

Факултет ТЕХНОЛОШКО-
МЕТАЛУРШКИ

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

35/161

Веће научних области техничких наука

(Број захтева)

(Назив већа научне области коме се захтев
упућује)

3. 7. 2024.

(Датум)

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на одлуку о прихватању теме докторске дисертације
и о одређивању ментора

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 3. Статута Универзитета у Београду ("Гласник Универзитета", број 186/15-пречишћени текст и 189/16), дате сагласност на одлуку о прихватању теме докторске дисертације:

**Порозне никлене катодe са електрохемијски исталоженим композитним превлакама
никла и оксида молибдена за алкалну електролизу воде**

(пун назив предложене теме докторске дисертације)

НАУЧНА ОБЛАСТ ТЕХНОЛОШКО ИНЖЕЊЕРСТВО

ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ:

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

Александар (Митар) Петричевић

2. Претходно образовање (назив и седиште факултета, студијски програм):

Универзитет у Београду,

Технолошко-металуршки факултет, Мастер студије, Мастер инжењер металургије

3. Година завршетка
претходног нивоа студија: 2021.

4. Година уписа на докторске студије: 2021.

5. Назив студијског програма
докторских студија:

Хемијско инжењерство

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ 1 :

Име и презиме ментора: др Мила Крстајић Пајић

Звање: доцент Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. Gojgić, J.D.; Petričević, A.M.; Rauscher, T.; Bernäcker, C.I.; Weißgärber, T.; Pavko, L.; Vasilić, R.; **Krstajić Pajić, M.N.**; Jović, V.D. *Hydrogen evolution at Ni foam electrodes and Ni-Sn coated Ni foam electrodes*. Applied. Catalysis A, General 663 (2023) 119312. IF(2021)=5,7; Environmental Sciences (77/279); ISSN: 0926-860X; DOI: 10.1016/j.apcata.2023.119312
2. D. Kutyla, **M.N. Krstajić Pajić**, U.Č. Lačnjevac, M.M. Marzec, N.R. Elezović, P. Žabiński, *Ru–Co alloy coatings electrodeposited on a MAX phase substrate as efficient catalysts for the hydrogen evolution reaction*. International Journal of Hydrogen Energy 56 (2024) 28–40. IF(2022) = 7.2; Electrochemistry (7/30); ISSN 0360-3199; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.11.296
3. **M.N. Krstajić Pajić**, A.S. Dobrota, A. Mazare, S. Đurđić, I. Hwang, N.V. Skorodumova, D. Manojlović, R. Vasilić, I.A. Pašti, P. Schmuki, U. Lačnjevac, *Activation of Osmium by the Surface Effects of Hydrogenated TiO₂ Nanotube Arrays for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction Performance*. ACS Applied Materials & Interfaces 15 (2023) 31459–31469. IF(2021) = 10.383; Materials Science, Multidisciplinary (49/345); ISSN 1944-8244; DOI: 10.1021/acsami.3c04498
4. A. Petričević, V. D. Jović, **M. N. Krstajić Pajić**, M. Marzec, M. Gajewska, P. Zabinski, N.R. Elezović, *Ultra-low Pt loading catalyst on (Nb–Ti)₂AlC support as advanced material for low-temperature fuel cell application*. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 102(2), (2024) 91–97. IF(2022)= 1,9; Metallurgy and Metallurgical Engineering (39/79); ISSN: 0020-2967; DOI: 10.1080/00202967.2023.2281806
5. N.R. Elezović, P. Zabinski, U.Č. Lačnjevac, **M.N. Krstajić Pajić**, V.D. Jović, *Electrochemical deposition and characterization of iridium oxide films on Ti₂AlC support for oxygen evolution reaction*, Journal of Solid State Electrochemistry, 25 (2021) 351–363. IF(2019)=2,65; Electrochemistry (14/27); ISSN: 1432-8488; DOI: 10.1007/s10008-020-04816-7

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф. др Петар Ускоковић

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ 2.:

Име и презиме ментора: др Урош Лачњевац

Звање: научни саветник Универзитета у Београду, Институт за мултидисциплинарна истраживања

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. D. Kutyla, M.N. Krstajić Pajić, **U.Č. Lačnjevac**, M.M. Marzec, N.R. Elezović, P. Žabiński, *Ru–Co alloy coatings electrodeposited on a MAX phase substrate as efficient catalysts for the hydrogen evolution reaction*. International Journal of Hydrogen Energy 56 (2024) 28–40. IF(2022) = 7.2; Electrochemistry (7/30); ISSN 0360-3199; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.11.296
2. M.N. Krstajić Pajić, A.S. Dobrota, A. Mazare, S. Đurđić, I. Hwang, N.V. Skorodumova, D. Manojlović, R. Vasilic, I.A. Pašti, P. Schmuki, **U. Lačnjevac**, *Activation of Osmium by the Surface Effects of Hydrogenated TiO₂ Nanotube Arrays for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction Performance*. ACS Applied Materials & Interfaces 15 (2023) 31459–31469. IF(2021) = 10.383; Materials Science, Multidisciplinary (49/345); ISSN 1944-8244; DOI: 10.1021/acsami.3c04498
3. **U.C. Lacnjevac**, R. Vasilic, A. Dobrota, S. Djurdjic, O. Tomanec, R. Zboril, S. Mohajernia, N.T. Nguyen, N.V. Skorodumova, D. Manojlovic, N.R. Elezovic, I.A. Pasti, P. Schmuki, *High-Performance Hydrogen Evolution Electrocatalysis Using Proton-Intercalated TiO₂ Nanotube Arrays as Interactive Supports for Ir Nanoparticles*. Journal of Materials Chemistry A 8 (2020) 22773–22790. IF(2020) = 12.732; Energy & Fuels (8/114); ISSN 2050-7488; DOI: 10.1039/D0TA07492F
4. **U.Č. Lačnjevac**, R. Vasilic, T. Tokarski, G. Cios, P. Žabiński, N. Elezović, N. Krstajić, *Deposition of Pd nanoparticles on the walls of cathodically hydrogenated TiO₂ nanotube arrays via galvanic displacement: A novel route to produce exceptionally active and durable composite electrocatalysts for cost-effective hydrogen evolution*. Nano Energy 47 (2018) 527–538. IF(2018) = 15.548; Chemistry, Physical (6/148); ISSN 2211-2855; DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.03.040
5. V.D. Jović, B.M. Jović, **U.Č. Lačnjevac**, N.V. Krstajić, P. Zabinski, N.R. Elezović, *Accelerated service life test of electrodeposited NiSn alloys as bifunctional catalysts for alkaline water electrolysis under industrial operating conditions*. Journal of Electroanalytical Chemistry 819 (2018) 16–25. IF(2017) = 3.235; Chemistry, Analytical (17/81); ISSN 1572-6657; DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.06.011.011

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф. др Петар Ускоковић

- Прилог
1. Одлука Наставно-научног већа о прихватању теме и одређивању ментора
 2. Извештај Комисије о оцени научне заснованости теме докторске дисертације

Напомена: Факултет доставља Универзитету захтев са прилозима у електронској форми и у једном писаном примерку за архиву Универзитета

ДП

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. 43. Правилника о докторским студијама ТМФ-а на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 3. 7. 2024. 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 **Александра Петричевића**, број индекса 4033/21, под називом: **„Порозне никлене катодe са електрохемијски исталоженим композитним превлакама никла и оксида молибдена за алкалну електролизу воде“.**

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

За менторе се одређују др Мила Крстајић Пајић, доцент Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет и др Урош Лачњевац, научни саветник Универзитета у Београду, Институт за мултидисциплинарна истраживања.

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

Д Е К А Н

Проф. др Петар Ускоковић

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Подобност теме и кандидата Александра Петричевића, мастер инжењера металургије, за израду докторске дисертације

Одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду бр. 35/117 од 30.05.2024 године, именовани смо за чланове Комисије за оцену подобности теме и кандидата Александра Петричевића, мастер инжењера металургије, за израду докторске дисертације и научне заснованости теме **„Порозне никлене катодe са електрохемијски исталоженим композитним превлакама никла и оксида молибдена за алкалну електролизу воде“**.

На основу материјала приложеног уз Захтев кандидата, Комисија подноси следећи

РЕФЕРАТ

1. Подаци о кандидату

1.1. Биографски подаци

Александар Петричевић, мастер инжењер металургије, рођен је 17.06.1996. у Подгорици. Средњу медицинску школу „др Изабел Емсли Хатон“ завршио је 2015. године у Врању на одсеку Фармацеутски техничар. Након завршетка средње школе и одрађеног приправничког стажа стекао је лиценцу за фармацеутског техничара. Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду уписује 2016. године одређивши се за студијски програм Хемијско инжењерство, изборно подручје Електрохемијско инжењерство. У току студија ангажован је у промоцији електрохемије као демонстратор експеримената у оквиру пројекта „Завирите у електрохемијску ћелију“ финансираног од стране Центра за промоцију науке. Дипломирао је 2020. године завршним радом са темом „Горивне ћелије на бази Bi(III) -оксида са флуоритском структуром“ под менторством проф. др Александре Дапчевић. Исте године уписује мастер студије на истом факултету на студијском програму Металуршко инжењерство, које завршава 2021. године одбраном мастер рада са темом „Електрохемијско таложење ултра-танких слојева Pt на носач од $(\text{Nb-Ti})_2\text{AlC}$ за испитивање реакције редукције кисеоника“ под менторством проф. др Снежане Гојковић. Научно усавршавање наставља уписом на докторске студије 2021. године на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемијско инжењерство. Од новембра 2021. до априла 2024. запослен је као истраживач-приправник на матичном факултету, где је ангажован на пројекту међународне сарадње Савезне републике Немачке са земљама

Западног Балкана (WBC2019), под називом „Innovative Coated Porous Electrodes for Large-Scale Hydrogen Production“-NOVATRODES 01DS21010, под руководством доц. др Миле Крстајић Пајић. У звање истраживач-приравник изабран је 18.11.2021. одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета бр. 35/269. Такође је ангажован у настави у извођењу експерименталних вежби из предмета Физичка хемија 1, Физичка хемија 2 и Основи електрохемијског инжењерства, а његов педагошки рад је оцењен позитивно од стране студената. Коаутор је два рада у међународним часописима (M21 и M22 категорије), 9 саопштења на међународним конференцијама (катеорија M34) са једним награђеним постерским саопштењем, и два рада у врхунском часопису националног значаја (катеорија M51). У оквиру пројекта NOVATRODES, боравио је у тронедељној истраживачкој посети Институту Фраунхофер ИФАМ у Дрездену. Од 1. јуна 2024. Запослен је као истраживач-приравник у Институту за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду. Његова интересовања усмерена су на синтезу катализатора за реакције у електрохемијским системима конверзије енергије. Говори и пише енглески језик.

1.2. Сечено научноистраживачко искуство

Александар М. Петричевић, мастер инжењер металургије, је школске 2021/2022. уписао докторске академске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду на студијском програму Хемијско инжењерство. Положио је све испите предвиђене планом и програмом докторских студија са просечном оценом 9,45 и одбранио завршни испит под насловом „Електрохемијско таложење композитне превлаке Ni-MoO₂ на носач од Ni пене за катализу реакције издвајања водоника“. Од уписа на докторске студије бави се истраживањима у оквиру пројекта „Innovative Coated Porous Electrodes for Large-Scale Hydrogen Production“ – NOVATRODES 01DS21010, из којих је и проистекла предложена тема његове докторске дисертације. Списак положених испита са оценама и бодовима приказан је у следећој табели:

Назив предмета	Оцена	ЕСПБ
Термодинамика чврстог стања	10	5
Хемијска кинетика	8	5
Електрохемијска кинетика и методе мерења	10	6
Галванска техника	10	5
Виши курс електрохемијског инжењерства	10	6
Електрокатализа	10	5
Електродни материјали	10	5
Одабрана поглавља нумеричке анализе	7	5
Термодинамика раствора електролита	10	4
Аналогије феномена преноса	9	5
Завршни испит	10	30
Просечна оцена	9,45	
Збир ЕСПБ	81	

Списак објављених радова и саопштења:

Рад у врхунском међународном часопису (M21):

1. Gojgić, J. D., Petričević, A. M., Rauscher, T., Bernäcker, C. I., Weißgärber, T., Pavko, L., Vasilic, R., Krstajić Pajić, M. N., & Jović, V. D. *Hydrogen evolution at Ni foam electrodes and Ni-Sn coated Ni foam electrodes*, Applied Catalysis A: General, 663 (2023). 119312–119312. IF(2022)=5,5; ISSN: 0926-860X; DOI: 10.1016/j.apcata.2023.119312

Рад у врхунском међународном часопису (M22):

1. **Petričević, A.**, Jović, V. D., Krstajić Pajić, M. N., Marzec, M., Gajewska, M., Zabinski, P., & Elezović, N. R. *Ultra-low Pt loading catalyst on (Nb–Ti)₂AlC support as advanced material for low-temperature fuel cell application*. Transactions of the IMF, 102(2), (2024). 91–97. IF(2022)=1,9; ISSN: 0020-2967; DOI: 10.1080/00202967.2023.2281806

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34):

1. Gojgić J.D., **Petričević A.M.**, Rauscher T., Bernäcker C.I., Pavko L., Bele M., Ruiz-Zepeda F., Smiljanić M., Hodnik N., Krstajić Pajić M.N., Jović V.D., *Ni-Sn coated Ni foams –suitable cathodes for large-scale alkaline water electrolysis?*, 9th Regional Symposium on Electrochemistry – South-East Europe, Novi Sad, Serbia, 2024, Book of Abstracts, pp. 39, ISBN: 978-86-7132-085-6
2. **Petričević A.**, Gojgić J., Elezović N., Lačnjevac U., Rauscher T., Bernaecker C.I., Krstajić Pajić M., Jović V., *Comparison of electrodeposited composite coatings composed of commercial and synthesized MoO₂ embedded in Ni for hydrogen evolution reaction*, 9th Regional Symposium on Electrochemistry – South-East Europe, Novi Sad, Serbia, 2024, Book of Abstracts, pp. 40, ISBN: 978-86-7132-085-6
3. Rauscher T., Naumann P., Gojgić J.D., **Petričević A.M.**, Krstajić Pajić M.N., Jović V.D., Weißgärber T., Bernäcker C.I., *Evaluation of 3D porous electrodes in a zero-gap cell for alkaline water electrolysis*, 9th Regional Symposium on Electrochemistry – South-East Europe, Novi Sad, Serbia, 2024, Book of Abstracts, pp. 85, ISBN: 978-86-7132-085-6
4. Gojgić J., **Petričević A.**, Krstajić Pajić M., Rauscher T., Bernaecker C., Jović V., *Perspective of Ni-Sn modified Ni foams in industrial scale alkaline water electrolysis*, Twenty-first Young Researchers' Conference – Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, 2023, Book of Abstracts, pp. 72, ISBN: 978-86-80321-38-7
5. **Petričević A.**, Gojgić J., Krstajić Pajić M., Rauscher T., Bernaecker C.I., Jović V., *Ni-MoO₂ as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*, Twenty-first Young Researchers' Conference – Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, 2023, Book of Abstracts, pp. 73, ISBN: 978-86-80321-38-7
6. Gojgić J., **Petričević A.**, Krstajić Pajić M., Rauscher T., Bernaecker, C.I. Jović V., *Electrodeposition of Ni-Sn alloys on porous Ni substrates as Hydrogen evolution catalyst*, Twentieth Young Researchers' Conference – Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, 2022, Book of Abstracts, pp. 57, ISBN: 978-86-80321-37-0
7. **Petričević A.**, Gojgić J., Krstajić Pajić M., Rauscher T., Bernaecker C.I., Jović V., *3D electrodes for industrial alkaline flow electrolyzers*, Twentieth Young Researchers' Conference – Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, 2022, Book of Abstracts, pp. 66, ISBN: 978-86-80321-37-0
8. Krstajic Pajic M., Gojgic J., **Petriccevic A.**, Rauscher T., Bernäcker C.I., Röntzsch L., Weißgärber T, Jović V., *Electrodeposited NiSn at Ni foams as electrodes for hydrogen production*, 8th Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe Graz, Austria, 2022, Book of Abstracts, pp. 96, ISBN (e-book) 978-3-85125-907-0
9. Krstajić Pajić M.N., Gojgić J.D., **Petričević A.M.**, Rauscher T., Bernäcker C.I., Röntzsch L., Weißgärber T., Jović V., *Highy efficient Ni-Sn/Ni foam 3D electrodes for hydrogen production by alkaline electrolysis*, Contemporary research in the field of hydrogen as the fuel of the future, Belgrade, Serbia, 2022, Book of Abstracts, pp. 51-52, ISBN: 978-86-82139-84-3

Рад у врхунском часопису националног значаја (M51):

1. Gojgić, J. D., Petričević, A. M., Krstajić Pajić, M. N., & Jović, V. D *Correct determination of the hydrogen evolution reaction parameters at Ni foam electrode modified by electrodeposited Ni-Sn alloy layer*. *Zaštita Materijala*, 65(1), (2024). 3-10. ISSN: 0351-9465; DOI:10.62638/zasmat1039
2. Petričević A., Jović V., Krstajić Pajić M., Zabinski P., Elezović N., *Oxygen reduction reaction on electrochemically deposited sub-monolayers and ultra-thin layers of Pt on (Nb-Ti)2AlC substrate*; *Zaštita materijala* 63 (2), (2022) 153-164. ISSN: 0351-9465; DOI: 10.5937/zasmat2202153P

1.3. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

На основу увида у досадашњи научноистраживачки рад кандидата Александра Петричевића, као и у остварене резултате током докторских студија, Комисија је утврдила да је кандидат Александар Петричевић, мастер инжењер металургије, показао склоност ка научноистраживачком раду. Кандидат је кроз свој рад показао свестраност и заинтересованост за различите аспекте истраживања у области електрохемијске конверзије енергије, способност да адекватно анализира литературу, самостално изводи експерименте, анализира и дискутује резултате, као и да резултате свог рада презентује на међународним конференцијама. У области истраживања предложене теме до сада има 3 саопштења на међународним конференцијама (M34). На основу наведеног, Комисија сматра да кандидат испуњава услове за рад на предложеној теми докторске дисертације.

2. Предмет и циљ истраживања

Водоник се сматра најперспективнијим носиоцем енергије, односно средством за складиштење енергије произведене из обновљивих извора. С обзиром на класификацију произведеног водоника на основу његове чистоће и еколошке прихватљивости метода производње, електролиза воде која користи обновљиву енергију представља најпогоднији пут за добијање водоника високе чистоће [1]. Узимајући у обзир овај процес у индустријским размерама, најзаступљенији поступак је електролиза воде у алкалној средини. Основна предност алкалне електролизе је у могућности употребе катализатора на бази прелазних метала, значајно јефтиније и доступније алтернативе племенитим металима неопходним у киселој средини. Индустријски најчешће коришћен материјал за издвајање водоника (катодна реакција), али и издвајање кисеоника (анодна реакција) је никал, захваљујући његовој доброј активности, задовољавајућој стабилности, ниској цени и доступности [2]. Међутим, комбиновањем никла са другим металима, као и оксидима, сулфидима и фосфидима метала, каталитичка својства никла се могу значајно унапредити. Такође, порозна структура ових материјала може омогућити њихову примену у индустријски најперспективнијим проточним електролизерима са нултим растојањем између електрода и сепаратора (познатим као “zero-gap” ћелије).

У литератури је никал често коришћен у вишекомпонентним катодним материјалима, углавном у комбинацији са P, S, Al, Zn, Fe, Co, Cr, W и Mo [3-5]. Показано је да легирање никла молибденом [6] може значајно побољшати активност никла за издвајање водоника. Кинетика и механизам издвајања водоника су испитивани на Ni–Mo легурама добијеним металуршким путем [7,8], вакуум плазма спреј технологијом [4,9], топлим пресовањем праћеним излуживањем активних компонената [4] или механичким легирањем [10], међутим највећи део литературе односи се управно на електрохемијски исталожене Ni–Mo легуре [11-25]. Значајно побољшање каталитичке активности примећено је код композитних превлака које су добијене уградњом суспендованих честица на бази молибдена у талог никла приликом електрохемијског таложења из одговарајућих купатила [26,27]. Оно се огледа у смањењу пренапетости реакције издвајања водоника у поређењу са чистим никлом. Ово

смањење приписано је синергетском ефекту повећања специфичне површине електроде и активности самог композитног материјала. При садржају молибдена у превлаци од 28-36% повећана је активност 3-6 пута у поређењу са коришћеном подлогом од никла [27].

Циљ овог истраживања односиће се на добијање нових електрода за производњу водоника у алкалним проточним системима са нултим растојањем, и то електрохемијским таложењем композитних превлака на бази никла и оксида молибдена на порозне носаче од никла. Производња електрода високих перформанси, првенствено за издвајање водоника у проточним алкалним електролизерима са нултим растојањем, је главни циљ међународног пројекта NOVATRODES („Innovative Coated Porous Electrodes for Large-Scale Hydrogen Production“). У оквиру овог пројекта су од Фраунхофер ИФАМ института у Дрездену обезбеђени материјали од никла тродимензионалне структуре – пене и порозне фолије. Они ће се користити као подлоге за електрохемијско таложење композитних превлака никла и оксида молибдена, које су се показале као изузетан катализатор за издвајање водоника. Композитне превлаке Ni–MoO₂ на никленој жичаној мрежи су испитиване и као индустријске електроде и доказана је њихова компаративна предност у поређењу са комерцијалним електродама компаније De Nora [28,29]. Међутим, примена у проточним алкалним електролизерима са нултим растојањем захтева употребу материјала развијене структуре као што су металне пене и порозне фолије. Зато је основни циљ ове дисертације добијање композитних превлака никла и оксида молибдена на овим носачима, при чему би такав систем требало да представља високофункционалне катоду у проточним алкалним електролизерима са нултим растојањем. Такође ће се испитати употреба комерцијалних прахова MoO₂, као и прахова синтетизованих модификованим реолошким поступком [30].

Списак литературе:

- [1] Le T.T., Sharma P., Bora B.J., Tran V.D., Truong T.H., Le H.C., Nguyen P.Q.P. *Fueling the future: A comprehensive review of hydrogen energy systems and their challenges*, International Journal of Hydrogen Energy, 54 (2024) 791-816.
- [2] Wang, M., Wang, Z., Guo, Z., Le, Z. *The enhanced electrocatalytic activity and stability of NiW films electrodeposited under super gravity field for hydrogen evolution reaction*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 3305–3312.
- [3] Divisek J., Schmitz, H., Steffen, B.. *Electrocatalyst materials for hydrogen evolution*, Electrochimica Acta, 39 (1994) 1723–1731.
- [4] Birry L., Lasia A., Appl. J.. *Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Raney Nickel—Molybdenum Electrodes*, Journal of Applied Electrochemistry. 34 (2004) 735–749.
- [5] Shan, Z., Liu, Y., Chen, Z., Warrender, G., Tian, J. *Amorphous Ni–S–Mn alloy as hydrogen evolution reaction cathode in alkaline medium*, International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) 28–33.
- [6] Jakšić, M.M. *Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the brewer—engel theory for bonding in metals and intermetallic phases*, Electrochimica Acta, 29 (1984). 1539–1550.
- [7] Gennaro de Chialvo, M. R., Chialvo, A. C. *Hydrogen evolution reaction on smooth Ni_(1-x)+Mo_(x) alloys (0≤x≤0.25)*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 448 (1998) 87–93.
- [8] Jakšić J. M., Vojnović M. V., Krstajić N. V.. *Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni–Mo alloy electrodes*, Electrochimica Acta, 45 (2000) 4151– 4158.
- [9] Miousse D., Lasia A., Borck V. *Hydrogen evolution reaction on Ni-Al-Mo and Ni-Al electrodes prepared by low pressure plasma spraying*, Journal of Applied Electrochemistry. 25 (1995) 592–602.
- [10] Rodríguez-Valdez L. M., Estrada-Guel I., Almeraya-Calderón F., Neri-Flores M. A., Martínez-Villafañe A., Martínez-Sánchez R. *Electrochemical performance of hydrogen evolution reaction of Ni–Mo electrodes obtained by mechanical alloying*, International Journal of Hydrogen Energy, 29 (2004) 1141–1145.
- [11] Hu W., Lee J. Y. *Electrocatalytic properties of Ti₂Ni/Ni-Mo composite electrodes for hydrogen*

- evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(1998) 253–257.
- [12] Conway B. E., Bai L., *Determination of the adsorption behaviour of 'overpotential-deposited' hydrogen-atom species in the cathodic hydrogen-evolution reaction by analysis of potential-relaxation transients*, *Journal of the Chemistry Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in condensed Phases*, 8 (1985) 1841–1862.
- [13] Conway B. E., Bai L., Sattar M. A. *Role of the transfer coefficient in electrocatalysis: Applications to the H₂ and O₂ evolution reactions and the characterization of participating adsorbed intermediates*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 12. (1987) 607–621.
- [14] Arul Raj I., Venkatesan V. K. *Characterization of nickel-molybdenum and nickel-molybdenum-iron alloy coatings as cathodes for alkaline water electrolyzers*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 13 (1988) 215–223.
- [15] Divisek J., Schmitz H., Balej J. *Ni and Mo coatings as hydrogen cathodes*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 19 (1989) 519–530.
- [16] Arul Raj I., Vasu K. I. *Transition metal-based cathodes for hydrogen evolution in alkaline solution: Electrocatalysis on nickel-based ternary electrolytic codeposits*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22 (1992) 471–477.
- [17] Fan C., Piron D. L., Sleb A., Paradis P. *Study of Electrodeposited Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten, Cobalt-Molybdenum, and Cobalt-Tungsten as Hydrogen Electrodes in Alkaline Water Electrolysis*, *Journal of the Chemistry Society*, 141 (1994) 382–387.
- [18] Fan C., Piron D. L., Paradis P. *Hydrogen evolution on electrodeposited nickel-cobalt-molybdenum in alkaline water electrolysis*, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 2715–2722.
- [19] Šimpraga R., Bai L., Conway B. E. *Real area and electrocatalysis factors in hydrogen evolution kinetics at electrodeposited Ni-Mo and Ni-Mo-Cd composites: effect of Cd content and nature of substrate*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1995) 628–641.
- [20] Hashimoto K., Sasaki T., Meguro S., Asami K. *Nanocrystalline electrodeposited Ni-Mo-C cathodes for hydrogen production*, *Materials Science and Engineering: A*, 375–7 (2004) 942–945.
- [21] Damian A., Omanovic S. *Ni and Ni-Mo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix*, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 464–476.
- [22] Krstajić N. V., Jović V. D., Gajić-Krstajić Lj., Jović B. M., Antozzi A. L., Martelli G. N. *Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3676–3687.
- [23] Niedbała J., Budniok A., Łagiewka E. *Hydrogen evolution on the polyethylene-modified Ni-Mo composite layers*, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 6191–6196.
- [24] Han Q., Cui S., Pu N., Chen J., Liu K., Wei X. *A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5194–5201.
- [25] Aaboubi O. *Hydrogen evolution activity of Ni-Mo coating electrodeposited under magnetic field control*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 4702–4709.
- [26] Castro E. B., De Giz M. J., Gonzalez E. R., Vilche J. R. *An electrochemical impedance study on the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on nickel molybdenite electrodes*, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 951–959.
- [27] Kubisztal J., Budniok A., Lasia A. *Study of the hydrogen evolution reaction on nickel-based composite coatings containing molybdenum powder*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1211–1218.
- [28] Krstajić N. V., Lačnjevac U., Jović B. M., Mora S., Jović V. D. *Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. Part II: The Ni-MoO₂ coatings electrodeposited from nickel chloride-ammonium chloride bath containing MoO₂ powder particles*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 6450–6461.
- [29] Jović V. D., Lačnjevac U., Jović B. M., Krstajić N. V. *Service life test of non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution*, *Electrochimica Acta*, 63 (2012) 124–130.

[30] Liang Y., Yang S., Yi Z., Lei X., Sun J., Zhou Y. *Low temperature synthesis of a stable MoO₂ as suitable anode materials for lithium batteries*, Materials Science and Engineering: B, 121 (2005) 152-155.

3. Полазне хипотезе

Алкална електролиза воде представља најпогоднију методу за производњу водоника употребом обновљивих извора енергије. Међутим, додатна унапређења каталитичких материјала су неопходна како би се постигла захтевана исплативост ових система.

Катодни материјал треба да задовољи следеће критеријуме:

- Да има бољу активност за издвајање водоника од никла и Рени-никал легура (које се користе у индустрији);
- Да има добру стабилност у условима рада проточног алкалног електролизера (30% КОН, 70 °С);
- Да се производи на једноставан и економски задовољавајући начин;
- Да буде порозан како би се обезбедио проток електролита кроз электроду.

У раду би се испитала употреба различитих подлога никла – плочица, мрежа, пена и порозних фолија различитих карактеристика, претпостављајући да се за све наведене материјале могу пронаћи одговарајући услови електрохемијског таложења каталитичке превлаке.

Превлака би у овом случају била композитна никлена превлака са уграђеним честицама МоО₂ или смеше оксида никла. Према литератури, МоО₂ честице показују метални тип проводности, што је погодно за претпостављену примену. Такође је потребно наћи одговарајући састав превлаке, односно дефинисати одговарајући величину честица и начин синтезе праха МоО₂.

4. Научне методе истраживања

Користиће се следеће методе истраживања:

- Електрохемијско таложење превлака вршиће се галваностатски, са варирањем састава купатила, метода мешања електролита (ултразвучна сонда, магнетна мешалица, циркулација електролита, мешање компримованим ваздухом и комбинација наведених метода), густине струје таложења, као и времена таложења. Купатило за таложење садржаће суспендоване прахове оксида молибдена различитих концентрација и различите величине честица као и прахове синтетизоване у оквиру овог истраживања;
- Користиће се комерцијални и синтетисани прахови оксида молибдена. Синтеза праха оксида молибдена вршиће се модификованим реолошким поступком [30], са варирањем односа масе куглица у млину и масе смеше за синтезу;
- Карактеризација праха оксида молибдена вршиће се термогравиметријом, применом рендгенске дифракционе анализе (*X-ray diffraction* - XRD) и другим методама;
- Морфологија материјала биће испитана методом скенирајуће електронске микроскопије (*scanning electron microscopy* - SEM) и за одабране узорке методом трансмисионе електронске микроскопије (*transmission electron microscopy* - TEM); анализом површине материјала, као и попречног пресека;
- Хемијски и фазни састав превлака биће испитани енергетски дисперзивном спектроскопијом X-зрака (*energy dispersive X-ray spectroscopy* – EDS), применом рендгенске дифракционе анализе (XRD) и фотоелектронском спектроскопијом X-зрака (*X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS);
- Електрохемијска карактеризација узорака обухватиће следеће методе: снимање поларизационих кривих за реакцију издвајања водоника под лабораторијским и индустријским условима уз одређивање Тафеловог нагиба, спектроскопију

електрохемијске импеданције (СЕИ) - разматрање реакционог механизма, одређивање омског отпора и густине струје измене, као и галваностатске тестове стабилности.

Електрохемијска карактеризација ће бити вршена у широком опсегу густине струје издвајања водоника, све до 1 A cm^{-2} , што представља релевантну вредност за индустријску примену. Такође, услови карактеризације (концентрација, температура и проток електролита, тип ћелије) ће бити варијани од лабораторијских до индустријских. Електроде већих димензија ($4\text{-}10 \text{ cm}^2$ геометријске површине), са превлаком одабраног састава, биће тестиране у проточном електролизеру са нултим растојањем уз употребу аноде од никлене пене. Стабилност електрода ће бити испитана галваностатским тестом у трајању од 100 сати на $0,5 \text{ A cm}^{-2}$. Ове експерименте пратиће и анализа раствора КОН пре и после експеримента, методом спектроскопије индуктивно спрегнуте плазме (*inductively coupled plasma spectroscopy* – ICP), ради разматрања присуства елемената садржаних у превлаци као показатеља нестабилности превлаке.

5. Очекивани научни допринос

Очекивани научни допринос ове докторске дисертације огледа се у следећем:

- Дефинисаће се оптимални услови електрохемијског таложења композитних превлака никла и оксида молибдена на различите порозне подлоге – састав купатила, концентрација MoO_x , метода мешања електролита, густина струје таложења, време таложења;
- Дефинисаће се оптимални услови синтезе праха MoO_x – удео куглица у млину;
- Постићи ће се увећање размера процеса електрохемијског таложења композитних превлака Ni-MoO_x на порозне подлоге никла;
- Добиће се електроде са пренапетости издвајања водоника нижом од 150 mV на густини струје од 1 A cm^{-2} (30 % КОН, 70°C , троелектродна ћелија, стационарни електролит);
- Одредиће се оптимални састав превлаке и објаснити утицај састава на каталитички ефекат за издвајање водоника;
- Добиће се ефикасне катодне за алкалну електролизу воде у проточном електролизеру са нултим растојањем, уз постизање њиховог стабилног рада током 100 сати рада на референтној густини струје.

Постизањем наведених научних доприноса, добијене електроде биће потпуно функционалне у индустријским условима рада, па ће се размотрити њихова комерцијална примена са индустријским партнерима пројекта NOVATRODES.

6. План истраживања и структура рада

У раду су предвиђена следећа истраживања, по фазама:

- Електрохемијско таложење превлака Ni-MoO_2 на пену или мрежу никла, из хлоридног купатила које садржи комерцијалне MoO_2 нано-честице (распон величина честица $100\text{-}600 \text{ nm}$), применом различитих метода мешања електролита (ултразвучна сонда, магнетна мешалица, циркулација електролита, мешање компримованим ваздухом и комбинација наведених метода) и варирањем концентрације праха молибден-оксида у купатилу као и електрохемијских параметара таложења;
- Електрохемијско таложење превлака Ni-MoO_2 на пену или мрежу никла, из Ватовог купатила које садржи комерцијални прах MoO_2 (величина честица $100\text{-}600 \text{ nm}$), применом различитих метода мешања електролита (ултразвучна сонда, магнетна мешалица, циркулација електролита, мешање компримованим ваздухом, и комбинација наведених метода) и варирањем концентрације праха молибден-оксида у купатилу као и електрохемијских параметара таложења;

- Синтеза прахова MoO_x модификованим реолошким поступком, при различитом уделу масе куглица у млину за синтезу прахова MoO_x , ради добијања честица различите величине;
- Електрохемијско таложење превлака Ni-MoO_x из хлоридног купатила које садржи синтетизоване честице MoO_x , применом одабране методе мешања електролита, при константној густини струје таложења и варирањем концентрације праха MoO_x у купатилу као и времена таложења. Као носач превлаке користиће се електроде од никла, различите порозности (мрежа ознаке 40, пена величине пора 450 μm , порозне фолије никла);
- Карактеризација синтетизованог праха (величина честица, састав);
- Карактеризација узорака добијених електрода физичко-хемијским методама (хемијски састав, фазни састав, морфологија превлаке, покривеност порозног материјала превлаком, испитивање попречног пресека);
- Електрохемијска карактеризација електрода у 1 М КОН, у троелектродном систему – испитивање механизма реакције издвајања водоника одређивањем Тафелових нагиба, испитивање активности катализатора праћењем пренапетости издвајања водоника на карактеристичним вредностима густине струје;
- Електрохемијска карактеризација одабраних електрода у 30% КОН на 70°C, у троелектродном систему (са Zirfon™ PERL сепаратором између одељака радне и помоћне електроде) – испитивање активности и стабилности катализатора у условима блиским индустријским, у стационарном електролиту;
- Увећање размера површине електрохемијски исталожених узорака од 1 до 10 cm^2 ;
- Испитивање одабраних узорака у проточном електролизеру са нултим растојањем, у 30% КОН на 70°C – испитивање активности и стабилности узорака у реалним индустријским условима;
- Поређење резултата са референтним материјалима.

Предложена докторска дисертација биће организована кроз следећа поглавља:

- *Увод*; у коме би се дала поставка проблема.
- *Теоријски део*; у коме ће се дати основни преглед електродних материјала за алкалне проточне електролизере са нултим размаком између електрода, размотриће се коришћени катодни материјали и њихови недостаци, као и конструкција самих електролизера и дати преглед могућих метода наношења композитних превлака са освртом на електрохемијско таложење и његове предности.
- *Експериментални део*; у коме ће бити описани коришћени реагенси и материјали, начини припреме површине, параметри електрохемијског таложења, коришћене експерименталне апаратуре и примењене методе.
- *Резултати и дискусија*; Резултати свих предвиђених експеримената биће приказани графички и табеларно, и адекватно анализирани, а биће дискутовани и резултати карактеризације добијених материјала.
- *Закључак*; у коме ће се сумирати резултати изведени у оквиру дисертације и бити истакнут њихов главни научни допринос.
- *Литература*; Сви литературни наводи цитирани у овој докторској дисертацији биће приказани у овом поглављу.

7. Закључак и предлог

На основу изложеног Комисија сматра да кандидат Александар М. Петричевић, мастер инж. металургије, испуњава све услове за израду предложене докторске дисертације са темом **„Порозне никлене катодe са електрохемијски исталоженим композитним превлакама никла и оксида молибдена за алкалну електролизу воде“**. Такође, на основу изнетих података, Комисија сматра да је израда докторске дисертације са предложеном темом научно утемељена и да ће резултати истраживања у оквиру предложене теме дати значајан допринос научној области **Технолошко инжењерство**, ужа научна област **Хемијско инжењерство**, за коју је Технолошко–металуршки факултет Универзитета у Београду матична установа. Комисија предлаже Наставно–научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да кандидату Александру М. Петричевићу, мастер инж. металургије одобри израду докторске дисертације под насловом **“Порозне никлене катодe са електрохемијски исталоженим композитним превлакама никла и оксида молибдена за алкалну електролизу воде”**, а за менторе докторске дисертације се предлажу др Мила Крстајић Пајић, доцент Универзитета у Београду, Технолошко-металуршког факултета, и др Урош Лачњевац, научни саветник Универзитета у Београду, Института за мултидисциплинарна истраживања.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

Др Мила Крстајић Пајић, доцент
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Урош Лачњевац, научни саветник
Универзитета у Београду, Институт за мултидисциплинарна истраживања

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

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

Др Невенка Елезовић, научни саветник
Универзитета у Београду, Институт за мултидисциплинарна истраживања