

**ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ
ФАКУЛТЕТ**

35/155
(Број захтева)
12.05.2019.
(датум)

Образац 2
УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ВЕЋЕ НАУЧНИХ ОБЛАСТИ ТЕХНИЧКИХ
НАУКА

(назив већа научне области коме се захтев упућује)

Београд, Студентски трг бр. 1

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на реферат о урађеној докторској дисертацији

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

МИЛЕ (Жељко) КРСТАЈИЋ ПАЈИЋ, мастер инжењера технологије

КАНДИДАТ: **МИЛА КРСТАЈИЋ ПАЈИЋ** пријавила је докторску дисертацију под називом:
„Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком“

Из научне области: **ТЕХНОЛОШКО ИНЖЕЊЕРСТВО**

Универзитет је дана **04.07.2016.** године, својим актом **61206-3390/2-16**, дао сагласност на предлог теме докторске дисертације која је гласила:

„Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком“

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата: **МИЛЕ КРСТАЈИЋ ПАЈИЋ** образована је на седници Наставно-научног већа одржаној **07.03.2019.** године Одлуком Факултета под бр. **35/73**, у саставу:

Име и презиме	Звање	Научна област
1. Др Снежана Гојковић	Редовни професор	Електрохемија
2. Др Сања Стевановић	Научни сарадник	Електрохемија
3. Др Владислава Јовановић	Научни саветник	Електрохемија
4. Др Бранимир Гргур	Редовни професор	Електрохемија

Студен је уписан на докторске студије шк. 2013/2014. године.

Наставно-научно веће Факултета прихватило је реферат Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације на седници одржаној дана **11.04.2019. године.**

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф. др Петар Ускоковић

На основу чл. 40. став 3. Закона о високом образовању, чл. 112. став 3. Статута Универзитета у Београду, чл. 88. став 3. Статута ТМФ-а и чл. 39. Правилника о докторским студијама ТМФ, на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 11.04.2019. године, донета је

О Д Л У К А

о прихватању Реферата о оцени докторске дисертације

Прихвата се Реферат Комисије у саставу: др Снежана Гојковић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Сања Стевановић, научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију, др Владислава Јовановић, научни саветник Универзитета у Београду Институт за хемију, технологију и металургију, др Бранимир Гргур, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, о прегледу и оцени урађене докторске дисертације под називом: **„Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком“** коју је поднела **МИЛА КРСТАЈИЋ ПАЈИЋ**, мастер инжењер технологије и упућује се на сагласност Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

Веће научних области техничких наука Универзитета у Београду дало је сагласност на предлог теме докторске дисертације Миле Крстајић Пајић, под називом **„Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком“** Одлуком број: 61206-3390/2-16 од 04.07.2016. године.

Верификација научних доприноса:

Категорија M21a

1. Krstajić Pajić M. N., Stevanović S. I., Radmilović V. V., Gavrilovic-Wohlmuther A., Zabinski P., Elezović N.R., Radmilović V.R., Gojković S.Lj., Jovanović V.M.: Dispersion effect in formic acid oxidation on PtAu/C nanocatalyst prepared by water-in-oil microemulsion method, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 243 pp. 585–593, 2019. (IF(2017)=11,698) (ISSN: 0926-3373) Engineering, Environmental 1/50
2. Krstajić Pajić 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 nanoparticles: From synthesis to application, *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 196 pp. 174–184, 2016. (IF(2016)=9,446) (ISSN: 0926-3373) Engineering, Environmental 1/49

Категорија M22

Krstajić Pajić M.N., Stevanović S.I., Radmilović V.V., Rogan J.R., Radmilović V.R., Gojković S.Lj., Jovanović V.M.: Pt/C nanocatalysts for methanol electrooxidation prepared by water-in-oil microemulsion method, *Journal of Solid State Electrochemistry* vol. 20 pp. 3405–3414, 2016. (IF(2016)=2,316) (ISSN: 1432-8488) Electrochemistry 14/29

Докторска дисертација и реферат о оцени докторске дисертације достављају се на увид јавности, а по истеку рока од 30 дана, на сагласност Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

Одлуку доставити: Већу научних области техничких наука Универзитета, ментору, Служби за наставно-студентске послове, Библиотеци и Архиви факултета.

Д Е К А Н

Проф. др Петар Ускоковић

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Миле Крстајић Пајић, мастер дипл. инж. технологије

Одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду, бр. 35/73 од 07.03.2019. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Миле Крстајић Пајић, мастер дипл. инж. технологије, под насловом

„Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком“

После прегледа достављене Дисертације и других пратећих материјала и разговора са Кандидатом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

- Кандидат Мила Крстајић Пајић, мастер дипл. инж. техн. уписала је докторске студије 1.10.2013. године на Технолошко-металуршком факултету, Универзитета у Београду. Након положених испита предвиђених студијским програмом Хемијско инжењерство са просечном ценом 10,00 започела је истраживање које је предмет њене докторске дисертације.
- Од 1.11.2013. запослена је у Центру за електрохемију, Института за хемију, технологију и металургију (ИХТМ), Универзитета у Београду најпре као истраживач приправник, а од 04.09.2014. као истраживач сарадник. Највећи део истраживања која су предмет дисертације урађен је у Центру за електрохемију као део пројекта основних истраживања „Нов приступ дизајнирању материјала за складиштење и конверзију енергије“, евиденциони број ОИ 172060.
- Завршни испит на докторским студијама под насловом „Анодни катализатори за оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионом методом“ кандидат Мила Крстајић Пајић, мастер дипл. инж. техн. је одбранила 28.09.2015. са оценом 10 пред комисијом у саставу др Снежана Гојковић, ред. проф. ТМФ, др Бранимир Гргур, ред. проф. ТМФ и др Милица Гвозденовић, ван. проф. ТМФ.
- На предлог Катедре за физичку хемију и електрохемију ТМФ, 26.05.2016. Наставно-научно веће ТМФ усваја предлог комисије за оцену научне заснованости теме „Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком“ кандидата Миле Крстајић Пајић, у саставу др Снежана Гојковић, ред. проф. ТМФ, др Сања Стевановић,

- научни сарадник ИХТМ, др Владислава Јовановић, научни саветник ИХТМ и др Бранимир Гргур, ред. проф ТМФ. Одлука 35/265 од 26.05.2016.
- 23.06.2016. на седници Наставно-научног већа ТМФ, донета је одлука о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације, и за менторе су одређене др Снежана Гојковић, ред. проф. ТМФ и др Сања Стевановић, научни сарадник ИХТМ. Одлука 33/330 од 26.06.2016.
 - 4.07.2016. Веће техничко-технолошких наука Универзитета у Београду доноси одлуку по којој даје сагласност на предлог теме докторске дисертације кандидата Миле Крстајић Пајић, мастер дипл. инж. техн. под називом „Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком“, Одлука О2 бр. 61206-3390/2-16 од 4.07.2016.
 - Од 1.07.2017. Кандидат Мила Крстајић Пајић запослена је на Технолошко-металуршком факултету у звању асистента на Катедри за физичку хемију и електрохемију, у које је изабрана на Изборном већу ТМФ 22.06.2017. одлуком бр 36/23. Од 12.10.2017. до 01.10.2018. Мила Крстајић Пајић користи право на породичко одсуство и одсуство ради неге детета.
 - 7.03.2019. на седници Наставно-научног већа ТМФ, донета је одлука о именовању чланова Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Миле Крстајић Пајић, мастер дипл. инж. техн. под називом „Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком“, Одлука бр. 35/73 од 7.03.2019.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Технолошко инжењерство, ужа научна област Хемијско инжењерство, за коју је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду матична установа.

Ментори ове докторске дисертације су др Снежана Гојковић, редовни професор ТМФ-а и др Сања Стевановић, научни сарадник ИХТМ-а које су на основу досадашњих објављених радова и искуства компетентне да руководе изработком ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Мила Н. Крстајић Пајић рођена је у Београду 19.07.1989. године, где је након завршене основне школе „Вук Караџић“ као носилац Вукове дипломе и Ђак генерације и завршеног природно-математичког смера Пете београдске гимназије, 2008. године уписала Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду. Звање дипломираног инжењера технологије стиче 2012. године завршетком основних академских студија, студијског програма Хемијско инжењерство са просечном оценом 9,34. Мастер студије на истом факултету завршава 2013. године, са просечном оценом 9,80, при томе стекавши звање мастер дипломирани инжењер технологије. Током студија добитник је више награда за изузетан успех, укључујући четири награде „Панта Тутунџић“ и награду Српског хемијског друштва. У периоду 2012–2013. бораваила је преко организације IAESTE на две стручне праксе у Немачкој и Великој Британији. Докторске студије на Технолошко-металуршком факултету успије 2013. године, уз истовремено ангажовање на пројекту основних истраживања „Нов приступ дизајнирању материјала за конверзију и складиштење енергије“ и запослење као истраживач приправник у Центру за електрохемију, Института за хемију, технологију и металургију (ИХТМ), Универзитета у Београду. У звање истраживач сарадник изабрана је 2014. године. У јулу 2017. године, Мила Крстајић Пајић прелази на Технолошко-металуршки факултет, где је бирана за асистента на Катедри за физичку хемију и електрохемију. Ангажована је у извођењу вежби из предмета Физичка хемија I и Физичка хемија II, као и у извођењу вежби из предмета Физичка хемија студентима Војне Академије. Од 2015. године учествује у активностима E-Minds COST акције, у оквиру којих је реализовала научни

боравак на AGH Универзитету у Кракову, Пољска, 2017. године где је урадила део експерименталних истраживања за потребе докторске дисертације. Од 2018. године учесник је билатералног пројекта са Словенијом којим руководи ИХТМ. Аутор је шест научних радова (од тога два категорије M21a и један M22), а резултате свог истраживања представила је на бројним националним и међународним конференцијама, за које је више пута награђивана. Одржала је предавања по позиву на универзитетима у Словенији и Италији.

Члан је Електрохемијске секције Српског хемијског друштва, и Међународног друштва за Електрохемију (ISE).

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидата Миле Крстајић Пајић, мастер дипл. инж. технологије под називом „Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком“ написана је на 150 страна и укључује 64 слике, 10 табела, као и 177 литературних навода. Дисертација садржи следећа поглавља: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултате и дискусију, Закључак и Литературу. На крају дисертације дата је биографија кандидата, као и потписане изјаве о ауторству, истоветности електронске и штампане верзије докторског рада и о коришћењу, као и потписана Оцена извештаја о провери оригиналности докторске дисертације.

У докторској дисертацији Мила Крстајић Пајић, мастер дипл. инж. технологије детаљно је изложила теоријске аспекте реакција оксидације малих органских молекула (метанола и мравље киселине) као потенцијалних анодних реакција у горивним галванским спреговима, укључујући механизме реакција на платинским катализаторима и постојеће проблеме у каталитичким својствима до сада познатих комерцијалних катализатора. Као напредак у технологији производње платинских катализатора предложила је синтезу наночестица контролисаног облика, што је остварила применом микроемулзионог поступка за синтезу наночестица чисте платине и биметалних наночестица платине и злата. У дисертацији је објашњен утицај услова синтезе на физичко-хемијске карактеристике наночестица и на њихову активност за оксидацију мравље киселине и метанола. Уз детаљну дискусију добијених резултата наглашен је и њихов искорак у односу на до сада објављена истраживања.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

Увод докторске дисертације указује на проблеме загађења животне средине и ограничености фосилних горива као ресурса, као и неопходности развоја алтернативних извора енергије који треба да обезбеде производњу електричне енергије из обновљивих извора, у складу са одрживим развојем. Истакнути су горивни галвански спрегови, уређаји који конвертују хемијску енергију обновљивих горива (водоник, мали органски молекули) у електричну, и посебно тип горивних спрегова са полимерном мембраном као електролитом, као перспективна технологија за употребу у превозним средствима и преносивим уређајима. Указано је на проблем још увек недовољно развијених анодних катализатора, у смислу осетљивости платине као комерцијалног катализатора на каталитичке отрове који се јављају у процесу (угљен-моноксид). Објашњен је предмет и циљ истраживања у правцу побољшања каталитичких способности платине у оксидацији малих органских молекула.

У *Теоријском делу* дисертације дати су основни принципи рада горивних спрегова са полу-пропустљивом полимерном мембраном који користе метанол и мрављу киселину као гориво. Анализирани су механизми ових реакција на платинским катализаторима са посебним нагласком на проблем тровања површине катализатора угљен-моноксидом као реакционим интермедијаром. Систематски су изложени резултати испитивања катализатора за ове реакције са нагласком на монокристале платине нискоиндексне оријентације и нанострукту-

иране катализаторе. Посебан осврт дат је на методе синтезе наночестица платине контролисаног облика и на до сада коришћене биметалне катализаторе, као начине побољшања каталитичке активности платине. Такође је детаљно објашњен микроемулзиони поступак синтезе наночестица који је одабран за синтезу катализатора обухваћених овим истраживањем. Описана је електрохемијска карактеризација катализатора помоћу реакција оксидације угљен-моноксида и амонијака као структурно осетљивих реакција. На крају су дати теоријски аспекти електрохемијских и физичко-хемијских метода коришћених за карактеризацију катализатора.

Експериментални део докторске дисертације подељен је на три целине од којих је прва посвећена синтези катализатора, друга њиховој физичко-хемијској карактеризацији, а трећа електрохемијским мерењима која обухватају електрохемијску карактеризацију катализатора и испитивање њихове активности за оксидацију метанола и мравље киселине. У првом делу описана је микроемулзиона метода по којој су синтетизоване наночестице Pt и PtAu. Водена фаза микроемулзије био је раствор прекурсора метала уз додатак различитих количина HCl. Улога овог адитива је била да утиче на промену облика наночестица. Неполарна фаза је био n-хептан, а као сурфактант је коришћен BRIJ® 30. Такође су описане две процедуре синтезе PtAu честица – симултана у којој водена фаза микроемулзије садржи прекурсоре оба метала и сукцесивна у којој се користе две микроемулзије, свака са по једним прекурсором, које се затим мешају. На крају су дефинисани експериментални услови под којима су изведене физичко-хемијске методе карактеризације: трансмисиона електронска микроскопија високе резолуције (HRTEM), енергетска дисперзиона спектроскопија X-зрака (EDXS), фотоелектронска спектроскопија (XPS), дифракција X-зрака (XRD) и термогравиметријска анализа (TGA).

У поглављу *Резултати и дискусија* најпре су изложени резултати добијени на Pt/C катализаторима. Методама XRD и HRTEM показан је утицај количине HCl као адитива на удео појединих кристалних равни на површини синтетисаних наночестица платине, као и на њихов облик и величину. Најизраженија промена облика честица у односу на сферни који се добија без адитива постигнута је уз додатак 25% HCl. У том узорку је нађено око 50% честица кубног и конкавног облика које су садржале широке домене платине оријентације (100) на површини. Утицај количине адитива на структуру наночестица платине потврђен је и електрохемијским методама карактеризације. Приказани резултати испитивања активности Pt/C катализатора за оксидацију мравље киселине и метанола показали су да претходно поменути катализатор са највећим уделом равни (100) испољава највећу активност и стабилност у овим реакцијама.

У другом делу су приказани резултати добијени на PtAu/C катализаторима, који по доступној литератури до сада нису синтетизовани микроемулзионим поступком. Карактеризација узорака PtAu/C катализатора је показала да је удео Au између 4 и 17 %. Промена облика наночестица је запажена једино у случају симултане синтезе уз 25% HCl као адитива, када су поред кубних детектоване и честице тетраедарског облика. Електрохемијским методама је утврђено присуство електронског ефекта злата на платину, што утиче на јачину везивања CO на површини катализатора. Овај ефекат је био израженији код узорака који су синтетизовани симултаном методом. Испитивање оксидације мравље киселине је показало да се код свих узорака биметалних катализатора променио однос директног и индиректног реакционог пута у корист директног, који је пожељан са становишта активности и стабилности катализатора. То је последица геометријског ефекта који је значајно изражен упркос малом уделу Au у катализатору и то вероватно захваљујући високом степену дисперзије. Од свих испитаних катализатора најбоља својства је показао катализатор синтетизован симултаном методом уз 25% HCl. У погледу активности за оксидацију метанола, PtAu/C катализатори нису показали побољшање у односу на Pt/C катализаторе.

Закључак дисертације сумира најважније резултате и њихов допринос предметној области истраживања.

У поглављу *Литература* дати су сви извори коришћени у току истраживања и наведени у дисертацији.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Растућа свест о очувању животне средине условила је интензивна истраживања у области горивних галванских спрегова, нарочито нискотемпературних спрегова са чврстим полимерним електролитом, јер се сматрају најпогоднијим извором енергије како у електричним возилима, тако и у преносивим уређајима за напајање мале снаге. У овом типу горивног спрега као гориво најчешће се користи водоник. Иако је оксидација водоника изузетно брза реакција, проблеми са складиштењем и доступношћу водоника, као и високим инвестиционим трошковима његовог добијања довели су до испитивања малих органских молекула, пре свега метанола, а затим и мравље киселине као алтернативних горива. Ова горива су погодна за употребу јер су у течном стању, имају добру растворљивост у воденим електролитима, ниску цену производње, а такође су и погоднија за манипулацију. Међутим, њихова оксидација почиње на вишим потенцијалима у односу на водоник, односно захтева већу пренапетост. Како сви до сада познати катализатори за ове реакције садрже платину, која је неопходна за дисоцијативну адсорпцију малих органских молекула, главна препрека за примену горивних спрегова је висока цена платине. Други проблем су високи потенцијали на којима се метанол и мравља киселина оксидују на платини значајном брзином, што смањује напон горивног спрега. Ово је последица тровања површине платине реакционим интермедијарима, пре свега угљен-моноксидом, на потенцијалима који су релевантни за рад горивног спрега. Из наведених разлога предуслов за комерцијализацију горивних галванских спрегова који као гориво користе мале органске молекуле је усавршавање анодних катализатора који би решили проблем тровања угљен-моноксидом, и захваљујући побољшаној активности и стабилности смањили потребну количину платине за одигравање реакције.

У дисертацији описаном проблему је приступљено на два начина. Како су комерцијални анодни катализатори наночестице платине на угљеничном носачу развијене површине, као један од начин побољшања њихове активности и стабилности предложна је синтеза наночестица платине конролисаног облика, претежно кубног, са преференцијалном оријентацијом фасета {100}, и то микроемулзионим поступком синтезе. Прегледом литературе показано је да ова раван најслабије везује адсорбовани СО, па је и његово уклањање са кубних наночестица олакшано. Као други начин побољшања активности катализатора предложен је додатак другог елемента платини, и то злата, које има геометријски ефекат на платину и њиме доприноси повећању активности катализатора за оксидацију мравље киселине. Биметални катализатори синтетизовани су такође микроемулзионим поступком, који до сада није коришћен за синтезу PtAu наночестица. И у овом случају одређеним условима синтезе је утицано на промену облика биметалних наночестица, што је довело до побољшања њихове стабилности.

Стога су резултати ове дисертације веома значајни за разумевање механизма реакција оксидације метанола и мравље киселине и посебно за унапређење метода синтезе анодних материјала, што је значајно за даљи развој горивних галванских спрегова као перспективних алтернативних извора енергије.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У току израде докторске дисертације кандидат је извршио детаљан преглед научне и стручне литературе у вези са темом истраживања. Цитирано је 177 референци, од којих су већина радови публиковани у водећим међународним часописима. Анализирани су радови из области електрооксидације малих органских молекула, синтезе катализатора конролисаног облика као и литература у којој су проучавани биметални платински катализатори. Прегле-

дани су и цитирани радови и уџбеници посвећени физичко-хемијској карактеризацији платинских катализатора у којима су коришћене најсавременије технике карактеризације као што су технике HRTEM, XRD, EDXS и XPS. Значајан део коришћене литературе се односи на најновије поступке модификовања облика и структуре наночестица. Анализирањем наведене литературе, кандидат је стекао широк увид у проблематику овог рада чиме је постигао комплетан критички преглед синтезе, и карактеризације платинских катализатора контролисаног облика као и биметалних PtAu катализатора и њихове примене у електрохемијској оксидацији малих органских молекула.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

У току израде дисертације коришћене су савремене методе карактеризације синтетизованих катализатора. Након синтезе катализатора микроемулзионим поступком увид у њихову структуру, величину честица и састав добијен је применом HRTEM, EDXS и XPS техника. Величина кристалита, параметри решетке и степен легирања синтетизованих катализатора је испитан дифракцијом X-зрака (XRD). Удео племенитог метала у укупној количини катализатора добијен је термогравиметријском анализом. Синтетизовани катализатори су даље електрохемијски окарактерисани методом цикличне волтаметрије у основном електролиту као и оксидацијом адсорбованих молекула угљен-моноксида и амонијака, које су познате као структурно осетљиве реакције. За такву врсту испитивања синтетизоване наночестице на угљеничном носачу развијене површине су нанесене на површину стакластог угљеника у облику танког филма који је имао улогу радне електроде. Реакције електрохемијске оксидације метанола и мравље киселине у киселој средини испитане су цикличном волтаметријом и хроноамперометријом.

3.4. Применљивост остварених резултата

Резултати добијени у оквиру ове дисертације представљају значајан допринос како фундаменталним знањима о утицају површина са фасетама различитих атомских оријентација на каталитичку способност платинских катализатора у реакцијама оксидације метанола и мравље киселине, тако и потенцијалној примени наночестица контролисаног облика са аспекта њихове активности и стабилности за анодне реакције у горивним спреговима.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Кандидат Мила Крстајић Пајић, мастер дипл. инж. технологије, захваљујући континуираном истраживању у области електрокатализе током израде завршног рада на основним и мастер академским студијама, а потом и кроз израду докторске дисертације показала је стручност и самосталност у синтези катализатора, припреми и извођењу електрохемијских експеримената и анализи добијених резултата, као и њиховом повезивању са резултатима карактеризације катализатора различитим физичко-хемијским методама. Такође, показала је и способност за критичку анализу коришћене литературе. Поред тога, кроз научну посету АГХ Универзитету у Кракову и обуку у карактеризацији прахова XRD техником показала је жељу за усавршавањем и савладавањем нових експерименталних техника. На основу тога, Комисија сматра да Кандидат поседује све квалитете неопходне за самосталан научно-истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Резултати истраживања у оквиру ове докторске дисертације су дали вишеструк научни допринос при чему се може издвојити следеће:

- Унапређен је микроемулзиони поступак синтезе наночестица тиме што је додат угљенични носач у току саме синтезе. Адсорпцијом наночестица на носач омогућена

је измена процеса чишћења катализатора и добијање прахова катализатора који не захтевају додатни електрохемијски третман, што је од изузетне важности за примену катализатора у реалним системима

- Синтетизовањем наночестица платине кубног облика постигнута је боља активност и стабилност катализатора у оксидацији метанола, као последица веће отпорности на тровање адсорбованим интермедијарима.
- Кубни облик наночестица такође је допринео повећању удела директног пута у механизму одигравања оксидације мравље киселине који не подразумева формирање адсорбованог угљен-моноксида, насупрот индиректног у току кога долази до формирања каталитичког отрова
- Микроемулзиони поступак је по први пут успешно примењен за синтезу биметалних PtAu наночестица са ниским садржајем злата.
- Додатак злата које електронским и геометријском ефектом утиче на каталитичке способности платине, повећана је активност платинског катализатора око 4 пута на потенцијалима од интереса за горивне спрегаве са мрављом киселином као горивом
- Додатком злата постигнуто је одигравање оксидације мравље киселине претежно директним путем уз избегавање тровања катализатора угљен-моноксидом.
- Упркос ниском уделу злата (~10%) постигнут је изузетан каталитички ефекат, односно побољшање активности упоредиво са раније објављеним резултатима код којих је удео злата у катализатору преко 60%. Овим је показано да је за геометријски ефекат злата на платину веома значајна фина дисперзија злата, а не само његова количина.
- Показано је да приликом симултане редукције прекурсора два метала, присуство злата утиче на однос брзина раста наночестица платине у (100) и (111) смеру, што доводи до промене облика формираних наночестица од кубног на тетраедарски, док код сукцесивне редукције најпре платине а затим злата, долази до нарушавања правилног кубног облика услед адсорпције злата на {100} равни платине.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Резултати ове дисертације представљају значајан допринос истраживањима везаним за проналазак нових електрокаталитичких материјала који могу да реше проблеме у области конверзије и складиштења енергије добијене у горивним галванским спрегавима као алтернативним изворима енергије. Циљ истраживања је био да се побољша каталитичка активност и стабилност наноструктурираних платинских катализатора као анодних материјала за оксидацију малих органских молекула, метанола и мравље киселине. У том смеру синтетизоване су Pt и PtAu наночестице контролисаног облика на угљеничном носачу развијене површине микроемулзионим поступком. Резултати дисертације показали су значајно побољшање активности и стабилности ових катализатора у односу на наночестице Pt на угљеничном носачу које су синтетизоване такође микроемулзионим поступком, али које су имале стандардни куб-октаедарски облик. Поред тога, проучавање механизма испитиваних реакција на овако синтетизованим катализаторима допринело је је бољем разумевању процеса адсорпције и оксидације молекула на површини катализатора.

4.3. Верификација научних доприноса

Категорија M21a (Рад у међународном часопису изузетне вредности)

1. Krstajić Pajić M. N., Stevanović S. I., Radmilović V. V., Gavrilovic-Wohlmuther A., Zabinski P., Elezović N.R., Radmilović V.R., Gojković S.Lj., Jovanović V.M.: Dispersion effect in formic acid oxidation on PtAu/C nanocatalyst prepared by water-in-oil microemulsion method, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 243 pp. 585–593, 2019. (IF(2017)=11,698) (ISSN: 0926-3373) Engineering, Environmental 1/50

2. Krstajić Pajić 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 nanoparticles: From synthesis to application, *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 196 pp. 174–184, 2016. (IF(2016)=9,446) (ISSN: 0926-3373) Engineering, Environmental 1/49

Категорија M22 (Рад у истакнутом међународном часопису)

1. Krstajić Pajić M.N., Stevanović S.I., Radmilović V.V., Rogan J.R., Radmilović V.R., Gojković S.Lj., Jovanović V.M.: Pt/C nanocatalysts for methanol electrooxidation prepared by water-in-oil microemulsion method, *Journal of Solid State Electrochemistry* vol. 20 pp. 3405–3414, 2016. (IF(2016)=2,316) (ISSN: 1432-8488) Electrochemistry 14/29

Категорија M24 (Рад у националном часопису међународног значаја верификованом посебном одлуком матичног одбора)

2. Krstajić Pajić M.N., Stevanović S.I., Radmilović V.V., Gavrilović-Wohlmuther A., Rogan J.R., Radmilović V.R., Jovanović V.M.: PtAu catalyst with enhanced activity for formic acid oxidation, *Zaštita Materijala* vol. 59, no. 2, pp. 159–166, 2018. (ISSN 0351-9465)

Категорија M32 (Предавање по позиву са међународног скупа штампано у изводу)

1. Krstajić Pajić M.N., Elezović N.R., Zabinski P., Radmilović V.V., Stevanović S.I., Radmilović V.R., Gojković S.Lj., Jovanović V.M.: “Noble metal nanocatalysts: synergetic effect of nanoparticle shape and composition on their electrocatalytic performance”, 4th e-MINDs COST Workshop, COST Action MP1407, Milano, Italy, 2019, pp. 8–9

Категорија M34 (Саопштење са међународног скупа штампано у изводу)

1. 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*, Sixteenth Annual Conference YUCOMAT, Herceg Novi, Montenegro 2014, Materials Research Society of Serbia, pp. 68
2. 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*, Thirteenth Young Researchers Conference – Materials and Engineering, Belgrade 2014, pp. 35, ISBN 978-86-803212-30-1
3. 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*, 5th RSE-SEE, Pravets, Bulgaria 2015, pp.78-79 ISBN 978-954-92483-4-0
4. 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*, Seventeenth Annual Conference YUCOMAT, Herceg Novi, Montenegro, 2015, pp. 78, ISBN 978-86-919111-0-2
5. Krstajić Pajić M.N., Stevanović S.I., Radmilović V.V., Elezović N.R., Zabinski P., Radmilović V.R., Gojković S.Lj., Jovanović V.M., “Tailoring the Properties of Noble Metal Based Nanostructures at 3D Level towards Efficient Energy Conversion Devices”, *Program and the Book of Abstracts*, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Bologna, Italy, 2018 pp. 1154–1154,
6. Krstajić Pajić M.N., Stevanović S.I., Radmilović V.V., Zabinski P., Elezović N.R., Gavrilović-Wohlmuther A., Radmilović V.R., Gojković S.Lj., Jovanović V.M., “The Effect of Particle Shape and Composition on the Electrochemical Behavior of Pt-based

- Nanostructured Catalysts for Fuel Cells”, First international conference on electron microscopy of nanostructures, ELMINA2018, Belgrade 2018, pp. 101–103, isbn: 978-86-7025-785-6
7. Krstajic Pajic M.N., Stevanovic S.I., Radmilovic V.V., Radmilovic V.R., Gojkovic S.Lj., Jovanovic V.M., “The ensemble effect in PtAu nanocatalysts”, *Program and the Book of Abstracts*, 17th Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering, Belgrade 2018, pp. 57–57, isbn: 978-86-80321-34-9
 8. Krstajic Pajic M.N., Stevanovic S.I., Radmilovic V.V., Elezovic N.R., Zabinski P., Krstajić N.V., Radmilovic V.R., Gojkovic S.Lj., Jovanovic V.M., “Enhancing Pt catalytic properties by addition of Au: Could less be more?”, YUCOMAT 2017, Materials Research Society of Serbia, Herceg Novi, Montenegro, 2017, pp. 95, isbn: 9788691911126,
 9. Krstajic Pajic M.N., Stevanovic S.I., Radmilovic V.V., Elezovic N.R., Zabinski P., Gavrilović-Wohlmuther A., Radmilovic V.R., Gojkovic S.Lj., Jovanovic V.M. “Nanostructured PtAu catalysts for formic acid electrooxidation”, 6th RSE-SEE, Balatonkenese, Hungary 2017, pp. 119–124, isbn: 978-615-5270-33-8
 10. M. Крстajiћ Пајић, Zabinski P., Stevanovic S.I., Radmilovic V.V., Jovanovic V.M., Gojkovic S.Lj., Elezovic N.R., “Noble metal based materials for energy production”, 3rd COST Workshop, COST Action MP1407, Barcelona, Spain, 2017, pp. 11–12
 11. Krstajic Pajic M.N., Stevanovic S.I., Radmilovic V.V., Zabinski P., Elezovic N.R., Gavrilović-Wohlmuther A., Radmilovic V.R., Gojkovic S.Lj., Jovanovic V.M., “Particle shape impact on the performance of Pt-based nanocatalysts for fuel cell reactions”, EAST Forum 2017, European Academy for Surface Technology, Schwabisch Gmund, Germany, Apr, 2017
 12. Krstajic Pajic M.N., Stevanovic S.I., Radmilovic V.V., Radmilovic V.R., Gojkovic S.Lj., Jovanovic V.M., “Detection of low-index {100} planes at Pt nanoparticles”, Fifteenth Young Researchers' Conference, Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia 2016, pp. 32–32, isbn: 978-86-80321-32-5

Категорија М52 (Рад у часопису националног значаја)

1. Krstajić M.N., Stevanović S.I., Rogan J.R., Gojković S.Lj., Jovanović V.M., “Oksidacija mravlje kiseline na platinskim katalizatorima na ugljeničnom nosaču sa preferencijalno orijentisanim ravnima”, *Tehnika* vol. 2 str. 203–208, 2015.

Категорија М64 (Саопштење са националног скупа штампано у изводу)

1. Krstajić Pajić M.N., Stevanović S., Gojković S.Lj., Jovanović V.M., “Mikroemulziona sinteza i elektrohemijaska karakterizacija PtAu/C nanokatalizatora”, 54. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd 2017.
2. Krstajić M.N., Stevanović S.I., Gojković S.Lj., Jovanović V.M., “Elektrohemijaska 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 ISBN 978-86-7132-056-6

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу изнетих података, мишљење комисије је да докторска дисертација кандидата Миле Крстajiћ Пајић, мастер дипл инж. технологије, под називом „Наноструктурирани платински катализатори за оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком“ представља значајан и оригиналан научни допринос предметној области истраживања. Оригиналноост докторске дисертације је потврђена објављеним радовима у

часописима међународног значаја и саопштавањем резултата на међународним и националним конференцијама, као и провером оригиналности применом програма iThenticate.

Имајући у виду квалитет и научни допринос постигнутих резултата, комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета да се докторска дисертација под називом "Наноструктурирани платински катализатори за оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком" кандидата Миле Крстајић Пајић, мастер дипл. инж. технологије, прихвати, изложи на увид јавности у законски предвиђеном року и упути на коначно усвајање Већу научних области техничко технолошких наука Универзитета у Београду, као и да након завршетка ове процедуре позове кандидата на усмену одбрану дисертације пред Комисијом у истом саставу.

У Београду, 04.04.2019.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
Др Снежана Гојковић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-
металуршки факултет

.....
Др Сања Стевановић, научни сарадник
Универзитет у Београду, Институт за
хемију, технологију и металургију

.....
Др Владислава Јовановић, научни саветник
Универзитет у Београду, Институт за
хемију, технологију и металургију

.....
Др Бранимир Гргур, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-
металуршки факултет