Lj. Gojković**, "Ru_xTi_{1-x}O₂ as the support for Pt nanoparticles: Electrocatalysis of methanol oxidation", *Appl. Catal. B-Environ.*, **170–171** (2015) 144–152. (IF 7.435, ISSN: 0926-3373)
2. M.D. Obradović, **S.Lj. Gojković**, "Pd black decorated by Pt sub-monolayers as an electrocatalyst for the HCOOH oxidation", *J. Solid State Electrochem.*, **18** (2014) 2599-2607. (IF 2.446, ISSN: 1432-8488)
3. M.D. Obradović, **S.Lj. Gojković**, "HCOOH oxidation on thin Pd layers on Au: Self-poisoning by the subsequent reaction of the reaction product", *Electrochim. Acta*, **88** (2013) 384–389. (IF 4.086, ISSN: 0013-4686)
4. M.D. Obradović, J.R Rogan, B.M. Babić, A.V. Tripković, A.R. Gautam, V.R. Radmilović, **S.Lj. Gojković**, "Formic acid oxidation on Pt-Au nanoparticles: relation between the catalyst activity and the poisoning rate", *J. Power Sources*, **197** (2012) 72– 79. (IF 4.675, ISSN: 0378-7753)
5. M.D. Obradović, A.V. Tripković, **S.Lj. Gojković**, "The origin of high activity of Pt–Au surfaces in the formic acid oxidation", *Electrochim. Acta*, **55** (2009) 204–209. (IF 3.325, ISSN: 0013-4686)

Заокружити одговарајућу опцију (А, Б, В или Г):

А) У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији техникотехнолошких, природно-математичких и медицинских наука ментор треба да има најмање три рада са SCI, SSCI, AHCI или SCIE листе, као и Math-Net.Ru листе.

Б) У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији друштвено-хуманистичких наука ментор треба да има најмање три рада са релевантне листе научних часописа (Релевантна листа научних часописа обухвата SCI, SSCI, AHCI и SCIE листе, као и ERIH листу, листу часописа које је

Министарство за науку класификовало као М24 и додатну листу часописа коју ће, на предлог универзитета, донети Национални савет за високо образовање. Посебно се вреднују и монографије које Министарство науке класификује као М11, М12, М13, М14, М41 и М51.)

В) У случају израде докторске дисертације према ранијим прописима за кандидате који су стекли академски назив магистра наука ментор треба да има пет радова (референци) које га, по оцени Већа научних области, квалификују за ментора односне дисертације.

Г) У случају да у ужој научној области нема квалификованих наставника, приложити одлуку Већа докторских студија о именовању редовног професора за ментора.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Датум: 13.06.2016.

М.П.

Проф. др Ђорђе Јанаћковић

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ

за кандидата Милу Крстајић Пајић

Име и презиме ментора: Сања Стевановић

Звање: Научни сарадник

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. **S. Stevanović**, D. Tripković, V. Tripković, D. Minić, A. Gavrilović, A. Tripković, V.M. Jovanović: *"Insight into the Effect of Sn on CO and Formic Acid Oxidation at PtSn Catalysts"* *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 278-289.
2. **S.I. Stevanović**, D.V. Tripković, V.V. Panić, A.B. Dekanski, V.M.Jovanović: *"Platinum electrocatalyst supported on glassy carbon: a dynamic response analysis of Pt activity promoted by substrate anodization"* *RSC Advances* 4 (2014) 3051.
3. **S.I. Stevanović**, V.V. Panić, A.B. Dekanski, A.V. Tripković, V.M.Jovanović: *"Relationships between structure and activity of carbon as a multifunctional support for electrocatalysts"* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2012), 14, 9475–9485
4. J.D. Lović, **S.I. Stevanović**, D.V. Tripković, V.M. Jovanović, A.V. Tripković, K.Đ. Popović: *"Catalytic activities of Pt thin films electrodeposited onto Bi coated glassy carbon substrate toward formic acid electrooxidation"* *Journal of Electroanalytical Chemistry* 735 (2014) 1-9.
5. **S. Stevanović**, V. Panić, D. Tripković, V.M. Jovanović: *"Promoting effect of carbon functional groups in methanol oxidation on supported Pt catalyst"*, *Electrochem.Comm.*, 11 (2009) 18-21.

Заокружити одговарајућу опцију (А, Б, В или Г):

А) У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији техникотехнолошких, природно-математичких и медицинских наука ментор треба да има најмање три рада са SCI, SSCI, AHCI или SCIE листе, као и Math-Net.Ru листе.

Б) У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији друштвено-хуманистичких наука ментор треба да има најмање три рада са

релевантне листе научних часописа (Релевантна листа научних часописа обухвата SCI, SSCI, AHCI и SCIE листе, као и ERIH листу, листу часописа које је Министарство за науку класификовало као M24 и додатну листу часописа коју ће, на предлог универзитета, донети Национални савет за високо образовање. Посебно се вреднују и монографије које Министарство науке класификује као M11, M12, M13, M14, M41 и M51.)

В) У случају израде докторске дисертације према ранијим прописима за кандидате који су стекли академски назив магистра наука ментор треба да има пет радова (референци) које га, по оцени Већа научних области, квалификују за ментора односне дисертације.

Г) У случају да у ужој научној области нема квалификованих наставника, приложити одлуку Већа докторских студија о именовању редовног професора за ментора.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Датум: 13.06.2016.

М.П.

Проф. др Ђорђе Јанаћковић

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU TEHNOLOŠKO-METALURŠKOG FAKULTETA UNIVERZITETA U BEOGRADU

Predmet: Podobnost teme i kandidata Mile Krstajić Pajić, diplomiranog inženjera tehnologije-master, za izradu doktorske disertacije.

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta br. 35/265 od 26.05.2016. imenovani smo za članove Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata Mile Krstajić Pajić za izradu doktorske disertacije i naučne zasnovanosti teme pod nazivom "Nanostruktuirani platinski katalizatori za elektrohemijsku oksidaciju malih organskih molekula sintetizovani mikroemulzionim postupkom".

Na osnovu materijala priloženog uz Zahtev kandidata, Komisija podnosi sledeći

REFERAT

1. Podaci o kandidatu

1.1. Biografski podaci

Mila Krstajić Pajić rođena je 19.07.1989. godine u Beogradu, gde je završila osnovnu školu „Vuk Karadžić“ kao nosilac Vukove diplome i Đak generacije. Prirodno-matematički smer Pete beogradske gimnazije završila je sa odličnim uspehom. Diplomirala je 2012. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program hemijsko inženjerstvo, sa prosečnom ocenom 9,34, na katedri za Fizičku hemiju i elektrohemiju, odbranom završnog rada „Anodni materijali niskotemperaturnih gorivnih galvanskih spregova“ pod mentorstvom prof. dr Branimira Grgura. Master studije je završila sa prosekom 9.88, odbranom master rada „Elektrohemijska oksidacija metanola na nanočesticama platine nanesenim na nosač od kalaj(IV)-oksida dopovan rutinijum(IV)-oksidom“ 2013. godine, na istoj katedri, pod mentorstvom prof. dr Snežane Gojković. Dobitnik je četiri nagrade Panta Tutundžić, kao i nagrade Srpskog hemijskog društva za izuzetan uspeh na studijama.

Tokom studija boravila je na dve stručne prakse preko IAESTE programa, u kompaniji EControl Glas GmbH&Co KG u Plauen, u Nemačkoj 2012., gde se bavila fenomenom elektrohromnih prevlaka, kao i na Imperijal Koledžu u Londonu 2013. godine, gde je ispitivala vlaženje Nafion membrane u polimer elektrolitnim gorivnim spregovima.

Doktorske studije upisala je 2013. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemijsko inženjerstvo, od kada je i zaposlena u Centru za elektrohemiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, na projektu osnovnih istraživanja 172060: „Novi materijali za konverziju i skladištenje energije“. U zvanje Istraživač saradnik izabrana je 2014. godine. Bavi se sintezom i karakterizacijom anodnih katalizatora za polimer elektrolitne gorivne spregove. Član je Srpskog hemijskog društva i International Society of Electrochemistry.

Mila Krstajić Pajić je autor tri naučna rada i učesnik brojnih međunarodnih i nacionalnih konferencija. Na konferencijama The 13th Young Researchers' Conference (13YRC) i The 4th Regional Symposium on Electrochemistry – South East Europe (RSE-SEE 2015) dobitnik je nagrade za najbolje predavanje i na XVII YuCorr skupu za najbolje postersko saopštenje. Takođe, na konferenciji RSE-SEE 2015 nagrađena je i priznanjem „Young Scientist Award“. U aprilu 2016. učestvovala je u e-MINDS elektrohemijskom programu u okviru COST akcije MP1407.

Temu za izradu doktorske disertacije „Nanostruktuirani platinski katalizatori za elektrohemijsku oksidaciju malih organskih molekula sintetizovani mikroemulzionim postupkom“ prijavila je Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta 26.05.2016.

1.2. Stečeno naučnoistraživačko iskustvo

Mila Krstajić Pajić je doktorske studije na Katedri za Fizičku hemiju i elektrohemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta, pod mentorstvom prof. dr Snežane Gojković, upisala 2013. godine. U

zadatom roku je položila sve ispite predviđene planom i programom, i to sa prosečnom ocenom 10. Završni ispit na doktorskim studijama pod nazivom „Anodni katalizatori za oksidaciju malih organskih molekula sintetizovani mikroemulzionom metodom“ odbranila je takođe sa ocenom 10.

Spisak položenih ispita na doktorskim studijama:

Redni broj:	Predmet	ESPB	Ocena
1	Elektrohemijska zaštita materijala od korozije	5	10
2	Hemijska kinetika	5	10
3	Galvanska tehnika	5	10
4	Elektrodni materijali	5	10
5	Elektrokataliza	5	10
6	Viši kurs elektrohemijskog inženjerstva	6	10
7	Elektrohemijska kinetika i metode merenja	6	10
8	Odabrana poglavlja matematičke analize	5	10
9	Viši kurs termodinamike	5	10
10	Engleski jezik	0	10
11	Analogije fenomena prenosa	5	10
12	Završni ispit	30	10
UKUPNO / PROSEK		82	10

Od novembra 2013. zaposlena je u Centru za elektrohemiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu, od kada je angažovana na projektu osnovnih istraživanja 172060 „Nov pristup dizajniranju materijala za konverziju i skladištenje energije“. Izabrana je u zvanje Istraživač saradnik u septembru 2014. godine. Koautor je tri naučna rada (po jedan M21, M23 i M52) i devet saopštenja na međunarodnim i nacionalnim skupovima (sedam M34 i dva M64).

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta od 26.05.2016. imenovana je Komisija za ocenu podobnosti teme i kandidata Mile Krstajić Pajić za izradu doktorske disertacije i naučne zasnovanosti teme „Nanostruktuirani platinski katalizatori za elektrohemijsku oksidaciju malih organskih molekula sintetizovani mikroemulzionim postupkom“.

Objavljeni naučni radovi i saopštenja:

- Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21):
 - Krstajić Pajić M.N., Stevanović S.S., Radmilović V.V., Gavrilović-Wohlmuther A., Radmilović V.R., Gojković S.Lj., Jovanović V.M.: *Shape evolution of carbon supported Pt nanoparticles: From synthesis to application* - Applied Catalysis B: Environmental, Vol 196, 2016, pp. 174-184, IF 7.435, ISSN: 0926-3373
- Rad u međunarodnom časopisu (M23):
 - Krstajić M.N., Obradović M.D., Babić B.M., Radmilović V.R., Lačnjevac U.Č., Krstajić N.V., Gojković S.Lj.: *Electrochemical oxidation of methanol on Pt/(Ru_xSn_{1-x})O₂ nanocatalyst* - J. Serb. Chem. Soc., Vol 78, 2013, pp. 1703-1716, IF 0.871, ISSN: 0352-5139
- Rad u časopisu nacionalnog zanačaja (M52):
 - Krstajić M.N., Stevanović S.I., Rogan J.R., Gojković S.Lj., Jovanović V.M., *Formic Acid Electrooxidation on Carbon Supported Platinum Catalysts with Preferential Plane Orientation* - Technics, special edition, 2015, pp. 9-14, ISSN: 0040-2176
- Saopštenja na međunarodnim skupovima štampana u izvodu (M34):
 - Krstajić M.N., Yufit V., Brandon N.P.: *Nafion membrane humidity monitoring and fault detection in PEMFC* - Program and the book of abstracts of the Twelfth Young Researchers Conference – Materials and Engineering, Belgrade 2013, pp. 32
 - Krstajić M.N., Obradović M.D., Babić B.M., Radmilović V.R., Lačnjevac U.Č., Krstajić N.V., Gojković S.Lj.: *RuO₂-SnO₂ as a Pt catalyst support in methanol electrooxidation reaction* - Book of Abstracts, ICOSECS 8, Belgrade 2013, pp. 119
 - Krstajić M.N., Stevanović S.I., Tripković D.V., Rogan J.R., Krstajić N.V., Gojković S.Lj., Jovanović V.M.: *Platinum nanoparticles prepared by water in oil microemulsion method* -

Programme and the Book of Abstracts of the Sixteenth Annual Conference YUCOMAT 2014, Herceg Novi, Montenegro 2014, pp. 68

- Krstajić M.N., Stevanović S.I., Gojković S.Lj., Jovanović V.M.: *Formic acid electrooxidation on carbon supported platinum catalyst with preferential plane orientation* - Program and the book of abstracts of the Thirteenth Young Researchers Conference – Materials and Engineering, Belgrade 2014, pp. 35
- Krstajić M.N., Stevanović S.I., Radmilović V.V., Rogan J.R., Gavrilović-Wohlmuther A., Radmilović V.R., Gojković S.Lj., Jovanović V.M.: *Shape Controlled, Carbon Supported Pt Anodic Catalysts for DFAFC* - Program and the Book of Abstracts, the 5th RSE-SEE, Pravets, Bulgaria 2015, pp.78-79
- Krstajić M.N., Stevanović S.I., Radmilović V.V., Gavrilović-Wohlmuther A., Radmilović V.R., Gojković S.Lj., Jovanović V.M.: *Shape Evolution of Carbon Supported Pt Catalyst for PEMFC* - Programme and the Book of Abstracts of the Seventeenth Annual Conference YUCOMAT 2015, Herceg Novi, Montenegro, 2015, pp. 78
- Krstajić M., Lačnjevac U., Janković M., Đukić D., Gajić Krstajić Lj., Jović B, Jović V., Krstajić N.: *Pitting corrosion of carbon steel DIN 17175 used as evaporator tubing material in sugar production technology* - Book of Abstracts, XVII Yucorr, Tara Mountain, Serbia 2015, pp. 60-61

5. Saopštenja na nacionalnim skupovima štampana u izvodu (M64)

- Krstajić M.N., Stevanović S.I., Gojković S.Lj., Jovanović V.M.: *Elektrohemijska karakterizacija Pt/C katalizatora sintetizovanih mikroemulzionom metodom pomoću oksidacije adsorbovanog CO* - Program i kratki izvodi radova, 52. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, 2015, str. 41
- Stevanović S.I., Krstajić M.N., Jovanović V.M.: - *In situ ECAFM proučavanje morfologije platinskih katalizatora* - Program i kratki izvodi radova, 52. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, 2015, str. 38

1.3. Ocena podobnosti kandidata za rad na predloženoj temi

Tokom poslediplomskih studija i kroz naučno-istraživački rad na projektu „Nov pristup dizajniranju materijala za konverziju i skladištenje energije“ (1720160, Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije), Mila Krstajić Pajić je pokazala izrazitu sklonost i sposobnost za bavljenje naučno-istraživačkim radom. To se ogleda u samostalnom planiranju i realizaciji istraživanja, obradi i tumačenju dobijenih eksperimentalnih podataka, kao i zapaženoj prezentaciji rezultata na većem broju domaćih i međunarodnih naučnih skupova. Iz oblasti elektrokatalize reakcija u gorivnim spregovima, iz koje je predložena tema doktorske disertacije, do sada je objavila tri naučna rada, od čega je jedan štampan u istaknutom međunarodnom časopisu. Na osnovu izloženog, Komisija smatra da Mila Krstajić Pajić u potpunosti ispunjava sve potrebne uslove za rad na predloženoj temi doktorske disertacije.

2. Predmet i cilj istraživanja

Rastuća svest o očuvanju životne sredine usloвила je intenzivna istraživanja u oblasti gorivnih spregova i to posebno onih sa čvrstim polimernim elektrolitom, jer se smatraju najpogodnijim izvorom energije za pogon električnih vozila i prenosivih uređaja male snage. Ovaj tip gorivnog sprega kao gorivo koristi vodonik ili organska jedinjenja kao što su mravlja kiselina, metanol i etanol. Tečna goriva imaju prednost jednostavnijeg skladištenja, ali i nedostatak što se oksiduju na znatno višim elektrodnim potencijalima u poređenju sa vodonikom. Iz tog razloga je preduslov za komercijalizaciju gorivnih spregova sa tečnim gorivom usavršavanje katalizatora za anodnu reakciju koji bi imali veću aktivnost i stabilnost od do sada razvijenih katalizatora.

Katalizator za elektrohemijsku oksidaciju prethodno pomenutih malih organskih molekula mora sadržati platinu, jer samo ona obezbeđuje disocijativnu adsorpciju organskih molekula. S druge strane, površina platine ima veliku težnju ka trovanju adsorbovanim intermedijarima, što je

centralni problem u razvoju katalizatora. Adsorbovani intermedijar koji se formira tokom oksidacije mravlje kiseline i metanola je ugljen-monoksid, čija je oksidacija veoma osetljiva na strukturu površine. U literaturi je pokazano da je za oksidaciju slabo adsorbovanog ugljen-monoksida najaktivnija kristalna ravan Pt(100), a za oksidaciju jako adsorbovanog ugljen-monoksida ravan Pt(110). To pokazuje da je izborom pogodne kristalografske ravni platine moguće smanjiti stepen trovanja njene površine i samim tim ubrzati reakciju. Drugi način ubrzanja reakcije je korišćenje bimetalnog katalizatora u kojem će drugi metal smanjiti količinu adsorbovanog intermedijara ili olakšati njegovo uklanjanje sa površine platine. U slučaju oksidacije mravlje kiseline pokazalo se da dodatak katalitički neaktivnog metala kao što je zlato dovodi do ubrzavanja reakcije efektom trećeg tela, jer manji broj povezanih atoma platine favorizuje reakcioni put dehidrogenacije u kojem se uopšte ne formira adsorbovani ugljen-monoksid. Pored toga, elektronskim efektom zlato menja adsorpciona svojstva platine, što takođe može dovesti do ubrzanja reakcije.

Katalizatori za gorivne spregove sa polimernim elektrolitom moraju biti u obliku nanočestica, čime se obezbeđuje visoko iskorišćenje skupog plemenitog metala. U cilju usporavanja aglomeracije nanočestica, one se deponuju na ugljenik razvijene površine. Da bi se iskoristila strukturna osetljivost oksidacije malih organskih molekula, nanočestice platine bi trebalo sintetisati tako da preferencijalna kristalna orijentacija površine odgovara onoj koja je najaktivnija za datu reakciju. Takve sineze zahtevaju pored soli platine, redukcionog sredstva i površinski aktivne supstance koja svojom adsorpcijom zaustavlja rast nanokristala, i prisustvo dodatnih supstanci čija je uloga da svojom adsorpcijom utiču na Gibsovu energiju površine nanokristala i time stabilizuju određene ravni čineći ih dominantnim. Jedna od do sada razvijenih metoda sinteze ovakvih čestica je mikroemulziona metoda u kojoj unutrašnjost reversne micle predstavlja mikroreaktor u kojem se odigrava redukcija jona metala i rast nanokristala.

U ovom radu će se sintetisati dva tipa nanočestica primenom mikroemulzione metode. Prvi tip su čestice platine kontrolisanog oblika, a drugi su bimetalne čestice platine i zlata. Mikroemulziona metoda će biti modifikovana u odnosu na literaturne podatke sa ciljem da se dobiju manje čestice i da se tokom sinteze deponuju na ugljenični nosač. Koristiće se mikroemulzija tipa voda u ulju sa n-heptanom kao uljanom fazom i polietilenglikol-dodeciletrom kao površinski aktivnom supstancom. Natrijum-borhidrid će se koristiti kao redukciono sredstvo, a hlorovodonična kiselina kao dodatak prekursoru, hloroplatinastoj kiselini, koji treba da stabilizuje određene ravni nanokristala. Povećanje koncentracije natrijum-borhidrida će obezbediti nanočestice manjih dimenzija u odnosu na podatke objavljene u literaturi, dok će se koncentracija hlorovodonične kiseline varirati da bi se dobile čestice različitih oblika i strukture površine. Deponovanjem nanočestica platine na ugljenični nosač u toku sinteze omogućiće se lakše uklanjanje zaostalih organskih supstanci, čime se omogućava dobijanje čiste površine platine bez elektrohemijskog predtretmana. Ovo je važno jer ovakav predtretman može dovesti do promene strukture i oblika sintetisanih čestica. Sintetisane čestice će biti ispitane različitim fizičko-hemijskim i elektrohemijskom metodama da bi se utvrdilo da li poseduju očekivanu preferencijalnu orijentaciju kristalnih ravni, a zatim će biti ispitan uticaj strukturnih parametara na kinetiku elektrohemijskih reakcija oksidacije ugljen-monoksida, mravlje kiseline i metanola.

Biće ispitivana i uspešnost sinteze bimetalnih nanočestica platine i zlata mikroemulzionom metodom, koja do sada nije prikazana u literaturi. Ispitaće se njihov oblik, struktura i aktivnost za oksidaciju ugljen-monoksida i mravlje kiseline. Takođe će biti ispitan i uticaj hlorovodonične kiseline kao dodatnog sredstva na strukturu bimetalnih čestica. Sinteza će biti izvedena simultanom, ali i sukcesivnom redukcijom prekursora hloroplatinaste i hloraurinske kiseline natrijum-borhidridom. Ispitaće se i uticaj ovakvih uslova sinteze na strukturu formiranih nanočestica i njihova katalitička svojstva, aktivnost i stabilnost za reakciju oksidacije mravlje kiseline i otpornost na trovanje ugljen-monoksidom.

Naučni ciljevi predloženih istraživanja su:

- Sinteza nanočestica platine kubnog oblika dimenzija ispod 10 nm čija je površina aktivna za oksidaciju malih organskih molekula

- Ispitivanje uticaja oblika i strukture nanočestica platine na njihovu elektrokatalitičku aktivnost i stabilnost za oksidaciju ugljen-monoksida, mravlje kiseline i metanola
- Definisanje optimalnih uslova mikroemulzionog postupka sinteze nanočestica platine koji daju materijal najveće aktivnosti za pomenute reakcije
- Sinteza bimetalnih nanočestica platine i zlata dimenzija ispod 10 nm, čija je površina aktivna za oksidaciju mravlje kiseline
- Ispitivanje uticaja strukture i sastava bimetalnih nanočestica platine i zlata na njihova elektrokatalitička svojstva za oksidaciju ugljen-monoksida i mravlje kiseline
- Definisanje optimalnih uslova sinteze bimetalnih nanočestica platine i zlata mikroemulzionim postupkom koji daju katalizator sa najboljim elektrokatalitičkim svojstvima za pomenute reakcije

Najznačajniji radovi u literaturi koji podržavaju predloženu temu su:

1. Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.E.: *Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?* - *Angewandte Chemie, International Edition*, Vol. 48, 2009, pp. 60-103.
2. Peng Z., Yang H.: *Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property* - *Nano Today*, Vol 4, 2009, pp. 143-164.
3. Leong G.J., Schulze M.C., Strand M.B., Maloney D., Frisco S.L., Dinh H.N., Pivovar B., Richards R.M.: *Shape-directed platinum nanoparticle synthesis: nanoscale design of novel catalysts* - *Applied Organometallic Chemistry*, Vol 28, 2014, pp. 1-17.
4. Martinez-Rodriguez R.A., Vidal-Iglesias F.J., Solla-Gullon J., Cabrera C.R., Feliu J.M.: *Synthesis of Pt Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsion: Effect of HCl on Their Surface Structure* - *Journal of the American Chemical Society*, Vol 136, 2014, pp. 1280-1283.
5. Strmcnik D., Tripkovic D., van der Vliet D., Chang K.C., Komanicky V., You H., Karapetrov G., Greeley J., Stamenkovic V., Markovic N.M.: *Unique Activity of Platinum Adislands in the CO Electrooxidation Reaction* - *Journal of the American Chemical Society*, Vol 130, 2008, pp. 15332-15339.
6. Urchaga P., Baranton S., Coutanceau C., Jerkiewicz G.: *Electro-oxidation of COchem on Pt Nanosurfaces: Solution of the Peak Multiplicity Puzzle* – *Langmuir*, Vol 28, 2012, pp. 3658-3663.
7. Coutanceau C., Urchaga P., Baranton S.: *Diffusion of adsorbed CO on platinum (100) and (111) oriented nanosurfaces* - *Electrochemistry Communications*, Vol 22, 2012, pp. 109-112.
8. Neurock M., Janik M., Wieckowski A.: *A first principles comparison of the mechanism and site requirements for the electrocatalytic oxidation of methanol and formic acid over Pt* - *Faraday Discussions*, Vol 140, 2009, pp. 363-378.
9. Cuesta A., Escudero M., Lanova B., Baltruschat H.: *Cyclic Voltammetry, FTIRS, and DEMS Study of the Electrooxidation of Carbon Monoxide, Formic Acid, and Methanol on Cyanide-Modified Pt(111) Electrodes* – *Langmuir*, Vol 25, 2009, pp. 6500-6507.
10. Obradović M.D., Tripković A.V., Gojković S.Lj.: *The origin of high activity of Pt–Au surfaces in the formic acid oxidation* - *Electrochimica Acta*, Vol 55, 2009, pp. 204-209.
11. Liu H.X., Tian N., Brandon M.P., Pei J., Huangfu Z.C., Zhan C., Zhou Z.Y., Hardacre C., Lin W.F., Sun S.G.: *Enhancing the activity and tuning the mechanism of formic acid oxidation at tetrahedral Pt nanocrystals by Au decoration* - *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol 14, 2012, pp. 16415-16423.
12. Solla-Gullon J., Montiel V., Aldaz A., Clavilier J.: *Electrochemical characterisation of platinum nanoparticles prepared by microemulsion: how to clean them out without the loss of chistalline surface structure*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol 491, 2000. Pp. 69-77.
13. Xie S., Choi S., Xia X., Xia Y.: *Catalysis on faceted noble-metal nanocrystals: both shape and size matter* - *Current Opinion in Chemical Engineering*, Vol 2, 2013, pp. 142-150.

14. Bagotzky V.S., Vassiliev YU.B., Khazova O.A.: *Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals* - Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol 81, 1977, pp. 229-238.
15. Wasmus S., Kuver A.: *Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review* - Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol 461, 1999, pp. 14-31.
16. Solla-Gullon J., Vidal-Iglesias F.J., Rodriguez P., Herrero E., Feliu J.M., Clavilier J., Aldaz A.: *In Situ Surface Characterization of Preferentially Oriented Platinum Nanoparticles by Using Electrochemical Structure Sensitive Adsorption Reactions* - Journal of Physical Chemistry B, Vol 108, No 36, 2004, pp. 13573-13575.
17. Jiang J., Kucernak A.: *Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid* - Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol 520, 2002, pp. 64-70.
18. Kita H., Lei H.W.: *Oxidation of formic acid in acid solution on Pt single-crystal electrodes* - Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol 388, 1995, pp. 167-177.
19. Obradovic M.D., Rogan J.R., Babic B.M., Tripkovic A.V., Gautam A.R.S., Radmilovic V.R., Gojkovic S. Lj.: *Formic acid oxidation on Pt-Au nanoparticles: Relation between the catalyst activity and the poisoning rate* - Journal of Power Sources, Vol 197, 2012, pp. 72-79.
20. Solla-Gullon J., Rodriguez P., Herrero E., Aldaz A., Feliu J.M.: *Surface characterization of platinum electrodes* - Physical Chemistry Chemical Physics, Vol 10, No 10, 2008, pp. 1349-1472.

3. Polazne hipoteze

Predložena istraživanja u okviru ove teze polaze od hipoteze da se izborom metode sinteze nanočestica i odgovarajućom vrstom i koncentracijom redukcionog sredstva i adsorbirajućih supstanci koje se dodaju reakcionoj smeši mogu sintetisati čestice platine prečnika ispod 10 nm koje imaju kubni oblik i preferencijalnu kristalnu orijentaciju Pt(100). Na osnovu rezultata ispitivanja na monokristalnim površinama platine, ovakve čestice bi trebalo da budu aktivnije za oksidaciju malih organskih molekula od konvencionalno sintetisanih kvazi-sfernih čestica i da istovremeno obezbede veliku specifičnu površinu platine zahvaljujući svojim malim dimenzijama.

U ranijim ispitivanjima pokazano je da zlato efektom trećeg tela i elektronskim efektom koje može imati na platinu ubrzava reakciju oksidacije mravlje kiseline. Sintezom bimetalnih nanočestica platine i zlata mikroemulzionom metodom trebalo bi da se postignu bolja elektrokatalitička svojstva za ovu reakciju u odnosu na kvazi-sferne, ali i kubne nanočestice platine sintetizovane istom metodom. Izbor uslova sinteze (redukcionog sredstva, adsorbirajuće supstance, načina redukcije) trebalo bi da se odrazi na strukturu nanočestica, što će se registrovati mikroskopskim i elektrohemijskim metodama. Tako izražene fenomene trebalo bi biti moguće povezati sa efektima drugog elementa na platinu (efekat trećeg tela, elektronski efekat).

4. Naučne metode istraživanja

Količina metala u sintetisanim katalizatorima biće određena termogravimetrijskom analizom (TGA). Oblik i veličina nanočestica platine i platine-zlata ispitaće se transmisijom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM). Za određivanje sastava bimetalnih čestica i raspodele atoma platine i zlata unutar njih koristiće se elementarno mapiranje energetske disperzije spektroskopijom (EDS). Kristalna struktura nanočestica i eventualno legiranje platine i zlata kod bimetalnih nanočestica utvrdiće se difrakcijom X-zraka (XRD). Metodom ciklične voltametrije analiziraće se udeo kristalnih ravni na površini nanočestica platine, odnosno udeo platine i zlata na površini bimetalnih čestica. Primenom linearne i ciklične voltametrije će se takođe ispitati aktivnost sintetisanih nanokatalizatora za oksidaciju ugljen-monoksida, mravlje kiseline i metanola. Za praćenje aktivnosti nanokatalizatora za oksidaciju mravlje kiseline i metanola tokom vremena koristiće se metoda hronoamperometrije.

5. Očekivani naučni doprinos

Naučni doprinos koji se može očekivati od predložene teme ogleda se u sledećem:

- Usavršavanje mikroemulzione metode sinteze nanočestica platine u smislu dobijanja čestica (i) kontrolisanog oblika, ali manjih dimenzija od trenutno raspoloživih literaturnih podataka i (ii) površine koja nije kontaminirana organskim molekulima zaostalim u toku sinteze
- Primena mikroemulzione metode za sintezu novih bimetalnih sistema (platina-zlato)
- Unapređenje mikroemulzionog postupka radi omogućavanja simultane i sukcesivne redukcije dva prekursora
- Objašnjenje uticaja parametara mikroemulzione metode sinteze na elektrohemijska svojstva nanočestica platine i platine-zlata
- Sinteza platinskog nanokatalizatora poboljšane aktivnosti i stabilnosti za oksidaciju malih organskih molekula
- Sinteza bimetalnih nanočestica platine i zlata koje bi imale aktivnost za oksidaciju mravlje kiseline koja se zahteva za primenu u gorivnim spregovima

6. Plan istraživanja i struktura rada

Istraživanja koja će biti rađena u okviru predložene disertacije obuhvatiće sledeće faze:

1. Sinteza nanočestica platine na nosaču od ugljenika razvijene površine primenom mikroemulzione metode. Variraće se sastav mikroemulzije – koncentracija adsorbujuće supstance, i biće promenjen postupak čišćenja nanočestica od organskih supstanci korišćenih u sintezi, zahvaljujući uspešnom deponovanju nanočestica na ugljenični nosač
2. Sintetisani katalizator će se testirati prvo metodom ciklične voltametrije. Prah katalizatora će biti suspendovan u vodi uz dodatak Nafiona® i nanesen na elektrodu od staklastog ugljenika. Ova metoda nanošenja katalizatora će se koristiti u svim elektrohemijskim ispitivanjima.
3. U slučaju uspešne sinteze, odrediće se količina platine sagorevanjem uglja u uzorku (termogravimetrija).
4. Veličina čestica i udeo pojedinih kristalnih ravni određivaće se difraktometrijom X-zraka.
5. Veličina čestica, uniformnost njihove raspodele na ugljeničnom nosaču kao i oblik pojedinačnih čestica utvrdiće se transmisijom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije. Ova metoda će biti ključna u potvrdi kontrolisanog oblika nanočestica, poželjno kubnog.
6. Ispitivanje katalizatora u pogledu aktivnosti za oksidaciju malih organskih molekula započeće snimanjem linearnog voltamograma oksidacije ugljen-monoksida. Ovaj eksperiment omogućava određivanje elektrohemijski aktivne površine platine u uzorku, koja će se zatim koristiti za izračunavanje specifične aktivnosti katalizatora za oksidaciju mravlje kiseline i metanola.
7. Polarizacione krive oksidacije mravlje kiseline i metanola snimiće se u potenciodinamičkim uslovima, a zatim će se hronoamperometrijski odrediti stabilnosti struje oksidacije ovih jedinjenja.
8. Sinteza bimetalnih nanočestica platine i zlata na nosaču od uglja razvijene površine primenom mikroemulzione metode. Variraće se sastav mikroemulzije – koncentracija adsorbujuće supstance, način redukcije prekursora (simultana ili sukcesivna redukcija), biće promenjen postupak čišćenja nanočestica od organskih supstanci korišćenih u sintezi, zahvaljujući uspešnom deponovanju nanočestica na ugljenični nosač.
9. Sintetisani bimetalni katalizator će se testirati prvo metodom ciklične voltametrije u cilju određivanja osnovnih strukturnih karakteristika nanočestica.
10. U slučaju uspešne sinteze, odrediće se količina metala sagorevanjem ugljenika u uzorku (termogravimetrijska analiza).
11. Veličina čestica i udeo pojedinih faza odrediće se difraktometrijom X-zraka.
12. Veličina čestica, uniformnost njihove raspodele na ugljeničnom nosaču kao i oblik pojedinačnih čestica utvrdiće se transmisijom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije.
13. Pomoću energetske disperzione spektroskopije X-zraka sa skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM/EDS) utvrdiće se prosečni elementarni sastav bimetalnog katalizatora, dok će se

EDS spektroskopijom sa tunelirajućim elektronskim mikroskopom (TEM/EDS) mapirati elementarni sastav na nivou pojedinačnih nanočestica.

14. Sastav same površine nanočestica će se odrediti metodom ciklične voltametrije iz strujnih talasa redukcije oksida platine i zlata. Tako će se odrediti i elektrohemijski aktivna površina platine kao katalitički aktivnog metala.
15. Ispitivanje bimetalnog katalizatora u pogledu aktivnosti za oksidaciju malih organskih molekula započeće snimanjem linearnog voltamograma oksidacije ugljen-monoksida. Potencijal na kome ova reakcija počinje ukazuje na otpornost katalizatora na trovanje ugljen-monoksidom, ali i na eventualnu elektronsku modifikaciju platine prisutnim zlatom.
16. Polarizacione krive oksidacije mravlje kiseline biće snimljene u potenciodinamičkim uslovima, a zatim će se hronoamperometrijski odrediti stabilnost struje ove reakcije.
17. Na osnovu polarizacionih krivih razmatraće se mehanizam oksidacije mravlje kiseline i porediti sa mehanizmom ove reakcije na kvazi-sfernim i kubnim nanočesticama platine sintetizovanim istom metodom.

7. Zaključak i predlog

Na osnovu iznetog, Komisija smatra da je tema predložene doktorske disertacije kandidata Mile Krstajić Pajić pod nazivom "Nanostruktuirani platinski katalizatori za elektrohemijsku oksidaciju malih organskih molekula sintetizovani mikroemulzionim postupkom" naučno zasnovana i predlaže Nastavno-naučnom veću da je prihvati. Komisija takođe smatra da je kandidatkinja podobna za realizaciju ove teze. Za mentore se predlažu dr Snežana Gojković, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Sanja Stevanović, naučni saradnik Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo, uža naučna oblast Hemijsko inženjerstvo, za koju je Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu matična ustanova.

Beograd, 15.6.2016.

ČLANOVI KOMISIJE

.....
dr Snežana Gojković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
dr Sanja Stevanović, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju

.....
dr Vladislava Jovanović, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju

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