

## НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

**Предмет:** Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Марије Риђошић, мастер хем. инжењерства

Одлуком бр. **35/288** од **18.11.2021.** године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Марије Риђошић, под насловом

**„Електрохемијско таложење и карактеризација Zn-Co-CeO<sub>2</sub> нанокompозита“.**

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

- Школске 2016/2017 године, кандидат Марија Риђошић, мастер хемијског инжењерства уписује докторске академске студије на Технолошко-металуршком факултета, Универзитета у Београду, студијски програм Хемијско инжењерство;
- 15. 11. 2019. године, кандидат подноси Факултету пријаву теме за израду докторске дисертације под називом „Електрохемијско таложење и карактеризација Zn-Co-CeO<sub>2</sub> нанокompозита“;
- 24.12.2019. године, Наставно-научно веће Технолошко-металуршког факултета на редовној седници доноси Одлуку бр. 35/408 о именовању Комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације, у саставу: др Јелена Бајат, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет; др Бранимир Гргур, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет; др Милица Гвозденовић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Љиљана Живковић, научни саветник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке Винча;
- 30. 1. 2020. године, Наставно-научно веће Технолошко-металуршког факултета на редовној седници доноси Одлуку бр. **35/14** о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације, а за ментора одређује др Јелену Бајат, редовног професора Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет;
- 24. 2. 2020. године, Веће научних области техничких наука Универзитета у Београду, на редовној седници доноси Одлуку бр. 61206-649/2-20, о давању сагласности на одлуку Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета о прихватању теме докторске дисертације Марије Риђошић, под називом: „Електрохемијско таложење и

карактеризација Zn-Co-CeO<sub>2</sub> нанокмпозита“ и одређивању проф. др Јелене Бајат за ментора;

- 18. 11. 2021. године, На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета донета је Одлука бр. 35/288 о именовану Комисије за оцену докторске дисертације Марије Риђошић, под називом: „Електрохемијско таложење и карактеризација Zn-Co-CeO<sub>2</sub> нанокмпозита“, у саставу: др Бранимир Гргур, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Милица Гвозденовић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Љиљана Живковић, научни саветник Универзитета у Београду, Винча институт за нуклеарне науке.

## 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. Ментор, др Јелена Бајат, редовни професор Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду, је, на основу досадашњег научног искуства и објављених научних публикација, компетентна да руководи израдом ове докторске дисертације.

## 1.3. Биографски подаци о кандидату

Марија Риђошић је рођена 15. 4. 1992. године у Београду, Србија. Средњу фармацеутску школу завршила у Зворнику 2010. године, након тога уписала Технолошки факултет, Универзитета у Источном Сарајеву, смер Хемијско инжењерство и технологија, студијски модул Процесно инжењерство. Мастер студије, на смеру Хемијско процесно инжењерство на Технолошком факултету у Зворнику, завршила је у јулу 2016. године. Школске 2016/2017 године уписала је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету у Београду, студијски програм Хемијско инжењерство, на ком је тренутно у статусу студента у границама 3-6 година. Током докторских студија положила је све испите предвиђене наставним програмом, просечном оценом 10,00. У периоду од 2014-2015 године радила је у компанији Алумина, Зворник, као инжењер приправник у одсеку за Развој и контролу квалитета. Тренутно је запослена на Технолошком факултету, Универзитета у Источном Сарајеву као виши асистент на катедри за Физичку хемију, електрохемијско инжењерство и материјале. Изводи теоријске и експерименталне вежбе на предметима Корозија и заштита и Основе електрохемијског инжењерства. Учествовала је, као млади истраживач на реализацији 7 националних пројеката Републике Српске и 4 билатерална пројекта. Тренутно учествује у реализацији COST акције CA19118 „*High-performance Carbon-based composites with Smart properties for Advanced Sensing Applications*“, у периоду 2020-2024. године. Учествовала је на четири тренинг школе (три тренинг школе „e-MINDS- (*Electrochemical Processing Methodologies and Corrosion Protection for Device and Systems Miniaturization*), чији је организатор COST MP1407, одржане 2016. године у Немачкој, 2017. у Мађарској и 2019. године у Белгији, и на тренинг школи „*Preparation and properties of inovative CNMs composites*“, која је одржана 20-23. септембра, 2021. године, а чији је организатор COST Акција EsSENce). У периоду од 14.2.-14.3.2018. боравила је у институту CIDETEC у Шпанији, а у периоду од 1.4.-15.4.2019. на Non-Ferrous Metals, AGH University у Кракову. Члан је организационог одбора међународне конференције *International Congress on Engineering, Environment and Materials in Process Industry* и студентске међународне конференције *RSE SEE satellite student symposium*. Члан је Међународног друштва електрохемичара. Говори енглески језик.

## 2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

### 2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидата Марије Риђошић, мастер хемијског инжењерства, под називом: „Електрохемијско таложење и карактеризација Zn-Co-SeO<sub>2</sub> нанокompозита”, написана је на српском језику на 147 страна, од којих је 137 страна нумерисано, и садржи 66 слика, 12 табела и 187 литературних навода. Наведена докторска дисертација садржи поглавља следећих назива: *Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак, Литература, Биографија кандидата*, као и потписане прилоге са Изјавама о ауторству, о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада, изјаву о коришћењу, и Оцену извештаја о провери оригиналности докторске дисертације. Дисертација такође садржи и сажетак на српском и на енглеском језику. Докторска дисертација под називом: „Електрохемијско таложење и карактеризација Zn-Co-SeO<sub>2</sub> нанокompозита“, по свом облику и садржају испуњава прописе и стандарде за докторске дисертације које се бране на Универзитету у Београду.

### 2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У *Уводу* дисертације је образложен предмет истраживања и дефинисани научни циљеви дисертације, као и теоријске основе на којима је заснована дисертација, у вези са добијањем и карактеризацијом нанокompозитних превлака на челику.

*Теоријски део* даје приказ доступне литературе на тему електрохемијског таложења композитних превлака и подељен је на следећа поглавља:

1. *Класификација и добијање композита*, у ком је дефинисан појам композита, њихова својства и подела, као и начини добијања.
2. *Електрохемијско таложење композита*, у ком су описани основни принципи електрохемијског таложења метала, а затим и основни принципи електрохемијског таложења легура. Након електрохемијског таложења, изложени су основни принципи до сада познатих модела механизма електрохемијског таложења композитних превлака, заједно са математичким моделима.
3. *Утицај параметара таложења на добијање композитних превлака*, у ком је изложен систематичан преглед утицаја параметара таложења на електрохемијско таложење композитних превлака. Прво је дефинисан утицај састава раствора на таложење, тј. концентрација јона метала и честица, карактеристика честица као што су величина, површинско наелектрисање, утицај додатака, рН, а потом утицај параметара таложења, као што је струјни режим, густина струје таложења, температуре и врсте мешања раствора за таложење на добијање и својства композита.
4. *Материјали за производњу композита*, у ком је дат детаљан преглед литературе у погледу постојећих врста композитних превлака и њихових карактеристика. Композити, њихова својстава и примена су дати у зависности од врсте металне матрице, па је тако приказан преглед композита на бази алуминијума, магнезијума, никла и цинка.
5. *Методe карактеризације композита*, у ком су представљене најзначајније физичко-хемијске методе, како неелектрохемијске (трансмисиона електронска микроскопија, скенирајућа електронска микроскопија, оптичка микроскопија, енергетска дисперзија X-зрака, дифракција X-зрака, фотоелектронска спектроскопија X-зрака, ултраљубичасто видљива спектроскопија, метода динамичког расејања светлости, мерење површинске хrapавости), тако и електрохемијске методе (потенцијал отвореног кола, поларизациона мерења, поларизациони отпор, спектроскопија електрохемијске

импеданције и метода одређивања расподеле потенцијала по површини, енгл. *Scanning Kelvin Probe*) које се користе у циљу испитивања својстава нанкомполитних превлака. У *Експерименталном делу* су наведени сви материјали, хемикалије и реагенси коришћени приликом израде експерименталног дела докторске дисертације, а затим су детаљно описани експериментални поступци синтезе и карактеризације испитиваних материјала, уз навођење инструмената, опреме и софтверских пакета коришћених током експерименталног рада и обраде резултата. Објашњен је поступак добијања стабилне водене колоидне дисперзије (сол)  $\text{CeO}_2$  и све методе карактеризације коришћених наночестица. Физичко-хемијска својства добијених честица, као и честица комерцијалног  $\text{CeO}_2$  праха, испитивана су методама скенирајуће електронске микроскопије, трансмисионе електронске микроскопије, рендгенске фотоелектронске спектроскопије, методом динамичког расипања светлости, дифракцијом X-зрака, а услови снимања дефинисани су у овом делу. Композитне превлаке, али и превлаке чисте металне матрице (Zn-Co легуре) испитиване су методама скенирајуће електронске микроскопије са енергетском дисперзионом спектроскопијом, рендгенском дифракцијом X-зрака, потенциодинамичким методама, спектроскопијом електрохемијске импедансе и *Scanning Kelvin Probe* техником.

Део *Резултати и дискусија* обрађује резултате добијене током израде докторске дисертације. Прво су дати резултати испитивања секундарних фаза, синтетизоване  $\text{CeO}_2$  колоидне дисперзије и комерцијалног нанопраха, а потом су приказани резултати таложења и карактеризације добијених превлака. Дакле, део *Резултати и дискусија* састоји се од следећих поглавља:

1. *Карактеризација честица церијум(IV)-оксида ( $\text{CeO}_2$ )*, у ком су представљени резултати испитивања добијеног  $\text{CeO}_2$  сола и комерцијалног  $\text{CeO}_2$  праха. Облик и величина честица одређивани су трансмисионом електронском микроскопијом и скенирајућом електронском микроскопијом. Кристалиничност, чистоћа и фазни састав коришћених извора честица испитивани су методом рендгенске дифракције. Величина и расподела честица, као и стабилност раствора за таложење након додавања честица, испитивана је методом динамичког расипања светлости. Методом фотоелектронске спектроскопије X-зрака одређен је садржај  $\text{Ce}^{3+}$  јона, као и однос  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  у коришћеним честицама. Оптичка својства су испитивана апсорпционом и рефлектујућом спектроскопијом ултраљубичасте и видљиве спектралне области. Показано је да су честице церијум(IV)-оксида, без обзира на извор, сферичног облика, нанометарских величина. Резултати су показали да нанометарске честице церијум(IV)-оксида имају велики афинитет ка агломерацији, посебно честице комерцијалног праха. Синтетизована колоидна дисперзија имала је равномернију расподелу честица мањих димензија у односу на комерцијални прах и мању склоност ка агломерацији. Раствори за таложење у којима је као извор честица коришћена синтетизована колоидна дисперзија церијум(IV)-оксида, су били мање полидисперзни и стабилнији у односу на растворе за таложење са комерцијалним прахом као извором честица церијум(IV)-оксида. Садржај  $\text{Ce}^{3+}$  јона је 27%, а однос  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  у синтетизованим честицама 0,37. Резултати апсорпционе и рефлектујуће спектроскопије ултраљубичасте и видљиве спектралне области показују да се енергетски процеп повећава смањењем величине честица.
2. *Стабилност раствора за таложење композитних превлака*, у ком је испитивана расподела честица у растворима за таложење и поређена са расподелом честица у дестилованој води и воденој колоидној дисперзији (солу). Поред тога испитиван је и  $\zeta$ -потенцијал честица у дестилованој води и раствору за таложење. Таложење композитних превлака изводи се из раствора за таложење који садрже бројне компоненте, поред извора секундарне фазе, односно честица  $\text{CeO}_2$ . Наночестице теже агломерацији да би смањиле површинску енергију и достигле термодинамички стабилније стање, те је од изузетне важности испитати и стабилност раствора за таложење и одредити величину честица у таквим сложеним системима. Резултати су показали да су честице  $\text{CeO}_2$  у солу добро дисперговане и стабилне захваљујући високом позитивном површинском наелектрисању.

Такође, присуство једног пика у дијаграму расподеле величина указује на мономодалну и уску расподелу величина. Додавање осталих компоненти раствора за таложeње значајно је утицало на расподелу величина честица. Повећање јонске јачине изазвало је драстичан пад  $\zeta$ -потенцијала у раствору за таложeње, те су честице показале склоност ка агломерацији. Када је у питању  $\text{CeO}_2$  прах у воденом раствору, резултати су указали на изражену агломерацију честица. У случају  $\text{CeO}_2$  праха, чак ни употреба ултразвучног мешања (ултразвучно купатило) није дало задовољавајуће ефекте деагломерације. Додавањем  $\text{CeO}_2$  праха у раствор за таложeње, јонска јачина раствора постала је толико велика да је вредност  $\zeta$ -потенцијала честица смањена на близу 0 mV, изазивајући велику нестабилност диспергованих честица. Као последица нестабилности диспергованих честица  $\text{CeO}_2$  праха, агломерација честица је постала изузетно интензивна што је довело до формирања великих агломерата. Визуелна контрола процеса седиментације била је у складу са добијеним резултатима. Представљени резултати у овом поглављу дају добро поређење феномена агломерације у раствору за таложeње који као извор честица садрже сол или прах и показују важност испитивања расподеле величине честица и стабилност честица у раствору за таложeње, а не само у дестилованој води, односно солу.

3. *Електрохемијско таложeње Zn-Co легуре и Zn-Co-CeO<sub>2</sub> композитних превлака*, у ком је испитиван утицај секундарне фазе на таложeње Zn-Co легуре снимањем поларизационих кривих таложeња. Резултати показују да присуство секундарне фазе, без обзира на извор, не утиче на механизам таложeња Zn-Co легуре, који је аномалног типа.
4. *Утицај густине струје таложeња и начина мешања на добијање и карактеристике Zn-Co-CeO<sub>2</sub> композитних превлака*, у ком је испитиван утицај густине струје таложeња, начина мешања раствора за таложeње и концентрације секундарне фазе на морфологију и корозиону постојаност композитних превлака. Испитиван је велики опсег густина струје, од 1 до 12 A dm<sup>-2</sup>. Таложeње густинама струје већим од 8 A dm<sup>-2</sup> довело је до стварања превлака лоше адхезије и дендритичне структуре, без обзира на врсту мешања раствора (магнетна мешалица и ултразвучно купатило), те су изузете из даљих испитивања. Ово поглавље даје детаљан опис утицаја густина струје таложeња у опсегу 1-8 A dm<sup>-2</sup> на изглед, хомогеност, и компактност превлака и на њихову корозиону постојаност у корозионој средини (3% NaCl). Морфологија превлака је испитивана скенирајућом електронском микроскопијом, а корозиона постојаност спектроскопијом електрохемијске импеданције и одређивањем поларизационе отпорности. Резултати су показали да уградњом честица у Zn-Co матрицу долази до побољшања морфологије, компактности и корозионе отпорности превлака. Таложeње превлака мањим густинама струје (1 и 2 A dm<sup>-2</sup>) показало се као најпогодније за добијање превлака са већим садржајем честица и бољом морфологијом. Повећање концентрације  $\text{CeO}_2$  честица у раствору за таложeње није значајно утицало на уградњу честица, а имало је негативан утицај на морфологију и корозиону постојаност превлака. Повећање концентрације честица довело је до интензивније агломерације честица, а уградњом великих агломерата у превлаку стварају се дефекати у њој, услед чијег присуства долази до лаког продирања корозионог медија кроз превлаку и напредовања корозије. Оптимална концентрација честица у раствору за таложeње била је 2 g dm<sup>-3</sup>. Мешање раствора за таложeње показало се као веома битан фактор који утиче на својства композитних и Zn-Co превлака. Употреба ултразвука током таложeња довела је до побољшања својстава испитиваних превлака у односу на мешање магнетном мешалицом.
5. *Електрохемијско таложeње и карактеризација Zn-Co легуре и Zn-Co-CeO<sub>2</sub> композитних превлака, уз мешање раствора ултразвучним купатилом*, у ком је детаљно испитана и објашњена морфологија и хемијски састав превлака легуре и композита, храпавост добијених превлака, кристална структура, корозиона

постојаност, расподела потенцијала на површини превлака, испитивање ефекта самозалечења вештачки нанетог дефекта на површини превлаке. На основу испитивања утицаја густине струје таложења и концентрације честица у раствору на својства превлака показало се да је оптимална густина струје таложења  $2 \text{ A dm}^{-2}$ , концентрација секундарне фазе  $2 \text{ g dm}^{-3}$ , а мешање ултразвуком најподесније, те су у овом поглављу детаљније испитиване композитне превлаке добијене при датим условима. Композитне превлаке показале су се као корозионо постојаније и са супериорнијим својствима у односу на чисту матрицу - Zn-Co легуру. Уградња честица  $\text{CeO}_2$  у Zn-Co легуру доводи до промене морфологије превлаке, из карфиоласте у коралну структуру. Уградња честица  $\text{CeO}_2$  у Zn-Co матрицу доводи до промене преференцијалне оријентације кристалита, која се мења из насумичне у пирамидалну. Резултати спектроскопије електрохемијске импеданције, праћени током времена излагања композитних превлака раствору 3% NaCl, показују да ове превлаке имају ефекат самозалечења, који је знатно израженији код превлака таложених из раствора где је као извор честица коришћен  $\text{CeO}_2$  сол. Ефекат самозалечења Zn-Co- $\text{CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2$  сол) превлака потврђен је и скенирањем потенцијала по површини превлаке, са и без вештачког дефекта на површини. Израчуната ефикасност самозалечења дефекта након 2 часа у 3% NaCl је 73,3%.

6. *Електрохемијско таложење и карактеризација Zn-Co и Zn-Co- $\text{CeO}_2$  превлака добијених уз мешање раствора ултразвучном сондом*, у ком је објашњен утицај снаге ултразвучне сонде на морфологију, хемијски састав, кристалну структуру и на корозиону постојаност Zn-Co и Zn-Co- $\text{CeO}_2$  превлака. Како се мешање ултразвуком показало као боље у односу на магнетну мешалицу за добијање корозионо постојанијих превлака, испитиван је и утицај система ултразвука на својства превлака, односно, поред ултразвучног купатила испитивана је и ултразвучна сонда, уз примену различитих снага ултразвука. Употребом ултразвучне сонде, као извора ултразвука, долази до побољшања морфологије и корозионе постојаности и матрице и композитне превлаке. Ултразвук примењен током таложења превлака доводи до промене текстуре превлаке, при чему се фаворизује пирамидалан раст превлака. Превелика снага ултразвука,  $30 \text{ W cm}^{-2}$ , доводи до погоршања морфологије и корозионе постојаности Zn-Co и Zn-Co- $\text{CeO}_2$  превлака. Таложење композитних превлака густином струје  $2 \text{ A dm}^{-2}$  из раствора са  $\text{CeO}_2$  солом, као извором честица, и уз мешање ултразвуком снаге  $20 \text{ W cm}^{-2}$ , доводи до стварања превлака најбољих својстава и највеће корозионе постојаности.

Након *Резултата и дискусије* је поглавље *Закључак* у ком су системично приказани најважнији закључци које је кандидат издвојио на основу представљених резултата у докторској дисертацији, као и образложење иновативности добијених нанокompозитних материјала.

Потом је дат списак коришћених референци у поглављу *Литература*, које се састоји од навода књига, поглавља књига и научних радова из области релевантне за предмет истраживања дисертације. Коришћена литература је новијег датума.

Дисертација још садржи и биографију кандидата, као и изјаве о ауторству, истоветности штампане и електронске верзије докторског рада, Изјава о коришћењу и Оцену извештаја о провери оригиналности докторске дисертације, потписане од стране ментора.

### 3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

#### 3.1. Савременост и оригиналност

Челик је један од најважнијих конструкционих материјала јер поседује добра механичка и физичка својства (еластичност, лака обрада, чврстоћа, релативно ниска цена) те има широку примену у индустрији. Велики недостатак овог материјала је његова хемијска непостојаност у многим корозионим срединама. Заштита челика од корозије применом металних превлака цинка и легура цинка је одавно позната. Стандардни електрохемијски потенцијал растварања гвожђа је позитивнији од стандардног електрохемијског потенцијала цинка, те цинк у овом галванском спрегу представља жртвујућу аноду и раствара се у присуству корозионог агенса. Овај начин заштите назива се катодна или протекторска заштита метала од корозије. Међутим, век трајања легура цинка без накнадне обраде није дуг, па се врло често примењују додатни слојеви хроматних или фосфатних превлака, чиме се успорава корозија превлаке цинка на челику. Такође, један од успешних начина да се продужи век трајања самих превлака цинка је легирање цинка. Данас се најчешће употребљавају легуре цинка са металима тријаде гвожђа, као што су никал, кобалт и гвожђе, који имају боља својства и дужи век трајања у поређењу са превлаком чистог цинка. Како је након прилично интензивног развоја нових металних материјала кроз технике легирања интересовање у овој области опадало, тако су истраживања интерметалних једињења и композита постајала све интересантнија. Интензиван развој нанотехнологије последњих деценија, као и захтеви индустрије за развојем нових материјала са побољшаним својствима, довело је до стварања композитних материјала са металном основом. Ови иновативни материјали имају готово неограничене могућности примене у инжењерству материјала, јер се њихова својства лако могу прилагодити примени. Композити се састоје од основе и диспергованих влакана или честица. Микроскопска структура композита је другачија од структуре легуре или интерметалних једињења, који представљају смеше на атомском нивоу. Својства композитних материјала са металном основом су одређена комбинацијом градивних компонената као и њихових интерфазних карактеристика. Иако је већ познат велики број начина производње композита, врло често се мора извршити оптимизација одређених параметара процеса да би се добила захтевана својства, те ова област захтева познавање више области науке. Приликом производње композита, било којим од постојећих поступака, најважније је водити рачуна о добром везивању металне матрице и ојачивача. Избор поступка за производњу композитног материјала зависи од механичких и хемијских својстава ојачивача и матрице. Потребно је познавање термодинамичких и кинетичких параметара могућих реакција матрица-ојачивач и радне температуре којој ће композити бити подвргнути. Високе температуре, повишени притисци и веома скупа опрема главни су недостаци прве три наведене категорије техника. Електрохемијско таложење композита се сматра једном од најбољих метода за производњу нанокомпозита због ниске цене и велике брзине таложења. Електрохемијске технике нуде могућност синтетисања великог спектра композита употребом различитих честица у комбинацији са различитим растворима за таложење. Због тога последњих година све више расте интересовање за производњом нанокомпозита баш овом техником. Приликом електрохемијског таложења не долази до хабања алата, нема термичких и механичких напрезања, није потребна додатна обрада и могу се производити сложени облици и конструкције, што би конвенционалним методама било тешко изводљиво. Поред тога, предности ове методе су и финална структура и већа корозиона стабилност овако добијене легуре, лака контрола услова таложења, лако контролисање састава легура, могућност добијања танких превлака легура. На процес електрохемијског таложења композитних превлака утиче велики број параметара, као што су: састав раствора за таложење, температура, рН раствора за таложење, густина струје таложења, мешање, као и површинско наелектрисање честица. Велики проблем код електрохемијског таложења композитних превлака је лоша диспергованост наночестица у електролиту за таложење,

услед велике јонске јачине раствора. Као последица тога, долази до појаве агломерације наночестица, услед чега се оне теже уграђују у превлаку, а често и таложе на дну електрохемијског реактора.

Систем композитних превлака који изучава ова докторска дисертација је иновативан и није присутан у доступној литератури, те добијени резултати представљају добар основ за нову генерацију „паметних“ превлака којима ће се штитити метали од корозије. У овој докторској дисертацији коришћена је стабилна колоидна дисперзија,  $\text{CeO}_2$  сол, као алтернатива широко примењиваним наноправима, који имају велику тенденцију ка агломерацији, и чије спречавање представља један од највећих изазова у таложењу нанокompозитних превлака. Поред синтетизованог сола, тако се паралелно испитује и пореди и комерцијални  $\text{CeO}_2$  нанопрах. Таложење се изводи на собној температури, и испитивана су два различита типа мешања раствора за таложење, магнетно мешање и ултразвучно мешање. Како се ултразвучно мешање показало као јако добар метод за добијање композитних превлака бољих својстава, као и добар метод за побољшање стабилности раствора за таложење, односно за спречавање агломерације честица, испитивана су два различита извора ултразвука: ултразвучно купатило и ултразвучна сонда. Различите снаге примењеног ултразвука су испитиване, а резултати су показали да је оптимална снага ултразвука  $20 \text{ W cm}^{-2}$ . Даљим повећањем снаге примењеног ултразвука долази до нарушавања својстава превлака услед снажног деловања створених кавитационих ефеката у раствору. Испитивани систем композитних превлака,  $\text{Zn-Co-CeO}_2$  нанокompозитне превлаке, показале су ефекат самозалечења од 73,3% у агресивној корозионој средини богатој хлоридима.

На основу детаљног увида у предметну докторску дисертацију и њене резултате, може се закључити да ова истраживања прате светске трендове и уклапају се у савремене стандарде значаја и актуелности испитиване проблематике.

### 3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У оквиру докторске дисертације, цитирано је 184 литературних навода, углавном научних радова, релевантних у испитиваној проблематици и објављених у међународним часописима, а од којих је већина новијег датума. Поред научних радова, кандидаткиња је наводила и књиге и поглавља у књигама, релевантних у тематици коју обрађује ова докторска дисертација. Током израде докторске дисертације, кандидаткиња је извршила опсежан преглед литературе у области датог истраживања, тј. на тему електрохемијског таложења нанокompозитних превлака, метода синтезе и карактеризације. На основу детаљне анализе резултата приказаних у стручној и научној литератури, изложене су полазне хипотезе и основне смернице за истраживања која су извршена у овој докторској дисертацији, а извршени преглед литературе послужио је као основа за планирање експеримената, као и за обраду и дискусију добијених резултата у контексту актуелних светских трендова и релевантних истраживања у последњих неколико година.

### 3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

У овој докторској дисертацији електрохемијски су добијене  $\text{Zn-Co-CeO}_2$  нанокompозитне превлаке из хлоридних раствора. Два извора секундарне фазе су испитивана, комерцијални прах и синтетисани сол церијум(IV)-оксида ( $\text{CeO}_2$ ), као и два начина мешања раствора за таложење, мешање магнетном мешалицом и ултразвуком (ултразвучно купатило и ултразвучна сонда различите снаге). Две различите концентрације секундарне фазе су испитиване и поређене, 2 и  $5 \text{ g dm}^{-3}$ . Физичко-хемијска својства добијених нанокompозитних превлака, али и коришћених извора секундарне фазе, испитана су бројним релевантним методама карактеризације. Облик честица је испитиван трансмисионом електронском микроскопијом (ТЕМ) и скенирајућом електронском микроскопијом (СЕМ). Кристалиничност, чистоћа и фазни састав коришћених извора честица испитивани су методом рендгенске дифракције. Величина и расподела честица, као и стабилност раствора за таложење након додавања честица, испитивана је методом динамичког расипања светлости. Методом фотоелектронске спектроскопије X-



зрака одређен је садржај  $\text{Ce}^{3+}$  јона, као и однос  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  у коришћеним честицама. Оптичка својства су испитивана апсорпционом и рефлектујућом спектроскопијом ултраљубичасте и видљиве спектралне области. Снимањем поларизационих кривих таложења испитиван је утицај присуства секундарне фазе на сам процес таложења Zn-Co легуре. Морфологија превлака је испитивана скенирајућом електронском микроскопијом, хемијски састав енергетском дисперзијом X-зрака, кристална структура, оријентација и величина кристала дифракцијом X-зрака, а корозиона постојаност и ефекат самозалечења различитим електрохемијским методама (спектроскопија електрохемијске импеданције, поларизациона мерења, одређивањем расподеле потенцијала на површини- *Scanning Kelvin Probe*).

### 3.4. Применљивост остварених резултата

На основу увида у до сада објављене резултате истраживања као и резултате приказане у оквиру предметне докторске дисертације, може се закључити да ова истраживања пружају значајан научни допринос у области добијања нанокompatитних превлака са „паметним“ својствима и доприносе проширењу фундаменталних сазнања у оквиру дате проблематике. Добијене и анализиране Zn-Co-CeO<sub>2</sub> нанокompatитне превлаке имају висок потенцијал за примену у заштити челика од корозије у агресивној хлоридној средини, док је праћење ефекта самозалечења превлаке различитим електрохемијским методама допринело бољем разумевању и потврди механизма самозалечења створеног дефекта. Верификација резултата добијених у оквиру ове докторске дисертације остварена је објављивањем радова у водећим међународним часописима и саопштењима на међународним конференцијама у области предметне проблематике.

### 3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

На основу досадашњег рада на истраживачким пројектима, националног и међународног значаја, и остварених резултата током докторских студија, Марија Риђошић, мастер хемијског инжењерства, показала је мотивацију и способност за бављење научноистраживачким радом, укључујући претраживање и критичку анализу литературе, осмишљавање, припрему и реализацију експеримената, коришћење различите опреме и техника карактеризације, као и за самосталну анализу и обраду експерименталних података и резултата. До сада је објавила шест радова у међународним часописима (категије M21-M23), четири рада у националним часописима међународног значаја (M24) и 5 радова у истакнутим националним часописима (M53). Саопштила је 14 радова на међународним конференцијама који су штампани у целини и 25 радова на међународним конференцијама штампаних у изводу. Из области докторске дисертације проистекла су четири научна рада (2 рада категорије M21, 1 рад категорије M22 и 1 рад категорије M23), као и седам саопштења категорије M34. Комисија је мишљења да кандидат поседује квалитете неопходне за самосталан научно-истраживачки рад.

## **4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС**

### 4.1. Приказ остварених научних доприноса

Резултати добијени у оквиру истраживања у докторској дисертацији кандидата Марије Риђошић дају значајан допринос разумевању добијања и примене нанокompatитних превлака на бази Zn-Co, као нових материјала за примену у заштити метала од корозије. Најзначајнији научни доприноси, проистекли као резултат докторске дисертације обухватају:

- добијање Zn-Co-CeO<sub>2</sub> нанокompatитних превлака електрохемијским поступком;
- оптимизација густине струје таложења у циљу добијања превлаке жељених својстава;
- испитивање утицаја извора и концентрације церијум(IV)-оксида као секундарне фазе у раствору (прах и сол) за таложење, на уградњу честица и својства коначног производа;

- испитивање утицаја различитог типа мешања раствора за таложeње на уградњу честица, њихову расподелу у превлаци и својства добијеног материјала;
- одређивање корозионе постојаности добијеног материјала у различитим корозионим срединама, са освртом на ефекат самозалечења присутних честица церијум(IV)-оксида у превлаци.

#### 4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације су осмишљена на основу дефинисаних циљева и детаљне анализе литературе из области синтезе и карактеризације нанокompозитних превлака за антикорозиону примену. Први пут је изведено електрохемијско таложeње Zn-Co-CeO<sub>2</sub> нанокompозитних превлака са ефектом самозалечења. За добијање композитних превлака коришћени су синтетизовани сол са честицама уске расподеле величина и комерцијални прах у концентрацијама од 2 и 5 g dm<sup>-3</sup>. Поред оптимизације концентрације секундарне фазе, извршена је оптимизација густине струје таложeња, где је показано да се корозионо најпостојаније превлаке добијају при таложeњу густином струје 2 A dm<sup>-2</sup>, из раствора који садржи 2 g dm<sup>-3</sup> синтетизованог CeO<sub>2</sub> сола. Ефекат самозалечења превлака је испитиван савременом методом одређивања расподеле потенцијала на површини, али и познатим електрохемијским методама испитивања. Добијени резултати представљају помак ка даљем развоју и потенцијалној примени нових нанокompозитних превлака са паметним својствима, на бази Zn-Co матрице и са наночестицама CeO<sub>2</sub> као секундарном фазом, али и за проширење примене електрохемијских метода на добијање и карактеризацију нових композитних система.

#### 4.3. Верификација научних доприноса

Рад у врхунском међународном часопису (M21):

1. **Ridošić, M.**, Salicio-Paz, A., García-Lecina, E., Zabinski, P., Živković, Lj.S., Bajat, J.B.: The effect of the ultrasound agitation and source of ceria particles on the morphology and structure of the Zn-Co-CeO<sub>2</sub> composite coatings, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 13, pp. 1336-1349, 2021, (**IF: 5,039**) (ISSN 2238-7854).
2. **Ridošić, M.**, Nikolić, N.D., Salicio-Paz, A., García-Lecina, E., Živković, Lj., Bajat, J.: Zn-Co-CeO<sub>2</sub> vs. Zn-Co Coatings: Effect of CeO<sub>2</sub> Sol in the Enhancement of the Corrosion Performance of Electrodeposited Composite Coatings, *Metals*, vol.11, no.5, p.704, 2021 (**IF:2,351**) (ISSN: 2075-4701).

Рад у истакнутом међународном часопису (M22):

1. **Ridošić, M.**, Bučko, M., Salicio-Paz, A., García-Lecina, E., Živković, Lj., Bajat, J.: Ceria Particles as Efficient Dopant in the Electrodeposition of Zn-Co-CeO<sub>2</sub> Composite Coatings with Enhanced Corrosion Resistance: The Effect of Current Density and Particle Concentration, *Molecules*, vol.26, no.15, p.4578, 2021, (**IF: 4,411**) (ISSN: 1420-3049).

Рад у међународном часопису (M23):

1. **Ridošić, M.**, García-Lecina, E., Salicio-Paz, A., Bajat, J.: The advantage of ultrasound during electrodeposition on morphology and corrosion stability of Zn-Co alloy coatings, *Transactions of the IMF*, vol.98, no.3, pp. 114-120, 2020, (**IF: 1,244**) (ISSN: 0020-2967).

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34):

1. **Ridošić, M.**, García-Lecina, E., Salicio-Paz, A., Živković, Lj.S., Bajat, J.B., Tomić, M.: Electrodeposition and corrosion evaluation of Zn-Co-CeO<sub>2</sub> nanocomposite, *Proceedings of the XX YuCorr, – Meeting Point of the Science and Practice in the Fields of Corrosion, Materials and Environmental Protection*, Tara, Serbia, 2018, p. 93.

2. **Ridošić, M.**, García-Lecina, E., Salicio-Paz, A, Živković, Lj.S., Bajat, J.B., The study of Zn-Co-CeO<sub>2</sub> coating electrodeposition, *Proceedings of the 13th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures*, Bristol, UK, 2018, p.23.
3. **Ridošić, M.**, García-Lecina, E., Salicio-Paz, A, Živković, Lj.S., Bajat, J.B., Corrosion behavior of electrodeposited Zn-Co-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings: mechanical versus ultrasound agitation, *Proceedings of the 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Bologna, Italy, 2018, S11-003 (ise182232).
4. **Ridošić, M.**, García-Lecina, E., Salicio-Paz, A., Živković, Lj.S., Bajat, J.B., Influence of ultrasound on morphology and anticorrosive properties of electrodeposited Zn-Co-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings, *Proceedings of the 17th Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering*, Belgrade, Serbia, 2018, pp.61-62.
5. **Ridošić, M.**, García-Lecina, E., Salicio-Paz, A, Živković, Lj.S., Bajat, J.B, Electrodeposition and characterization of Zn-Co-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings: the effect of ultrasound, *Proceedings of the 4th e-MINDs COST Workshop*, Milan, Italy, 2019
6. **Ridošić, M.**, García-Lecina, E., Salicio-Paz, A, Živković, Lj.S., Bajat, J.B, Influence of the ultrasound on the properties of electrodeposited Zn-Co alloys, *Proceedings of the 7th RSE-SEE Satellite student symposium on electrochemistry*, Split, Croatia, 2019, p.177.
7. **Ridošić, M.**, Salicio-Paz, A., García-Lecina, E., Živković, Lj.S., Bajat, J.B., CeO<sub>2</sub> sol as Efficient Dopant in Electrodeposition of Zn-Co-CeO<sub>2</sub> Alloy Coating with Self-healing Property, *Proceedings of the 72nd Annual ISE Meeting*, Jeju, Korea, 2021.

## 5. ПРОВЕРА ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Услед тренутне немогућности обављања поступка провере оригиналности докторских дисертација због проблема набавке софтвера, оригиналност докторске дисертације Марије Риђошић није проверена употребом програма iThenticate на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр. 204/22.06.2018.) Докторска дисертација је послата на проверу оригиналности и извештај о провери ће бити накнадно дат, у складу са дописом из Ректората Универзитета у Београду (допис од 27.09.2021. године, евиденциони број: 612-3844/1-21).

## 6. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

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. На основу раније изнете детаљне анализе остварених резултата докторске дисертације под називом „Електрохемијско таложење и карактеризација Zn-Co-SeO<sub>2</sub> нанокompозита”, кандидата Марије Риђошић, Комисија сматра да ова докторска дисертација представља значајан и оригиналан научни допринос наведеној научној области. Предмет и циљеви истраживања су јасно наведени и остварени, а истраживања прате актуелне трендове и доприносе новим сазнањима у оквиру дате проблематике. Верификација научног доприноса ове докторске дисертација су објављени радови у релевантним часописима међународног значаја и саопштењима на међународним конференцијама. На основу изложеног, Комисија сматра да ова докторска дисертација у потпуности испуњава све захтеване критеријуме и да је кандидат показао научно-истраживачку способност у свим фазама израде ове дисертације.

Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета да усвоји овај Реферат и да га, заједно са докторском дисертацијом под називом „Електрохемијско таложење и карактеризација Zn-Co-SeO<sub>2</sub> нанокompозита”, кандидата Марије Риђошић, прихвати, изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

У Београду, 19.11.2021. године

### ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

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

.....  
Др Милица Гвозденовић, редовни професор,  
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....  
Др Љиљана Живковић, научни саветник,  
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке  
„Винча“