

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
Факултет за физичку хемију

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
Веће научних области природних наука

Датум: 14.11.2024.  
Захтев број: 2037/2

## **ЗАХТЕВ**

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

Молимо да, сходно чл. 48 ст. 5 тач. 3) Статута Универзитета у Београду („Гласник Универзитета“ бр. 201/2018, 207/2019, 213/2020, 214/2020, 217/2020, 230/21, 232/22, 233/22, 236/22, 241/22, 243/22, 244/23, 245/23, 247/23 и 251/23), дате сагласност на одлуку о прихватању теме докторске дисертације:

**Фотоелектрохемијско издвајање водоника на силицијумској фотокатоли са површинским танким филмовима Pt/STO/rGO и Ni(Co)/rGO**

НАУЧНА ОБЛАСТ: **Физичка хемија – материјала и физичка хемија – електрохемија**

ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ:

1. Име, име једног од родитеља и презиме кандидата: **Дарија (Лела) Петковић**
2. Претходно образовање (назив и седиште факултета, студијски програм):  
**Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију, мастер академске студије физичке хемије**
3. Година дипломирања: **2021.**
4. Година уписа на докторске студије: **2021.**
5. Назив студијског програма докторских студија: **Докторске академске студије физичке хемије**
6. Датум подношења пријаве теме докторске дисертације: **11.10.2024.**

## ПОДАЦИ О МЕНТОРУ:

Име и презиме ментора: **др Игор Пашти**

Звање: **редовни професор, Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију**

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1) Gutić S.J., Metarapi D., Jovanović A.Z., Gebremariam G.K., Dobrota A.S., Nedić Vasiljević B., Pašti I.A., Redrawing HER Volcano with Interfacial Processes—The Role of Hydrogen Spillover in Boosting H<sub>2</sub> Evolution in Alkaline Media, *Catalysts* 13 (1), art. no. 89, (2023.)

2) Nedić Vasiljević B., Jovanović A.Z., Mentus S. V., Skordumova N. V., Pašti I. A., Galvanic displacement of Co with Rh boosts hydrogen and oxygen evolution reactions in alkaline media, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 27 (7), pp. 1877 – 1887, (2023.)

3) Jovanović, A.Z., Bijelić I., Dobrota A. S., Skordumova N. V., Mentus S. V., Pašti I. A., Enhancement of hydrogen evolution reaction kinetics in alkaline media by fast galvanic displacement of nickel with rhodium—from smooth surfaces to electrodeposited nickel foams, *Electrochimica Acta* 414: p. 140214., (2022.)

4) Karačić, D., Gutić S. J., Vasić B., Mirsky V. M., Skorodumova N. V., Mentus S. V., Electrochemical reduction of thin graphene-oxide films in aqueous solutions—Restoration of conductivity, *Electrochimica Acta* 410: p. 140046, (2022.)

5) Rafailović, L.D., Jovanović, A.Z., Gutić S. J., Wehr J., Rentenberger C., Trišović T. Lj., Pašti I. A., New Insights into the Metallization of Graphene-Supported Composite Materials— from 3D Cu-Grown Structures to Free-Standing Electrodeposited Porous Ni Foils, *ACS omega* 7 (5): p. 4352-4362, (2022.)

## ПОДАЦИ О МЕНТОРУ:

Име и презиме ментора: **Зоран Јовановић**

Звање: **научни саветник, Институт за нуклеарне науке „Винча“**

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1) Jovanović Z., Bajuk-Bogdanović D., Jovanović S., Mravik Ž., Kovač J., Holclajtner-Antunović I., Vujković M., The role of surface chemistry in the charge storage properties of graphene oxide, *Electrochimica Acta* 258: p. 1228-1243, (2017.)

2) Chen, B., Gauquelin N., Jannis D., Cunha D. M., Halisdemir U., Piamonteze C., Lee J. H., Beldahi J., Eltes F., Abel S., Jovanović Z., Spreitzer M., Strain-Engineered Metal-to-Insulator Transition and Orbital Polarization in Nickelate Superlattices Integrated on Silicon, *Advanced materials*, 32 (50): p. 2004995, (2020.)

3) Jovanović, Z., Gauquelin N., Koster G., Rubio-Zuazo J., Ghosez P., Verbeeck J., Suvorov D., Spreitzer M., Simultaneous heteroepitaxial growth of SrO (001) and SrO (111) during strontium-assisted deoxidation of the Si (001) surface. *RSC advances*, 10 (52): p. 31261-31270, (2020.)

4) Jovanović, Z., Trstenjak U., Ho. H. C., Butsyk O., Chen B., Tchernychova E., Borodavka F., Koster G., Hlinka J., Spreitzer M., Tiling the Silicon for Added Functionality: PLD Growth of Highly Crystalline STO and PZT on Graphene Oxide-Buffered Silicon Surface, ACS Applied Materials & Interfaces, 15 (4): p. 6058-6068, (2023.)

5) Ho H. C. Smiljanić M., Jovanović Z., Čekada M., Kovač J., Koster G., Hlinka J., Hodnik N., Spreitzer M, Robust SrTiO<sub>3</sub> Passivation of Silicon Photocathode by Reduced Graphene Oxide for Solar Water Splitting, ACS Applied Materials & Interfaces 15 (37): p. 44482-44492, (2023.)

Обавештавамо вас да је **Наставно-научно веће** на седници одржаној **14.11.2024. године** размотрило предложену тему и закључило да је тема подобна за израду докторске дисертације јер садржи оригиналну идеју и да је од значаја за развој науке, примену њених резултата, односно развој научне мисли уопште.

**ДЕКАН ФАКУЛТЕТА**

---

Прилог: 1. Одлука о прихватању теме докторске дисертације и о одређивању ментора.  
2. Извештај Комисије за оцену научне заснованости теме докторске дисертације.

Датум: 14.11.2024.

Број: 2037

На основу члана 33. Статута Универзитета у Београду - Факултета за физичку хемију, Наставно-научно веће Факултета на II редовној седници одржаној 14.11.2024. године доноси следећу

## О Д Л У К У

### о прихватању теме докторске дисертације и одређивању ментора

**1.-** Прихвата се позитивни извештај Комисије за оцену научне заснованости теме докторске дисертације кандидата **маст. физ.-хем. Дарије Петковић, студента докторских студија**, под називом **„Фотоелектрохемијско издвајање водоника на силицијумској фотокатоди са површинским танким филмовима Pt/STO/rGO и Ni(Co)/rGO“**, Комисије у саставу:

- 1) др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор, Факултет за физичку хемију, Факултет за физичку хемију,
- 2) др Немања Гаврилов, ванредни професор, Факултет за физичку хемију,
- 3) др Марко Бошковић, научни сарадник, Институт за хемију, технологију и металургију.

**2.-** За менторе се именују др Игор Пашти, редовни професор Факултета за физичку хемију и др Зоран Јовановић, научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча“.

**3.-** Ова одлука, са потребном документацијом, доставља се Универзитету у Београду – Већу научних области природних наука ради давања сагласности. По добијеној сагласности, кандидат може да приступи изради дисертације.

**4.-** По урађеној докторској дисертацији, кандидат подноси Наставно-научном већу захтев за одбрану дисертације и доставља примерак дисертације.

#### Одлуку доставити:

- кандидату,
- ментору,
- Стручном већу Универзитета,
- Служби за студентска питања,
- архиви Факултета.

Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

---

проф. др Мирослав Кузмановић, декан

**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ**  
**ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ**  
**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ**

На I редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију одржаној 17.10.2024. године именовани смо за чланове Комисије за одбрану теме и припрему извештаја о одобрењу предлога теме докторске дисертације у оквиру предмета Специјални курс кандидаткиње Дарије Петковић, мастер физикохемичара, под насловом:

**„Фотоелектрохемијско издвајање водоника на силицијумској фотокатоде са површинским танким филмом метал-метал оксид/редуковани графен оксид“.**

Након прегледа поднетог материјала и успешне одбране семинарског рада дана 25.10.2024. године, у коме је детаљно образложена тема докторске дисертације, Наставно-научном већу подносимо следећи

## **ИЗВЕШТАЈ**

### **А. Биографија кандидата**

Дарија Петковић рођена је 24. септембра 1991. године у Београду где је завршила основну школу и IX београдску гимназију „Михаило Петровић Алас“. Основне академске студије уписала је школске 2010/2011. године на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, које је завршила у септембру 2020. године одбраном дипломског рада под називом „Моделовање дехидратација композитног хидрогела поли(акрилне киселине) и желатина различитог степена набубрелости“. Током студирања на основним студијама, похађала је курс Петничке школе хроматографије и масене спектрометрије који је био организован у Истраживачкој станици Петница од 2. до 7. октобра 2016. године у Ваљеву и обавила је тромесечну праксу у Институту техничких Наука САНУ под руководством др Миодрага Лукића, научног сарадника ИТН САНУ, од септембра до децембра 2017. године у Београду. Школске 2020/2021. године уписала је мастер академске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, смер електрохемија и хемијска кинетика, које

је завршила у септембру 2021. одбраном мастер рада под називом „Линеарне и нелинеарне методе фитовања неизотермних кинетичких кривих дехидратација адсорбоване воде на РААГ хидрогелу“, под руководством др Боривоја Аднађевића и др Јелене Јовановић са Института за општу и физичку хемију. Докторске академске студије је уписала школске 2021/2022. године на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Дарија је од средине 2022. године запослена као истраживач приправник у групи др Зорана Јовановића у Лабораторији за физику Института за нуклеарне науке „Винча“, Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду, где је ангажована у оквиру Програма 5 „Наука са акцелераторима и акцелераторске технологије“ на теми „Физика и хемија са јонским сноповима“. Ради стручног усавршавања 2023. године боравила је два месеца у Словенији, на Институту Јожеф Штефан, на Одсеку за напредне материјале и учествовала је на различитим међународним и домаћим конференцијама и радионицама.

## Б. Објављени научни радови и саопштења кандидата

### Саопштења са међународног скупа штампана у изводу (М33):

- Mravik, Ž., Pejčić, M., Jovanović, S., **Petković, D.**, Stević, M., Stević, Z., Jovanović Z., Electrical properties of GO and GO/WPA thin films on interdigital electrodes, 11th International Conference on Renewable Electrical Power Sources, November 02-03, 2023, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts and Proceedings p. 45-51, ISBN: 978-86-85535-16-1
- Mravik, Ž., Pejčić, M., **Petković, D.**, Stolić, P., Stević, M., Stević, Z., Jovanović, Z., Temperature sensors based on graphene oxide and graphene oxide / 12 tungstophosphoric acid thin films on interdigital electrodes, Program and the Book of Abstracts/ XXV INTERNATIONAL SCIENTIFIC-PRACTICAL CONFERENCE MODERN INFORMATION AND ELECTRONIC TECHNOLOGIES 27 — 29 May, 2024 Ukraine, Odesa, ISSN: 2308-806  
<http://www.tkea.com.ua/english/siet/inf.html>
- Stolić, P., Milošević, D., Jovanović, Z., **Petković, D.**, Jovanović, S., The use of FOSS-based solutions as a response to the challenges of using software in the teaching processes of higher education, 1th International Conference on Electrical, Electronics and Computer Engineering (IcETRAN) Niš, Serbia, Proceedings, Special thematic session – education, EDUI1.2, pages 249-253  
[https://www.etrans.rs/2024/E\\_ZBORNIK\\_IcETRAN\\_2024/044\\_EDUI1.2.pdf](https://www.etrans.rs/2024/E_ZBORNIK_IcETRAN_2024/044_EDUI1.2.pdf)

### Саопштења са међународног скупа штампана у изводу (M34):

- **Petković, D.**, Adnadević, B., Jovanović, J., Linear and non-linear methods applied to fitting non-isothermal kinetic curves of dehydration of PAAG hydrogel swollen to equilibrium and non-equilibrium state, Program and the Book of Abstracts/The XXVI International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2022), october 24 - 28, 2022., Dubna, Russia  
<https://indico.jinr.ru/event/3154/timetable/?layout=room#20221026.detailed>
- **Petković, D.**, Jovanović, Z., Epitaxial growth of metal oxide thin films on semiconductors, Program and the Book of Abstracts/Twentieth Young Researchers Conference Materials Science and Engineering, 30.11. - 02.12.2022., Belgrade, Serbia, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts and proceedings p. 68, ISBN: 978-86-80321-37-0  
<https://www.mrs-serbia.org.rs/index.php/book-of-abstracts-20yrc>
- Pejčić, M., Mravik, Ž., Grujičić, M., Jelić, M., **Petković, D.**, Jovanović, S., Jovanović, Z., Oxygen moieties on GO and GO/WPA nanocomposites after thermal treatment and chemical titrations, 26th International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2022), October 24-28, 2022, Dubna, Rusia.  
<https://indico.jinr.ru/event/3154/>
- Jovanović, S., Rmuš Mravik, J., Grujičić, M., **Petković, D.**, Pejčić, M., Jovanović, Z., Physicochemical properties of solvothermally synthesized zinc copper ferrite nanoparticles, Twenty-fourth annual conference YUCOMAT 2023 Herceg Novi, Montenegro, Program and Book of Abstracts, page 157, ISBN: 978-86-919111-8-8  
<https://www.mrs-serbia.org.rs/index.php/book-of-abstracts-2023>
- Grujičić, M., Jelić, M., Stojković Simatović, I., Bajuk Bogdanović, D., **Petković, D.**, Jovanović, Z., Jovanović, S., Enhanced electrochemical detection of gallic acid using modified glassy carbon electrodes with Zn/Ga-doped cobalt ferrite, Program and the Book of Abstracts/ Twenty-First Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, November 29 – December 1, 2023, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, page 44, ISBN: 978-86—80321-38-7  
<https://www.mrs-serbia.org.rs/index.php/book-of-abstracts-21yrc>
- **Petković, D.**, Ho, HC., Trstenjak, U., Kovač, J., Vengust, D., Jovanović, Z., Spreitzer, M., PLD growth of strontium titanate thin films on SrO-deoxidized and rGO-buffered Si (001) substrate, Program and the Book of Abstracts/Twenty-First Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, November 29 – December 1, 2023, Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, page 60, ISBN: 978-86—80321-38-7.  
<https://www.mrs-serbia.org.rs/index.php/book-of-abstracts-21yrc>

- Pejčić, M., Mravik. Ž., Bajuk Bogdanović, D., Grujičić, M., **Petković, D.**, Kovač, J., Jovanović, Z., Surface chemistry of hydrothermally treated GO and GO-based nanocomposites, Twenty-fifth Jubilee Annual Conference on Material Science YUCOMAT 2024 & Thirteenth World Round Table Conference on Sintering XIII WRTCS 2024 Herceg Novi, Montenegro, Program and Book of Abstracts, page 62, ISBN: 978-86—919111-9-5  
<https://doi.org/10.5281/zenodo.13303138>
- Jovanović, Z., Trstenjak, U., Chen, B., **Petković, D.**, Koster, G., Spreitzer, M., Integration of functional oxides with silicon substrate for photo-electrochemical water splitting, Twenty-fifth Jubilee Annual Conference on Material Science YUCOMAT 2024 & Thirteenth World Round Table Conference on Sintering XIII WRTCS 2024 Herceg Novi, Montenegro, Program and Book of Abstracts, page 32, ISBN: 978-86—919111-9-5  
<https://doi.org/10.5281/zenodo.13303138>

Саопштења са међународног скупа штампана у изводу (M64):

- **Petković, D.**, Adnađević, B., Jovanović, J., Linear and non-linear methods for non-isothermal kinetic curves fitting of dehydration of PAAG hydrogel in equilibrium and non-equilibrium swollen state, Program and the Book of Abstracts/Eight Conference of the Young Chemists of Serbia Conference 29.10.2022., Belgrade, Serbia, Program and Book of Abstracts, page 92, ISBN: 978-86—7132-080  
[http://www.knhem.net/aec\\_events/osma-konferencija-mladih-hemicara-srbije/](http://www.knhem.net/aec_events/osma-konferencija-mladih-hemicara-srbije/)

## **В. Образложење теме**

### **1. НАУЧНА ОБЛАСТ**

У оквиру предложене теме докторске дисертације кандидаткиње Дарије Петковић, планирана су истраживања која обухватају различите методе депозиције танких филмова (импулсна ласерска депозиција и диодно распршивање) метала/металних оксида на чисту и редукованим графен-оксидом, делимично или у потпуности, покривену силицијумску подлогу. Овако припремљени материјали ће се користити као фотокатода за реакцију издвајања водоника у условима симулиране сунчеве светлости. Имајући у виду опсег истраживања који обухвата предложена тема, од развоја материјала, па до његове физичкохемијске и електрохемијске карактеризације, ова докторска дисертација припада



научној области **Физичка хемија** и ужим научним областима **Физичка хемија - материјала** и **Физичка хемија – електрохемија**.

## 2. ПРЕДМЕТ ИСТРАЖИВАЊА

Предмет истраживања ове докторске дисертације је изучавање процеса издвајања водоника на силицијумској фотокатоде, у условима симулиране сунчеве светлости. Због изражене склоности ка корозији, као посебан предмет истраживања испитиваће се утицај танких филмова метала/металних оксида који су депоновани на чист или редукованим графен-оксидом прекривен силицијумски супстрат. Улога ових превлака је да истовремено омогуће заштиту од корозије и пренос наелектрисања од силицијумског супстрата до електролита, у условима сунчеве светлости.

У ту сврху, одабрана је комбинација материјала танких метал-/метал оксидних филмова и графен-оксида, чија је успешна интеграција са силицијумским супстратом недавно потврђена. Предмет истраживања су два сценарија пасивизације силицијумске фотокатоде: i) када је њена површина заштићена вишеслојном структуром Pt/STO/rGO и ii) Ni(Co)/rGO, у условима делимичне или потпуне покривености фотокатоде слојем графен-оксида. У првом делу истраживаће се како кристална структура стронцијум титаната (STO) и квалитет тј. хемијска природа граничне површине утичу на пасивацију и реакцију издвајања водоника. У другом делу, истражиће се могућност даљег поједностављења вишеслојне структуре, на начин да се избегне употреба STO филма и искористе јефтинији Ni и Co као доступнији ко-катализатори.

Танки филмови стронцијум титаната биће припремљени методом импулсне ласерске депозиције, док ће слојеви никла и кобалта бити припремљени методом диодног распршивања. Припрема танких филмова стронцијум титаната биће извршена методом импулсне ласерске депозиције на две различите температуре (515 и 700 °C) како на чист, тако и на силицијумски супстрат који је потпуно покривен редукованим графен-оксидом. Техника диодног распршивања биће примењена за депозицију танких слојева никла и кобалта на чист, али и на силицијумски супстрат са различитим степеном покривености редукованим графен-оксидом. За контролу покривености површине фотокатоде слојем графен-оксида, користиће се *spin coating* метода. Након депозиција биће искоришћене

различите физичкохемијске методе карактеризације узорака ради утврђивања кристалног квалитета депонованих филмова, а на основу резултата електрохемијских испитивања моћи ће да се донесу закључци који материјали су ефикаснији у преносу наелектрисања, тј. погоднији за реакцију еволуције водоника.

### **3. НАУЧНИ ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА**

Циљ истраживања докторске дисертације је да установи како различите хетероструктуре на површини силицијумске фотокатоде утичу на њену пасивацију и перформансе у процесу фотоелектрохемијског издвајања водоника, у условима симулиране соларне светлости. Истраживања се надовезују на недавна истраживања која су показала да комбинација металних оксида и графен-оксида, и заједничка интеграција са силицијумском подлогом, значајно унапређују фотоелектрохемијско издвајање водоника ове фотокатоде [1]. Један од научних циљева ове тезе је да одговоримо у којој мери кристална структура тј. кристални квалитет филма и граничне површине утичу на реакцију издвајања водоника и пасивацију фотокатоде. Након тога, циљ је да испитамо у којој мери је могуће поједноставити структуру филма, уз очување истих или сличних перформанси фотокатоде.

Имајући у виду задате циљеве, идентификована су два главна истраживачка правца: i) пасивација силицијумске фотокатоде вишеслојном структуром Pt/STO/rGO и ii) структуром Ni(Co)/rGO, у условима делимичне или потпуне покривености фотокатоде слојем графен-оксида. Циљ првог истраживачког правца је да се истражи како кристална структура стронцијум титаната (STO) и квалитет тј. хемијска природа граничне површине утичу на пасивацију и реакцију издвајања водоника. У ту сврху, одабране су температуре од 515 и 700 °C, јер очекујемо да ће резултирати STO филмовима различитог кристалног квалитета и граничних површина. Циљ другог истраживачког правца је да испита могућност даљег поједностављења вишеслојне заштитне структуре, на начин да се избегне употреба STO филма и искористе јефтинији ко-катализатори, Ni и Co.

Одабран је приступ и физичкохемијске методе које омогућавају реализацију задатих циљева, а које се базирају на синтези танких филмова метала/металних оксида на чист или редукованим графен-оксидом прекривен силицијумски супстрат који ће се

користи као фотокатода за реакцију издвајања водоника. У првом истраживачком правцу, импулсна ласерска депозиција стронцијум титаната ће бити извршена на две различите температуре (515 и 700 °C) на чист и редукованим графен-оксидом потпуно покривене силицијумске супstrate ради испитивања утицаја кристалног квалитета филма на електрохемијско издвајање водоника. Биће испитан и утицај граничне површине, како на кристални раст материјала, тако и на пренос наелектрисања током реакције издвајања водоника. У другом истраживачком правцу, један од циљева је да се испитају својства силицијумске фотокатоде када се елиминише слој стронцијум титаната, а уместо платине изврши диодно распршивање танких филмова никла и кобалта, са циљем додатног упрошћавања структуре филма и употребе јефтинијих катализатора. Танки филмови никла и кобалта ће бити депоновани на собној температури методом диодног распршивања у инертној атмосфери аргона на чисте, делимично покривене (~ 50 %) и потпуно покривене (~ 100 %) графен-оксидом силицијумске супstrate. Пошто квалитет и дебљина филма Ni и Co зависе од напона (снаге) поља примењеног за генерисање плазме, притиска гаса, и времена трајања наношења, биће извршена оптимизација ових услова са циљем постизања довољне дебљине филма, уз очување значајне транспарентности филма за светлост.

Примена ових материјала за реакцију издвајања водоника биће испитана различитим електрохемијским методама. Након електрохемијских мерења биће упоређени резултати и донеће се закључци о својствима комбинације ових материјала за пасивацију силицијумске фотокатоде, али и о улози у преносу наелектрисања за реакцију еволуције водоника.

#### **4. МЕТОДЕ ИСТРАЖИВАЊА**

У оквиру ове докторске дисертације биће синтетисани танки филмови стронцијум титаната, никла и кобалта различитим методама депозиције. Реализација планираних експеримената који подразумевају синтезу и карактеризацију материјала у оквиру предложене теме већинским делом биће урађени у Лабораторији за физику Института за нуклеарне науке „Винча“, као и на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Део експеримената ће бити урађен у сарадњи са Институтом за хемију, металургију и

технологију Универзитета у Београду, као и кроз међународну сарадњу са Институтотом Јожеф Стефан у Љубљани, Словенија.

За синтезу танких филмова биће примењене две методе депозиције: импулсна ласерска депозиција и диодно распршивање. Суспензија комерцијалног графен-оксида ће се користити као полазна основа за формирање монослојног или вишеслојног филма графен-оксида на силицијумски супстрат *spin-coating* методом.

Кристална структура материјала ће бити анализирана *in situ* техником дифракцијом електрона високе енергије при рефлексији (RHEED) и методом рендгеноструктурне анализе (XRD). На основу резултата рефлексије X-зрачења (XRR) и микроскопије атомских сила (AFM) биће утврђена дебљина и храпавост депонованог филма, док ће се уз помоћ скенирајуће електронске микроскопије (SEM) добити детаљне информације о морфологији узорака. Спектроскопија фотоелектрона са X зрацима (XPS) ће се користити за испитивање хемијског састава и стања површине материјала. Фотоелектрокаталитичка активност, односно реакција издвајања водоника у условима симулиране сунчеве светлости на припремљеним узорцима биће испитана електрохемијским методама, као што су линеарна волтаметрија (LSV), хроноамперометрија (CA) и метода импендансне спектроскопије (EIS).

## 5. АКТУЕЛНОСТ ТЕМАТИКЕ У СВЕТУ

Убрзан развој индустрије и све већа потрошња енергије захтевају алтернативне начине њене производње и складиштења. Иако се већина енергије производи из необновљивих извора, попут угља, нафте и земног гаса, ради се на томе да се пређе на употребу обновљивих извора као што су соларна енергија, енергија ветра, геотермална енергија и енергија биомасе. Ови извори поред тога што представљају неисцрпне ресурсе, доприносе заштити и очувању животне средине [2].

Сунчево зрачење представља трајан извор енергије који може да задовољи растуће глобалне потребе за енергијом. Међутим, да би се оно претворило у хемијску енергију, један од начина конверзије је употреба фотоелектрохемијских ћелија тј. одабраних материјала, који треба да поседују три основне особине: способност да генеришу парове електрон-шупљина под дејством светлости, високу ефикасност у претварању сунчеве

енергије у хемијску енергију и дугорочну стабилност током рада [3]. Фотоелектрохемијско разлагање воде представља једноставну методу за производњу водоника, у којој се молекул воде електрохемијски раздваја на водоник и кисеоник на површини одговарајућег материјала уз допринос сунчеве светлости. Ова метода представља перспективно решење за конверзију сунчеве енергије у хемијску, а у циљу побољшања реакције еволуције водоника проучавани су различити материјали као фотокатоде. Међу њима, силицијум се издвојио захваљујући следећим својствима: 1) уска вредност енергетског процепа од 1,12 eV му омогућава ефикасну апсорпцију сунчеве светлости до 1107 nm; 2) положај границе проводне зоне се добро поклапа са потенцијалом редукције протона ( $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ ), што омогућава ефикасну производњу водоника; 3) показује високу теоријску густину струје од око  $44 \text{ mA cm}^{-2}$ , уз фотонапон од 800 mV, што доприноси смањењу наднапона потребног за реакцију фотоелектрохемијског разлагања воде [3]. Силицијум је препознат као један од најперспективнијих материјала за фотоелектрохемијско издвајање водоника због ниске цене, развијеног процеса производње, високог теоријског фотонапона и густине струје; међутим развој уређаја на бази силицијумских фотокатода и даље се суочава са бројним изазовима. Проблеми се најчешће јављају услед осетљивости силицијума на (фото)корозију у оперативним условима [4], али и због високе енергије адсорпције водоника на силицијумској површини што у значајној мери отежава процес размене протона и доводи до успорене кинетике реакције еволуције водоника [5]. Услед поменутих проблема, траже се начини пасивизације силицијумске фотокатоде, али тако да она и даље остане електропроводна. Захваљујући својим физичким и хемијским својствима оксиди перовскита су се показали одлични у микроелектроници, оптоелектроници, фотоелектрохемијским уређајима, итд. Пошто се за ове уређаје углавном користи силицијум, а већина перовскита због услова кристалног раста хемијски реагује са површином силицијума, неопходно је извршити њену пасивизацију како би ови оксиди епитаксијално расли [6]. *Ishiwara* и сарадници су били пионири у истраживању епитаксијалног раста стронцијум титаната на силицијуму коришћењем Sr/SrF<sub>2</sub> као међуслоја [7]. Међутим, интересовање за испитивање епитаксијалног раста стронцијум титаната на силицијумском супстрату значајно је порасло након рада *McKee* и сарадника, који су показали да хетероепитаксијални раст металних оксида захтева присуство стабилног силицидног слоја који се формира на

површини силицијума [8]. Од тада се стронцијум уобичајено користи за деоксидацију силицијумске површине у системима где се епитаксија постиже молекулским снопом (MBE, eng. *molecular beam epitaxy*) јер има две предности: уклањање природног оксида на нижим температурама и/или формирање силицидног међуслоја [9]. Међутим, услед дугатрајног процеса, високих трошкова набавке и рада, мале брзине таложења и високе реактивности стронцијума, тражиле су се алтернативне методе депозиције које би могле да замене MBE методу. Један од приступа заснивао се на испитивању деоксидације силицијумске површине коришћењем танког филма стронцијум оксида припремљеног техником импулсне ласерске депозиције (PLD, eng. *pulsed laser deposition*) [10]. Пошто је овај процес праћен храпављењем површине експериментални услови морају се оптимизовати како би се овај ефекат смањио. Но и сарадници су користили стронцијум титанат као слој за пасивизацију силицијумског супстрата користећи међуслој редукованог графен оксида (rGO) [1]. Показано је да rGO омогућава како заштиту силицијума од (фото)корозије тако и да подстиче епитаксијални раст стронцијум титаната на силицијумском супстрату. Резултати електрохемијских мерења су показали да је фотокатода са епитаксијално нараслим слојем стронцијум титаната имала боље перформансе у поређењу са фотокатодом на којој је неепитаксијални (аморфни или текстурални) слој стронцијум титаната растао на чистој силицијумској подлози. Самим тим добијен је ефикаснији и дуготрајнији фотоелектрохемијски уређај.

Прегледом литературе може се закључити да PLD депозиција стронцијум титаната на чист (STO/Si) и rGO-покривен силицијумски супстрат (STO/rGO/Si) омогућава значајна побољшања, али да је неопходно детаљније истражити како кристална структура стронцијум титаната, природа дефеката и својства граничне површине утичу на процес издавања водоника, што ће бити тема ове докторске дисертације. Претходни резултати дају значајне увиде о важности коришћења заштитне превлаке епитаксијално нараслог танког филма стронцијум титаната преко силицијумске површине. Очекујемо да ћемо примењујући различите физичкохемијске методе анализе STO/Si и STO/rGO/Si узорака, пре и после електрохемијских мерења, моћи да закључимо како структурне карактеристике и граничне површине ових узорака утичу на процес еволуције водоника у фотоелектрохемијском систему. У ту сврху су изабране карактеристичне температуре (515 и 700 °C) које доводе до значајних структурних промена, у смислу кристалног квалитета

филма и граничних површина. Испитаћемо и ефикасност употребе метала никла и кобалта који имају улогу ко-катализатора, као замену за платину, уз додатна поједностављења везана за елиминацију филма стронцијум титаната тј. директну депозицију на слој графен оксида као заштитну превлаку силицијумске фотокатоде у реакцији издвајања водоника. Упоредићемо добијене резултате електрохемијских мерења ових узорака са онима где смо користили филм стронцијум титаната и платину као ко-катализатор преко силицијумског супстрата.

### Референце:

1. Ho, H.-C., et al., *Robust SrTiO<sub>3</sub> Passivation of Silicon Photocathode by Reduced Graphene Oxide for Solar Water Splitting*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023. **15**(37): p. 44482-44492.
2. Wald, L., *Solar radiation energy (fundamentals)*. 2007.
3. Li, S., et al., *Surface/Interface Engineering of Si-Based Photocathodes for Efficient Hydrogen Evolution*. ACS Photonics, 2022. **9**(12): p. 3786-3806.
4. Wang, H.-P., et al., *High-Performance a-Si/c-Si Heterojunction Photoelectrodes for Photoelectrochemical Oxygen and Hydrogen Evolution*. Nano Letters, 2015. **15**(5): p. 2817-2824.
5. Zeradjanin, A.R., et al., *A Critical Review on Hydrogen Evolution Electrocatalysis: Re-exploring the Volcano-relationship*. Electroanalysis, 2016. **28**(10): p. 2256-2269.
6. Spreitzer, M., et al., *Epitaxial ferroelectric oxides on silicon with perspectives for future device applications*. APL Materials, 2021. **9**(4): p. 040701.
7. Bum Ki Moon, B.K.M. and H.I. Hiroshi Ishiwara, *Roles of Buffer Layers in Epitaxial Growth of SrTiO<sub>3</sub> Films on Silicon Substrates*. Japanese Journal of Applied Physics, 1994. **33**(3R): p. 1472.
8. McKee, R.A., F.J. Walker, and M.F. Chisholm, *Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers*. Physical Review Letters, 1998. **81**(14): p. 3014-3017.
9. Goncharova, L.V., et al., *Interface structure and thermal stability of epitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films on Si (001)*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(1): p. 014912.
10. Jovanović, Z., et al., *Silicon Surface Deoxidation Using Strontium Oxide Deposited with the Pulsed Laser Deposition Technique*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(20): p. 18205-18214.

## **6. ОЧЕКИВАНИ РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИ ДОПРИНОС**

На основу постављених циљева ове докторске дисертације, као и урађених прелиминарних истраживања очекује се успешна синтеза стронцијум титаната импулсном ласерском депозицијом, као и депозиција никла и кобалта техником диодног распршивања. Карактеризација ових узорака применом различитих физичкохемијских метода би требало да омогући детаљан увид о њиховој успешности за пасивизацију силицијумске фотокатоде, али и о утицају њиховог кристалног квалитета и граничне површине на пренос наелектрисања, односно на реакцију еволуције водоника. Очекује се да ће филмови стронцијум титаната депоновани на површину силицијума прекривену редукованим графен-оксидом бити оптималног кристалног квалитета што ће допринети разумевању фактора који утичу на пасивизацију силицијумске подлоге, али и ефикаснији пренос наелектрисања. Очекује се да филмови никла и кобалта нанети на чисту и површину силицијума са различитом покривеношћу графен-оксидом дају одговор о неопходности присуства стронцијум титаната и да као ко-катализатори могу да допринесу кинетици издвајања водоника. Научни допринос ове тезе биће у систематичном испитивању утицаја кристалне структуре танких филмова и квалитета граничне површине у пасивизацији силицијумске фотокатоде, као и детаљан осврт њиховог утицаја на кинетику фотоелектрохемијског издвајања водоника. Истраживања која су до сада урађена оправдавају постављене циљеве, јер показују да узорци високог кристалног квалитета боље штите силицијумску површину, као и да олакшавају пренос наелектрисања, а самим тим побољшавају перспективу употребе ових фотокатода у фотоелектрохемијским ћелијама за конверзију сунчеве у хемијску енергију.

## **Г. Закључак и предлог комисије**

На основу успешно одбрањеног семинарског рада, као и на основу образложења изнетих у овом Извештају, закључујемо да је предложена тема актуелна и научно



заснована. Сматрамо да се истраживања могу ефикасно извршити у наведеним институцијама са одговарајућом лабораторијском опремом коју поседују. Имајући у виду резултате које је кандидаткиња добила у свом досадашњем истраживању, њихов научни и практични значај, можемо оценити да кандидаткиња испуњава све услове за прихватање теме ове докторске дисертације и предлажемо Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију да кандидаткињи Дарији Петковић, мастер физикохемичару, одобри израду докторске дисертације под насловом који је комисија променила у:

**„Фотоелектрохемијско издвајање водоника на силицијумској фотокатоди са површинским танким филмовима Pt/STO/rGO и Ni(Co)/rGO“**

За менторе се предлажу др Игор Пашти, редовни професор Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду, као и др Зоран Јовановић, научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча“, Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду.

---

др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор  
Факултет за физичку хемију  
Универзитет у Београду

---

др Немања Гаврилов, ванредни професор  
Факултет за физичку хемију  
Универзитет у Београду

---

др Марко Бошковић, научни сарадник  
Институт за хемију, технологију и металургију  
Универзитет у Београду